

UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO SUL
INSTITUTO DE QUÍMICA

BILLY NUNES CARDOSO

**ESTUDO E DESENVOLVIMENTO DE REVESTIMENTO PROTETOR PARA LIGAS UTILIZADAS
NA INDÚSTRIA AERONÁUTICA**

Porto Alegre
2021

UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO SUL
INSTITUTO DE QUÍMICA

BILLY NUNES CARDOSO

**ESTUDO E DESENVOLVIMENTO DE REVESTIMENTO PROTETOR PARA LIGAS UTILIZADAS
NA INDÚSTRIA AERONÁUTICA**

Relatório apresentado junto à atividade de ensino “Projeto Tecnológico - QUI” do Curso de Química Industrial, como requisito parcial para a obtenção do grau de Bacharel em Química Industrial.

Prof^a Dra. Tania Maria Haas Costa
Orientadora

Prof. Dr. Tiago Falcade
Co-orientador

Porto Alegre
2021

AGRADECIMENTOS

Primeiramente, agradeço a meus pais, Zenilda e Benedito, pelos anos de dedicação à minha educação e por confiarem em mim ao me deixarem vir para o Rio Grande do Sul. Agradeço ao meu irmão, apesar da maioria das vezes nos desentendemos, por me ajudar quando eu preciso de uma força. Amo vocês, apesar dos 1529 km e não falar sempre.

À minha orientadora, Prof^ª. Dra. Tania Maria Haas Costa, pela ajuda prestada durante a graduação, durante o estágio, pela parceria que criamos, pelas conversas e pelos puxões de orelha autorizados pelos meus pais. Há vários anos a sra. acreditou no meu potencial e me mostrou os caminhos a percorrer no curso.

Ao Prof. Dr. Tiago Falcade por me inspirar e motivar, mesmo que inconscientemente, na metade e no final da graduação; toda a sua paixão pela química e dedicação em seu trabalho me mostraram que existem boas pessoas, bons profissionais, e existem pessoas que são ambos. E o sr. é uma dessas pessoas. Espero que possamos trabalhar mais no futuro!

Agradeço aos meus amigos conquistados durante minha trajetória no Rio Grande do Sul; na UFRGS; nos laboratórios de sólidos e superfícies; eletroquímica e corrosão; análises regulatórias; análises de produto e análises de tabaco. A energia transmitida por todos vocês é incrível, obrigado pelo apoio e pelas risadas. À Cherida Galdino e Elisa Mello pelo apoio psicológico e psiquiátrico durante a graduação.

Às minhas amigadas conquistadas em casa, Daniela Carvalho, Eduardo Brock, Marcela Lessa, Natália Vogt Kich, Luana Vohlbrecht e Monique Deon, que me deram tantos conselhos nos âmbitos pessoais, estudantis e profissionais, e me apoiaram em toda a jornada. Agradeço também à Juliana Blume, Guilherme Goeßling e Vitor Morais que, apesar de não termos morado juntos, estiveram sempre perto. Obrigado por todas as risadas, conselhos, lágrimas, abraços e, principalmente, pela parceria de uma vida que descobri com cada um de vocês. Amo vocês demais.

Por fim, agradeço ao meu namorado, Bruno Krüger, por todo o apoio, companheirismo, força e paciência nessa jornada. Agradeço também à Laís Krüger, Miguel Krüger e Lenira Rosa pela compreensão e auxílio. Vocês são ótimos!

RESUMO

As ligas de alumínio são utilizadas na aeronáutica devido às suas características mecânicas e físico-químicas, no entanto, devido a presença dos diferentes elementos de liga com propriedades eletroquímicas diferentes, especialmente a liga AA2024-T3, sofrem processo de corrosão localizada. Uma proposta para a proteção são os silsesquioxanos iônicos que possuem a propriedade de ligar-se a matrizes de alumínio e seu óxido e formar filmes. A adição de nanopartículas de óxidos de semicondutores como a titânia e sílica, proporciona a fotoreatividade e efeito antibacteriano. De forma a organizar as etapas e possibilitar a melhoria contínua do trabalho, foi utilizada a abordagem do ciclo PDCA em todas as suas etapas: planejamento, desenvolvimento, checagem e ação. Dessa forma, o objetivo central deste trabalho é planejar e desenvolver um revestimento à base de titânia e sílica dispersa em um silsesquioxano iônico hidrofóbico para a liga de alumínio AA2024-T3, checar através de diferentes técnicas analíticas e agir de modo a garantir a melhoria contínua do processo. Foram obtidas nanopartículas de titânia/sílica na forma cristalina anatásio sem necessidade de calcinação, que podem ser elevadas à temperaturas mais altas sem haver transição de fase para rutilo; assim como foi obtida uma dispersão de silsesquioxano iônico hidrofóbico capaz de formar filmes. Foram preparadas placas de liga de alumínio AA2024-T3 com poucas irregularidades.

Palavras-chave: AA2024-T3. Anatásio. Silsesquioxano Iônico. Revestimentos Protetores Hidrofóbicos. Ciclo PDCA.

ABSTRACT

Aluminum alloys are used in aeronautics due to their mechanical and physical-chemical characteristics, however, due to the presence of different alloy elements with different electrochemical properties, especially the AA2024-T3 alloy, they undergo a localized corrosion process. A proposal for protection is ionic silsesquioxanes, which have the property of binding aluminum matrices and their oxide and forming films. The addition of semiconductor oxide nanoparticles such as titania and silica, provides photoreactivity and antibacterial effect. In order to organize the stages and enable continuous improvement of the work, the PDCA cycle approach was used in all its stages. Thus, the main objective of this work is to plan and develop a coating based on titania and silica dispersed in a hydrophobic ionic silsesquioxane for the aluminum alloy AA2024-T3, to check through different analytical techniques and to act in order to guarantee continuous improvement. of the process. Titanium / silica nanoparticles were obtained in anatase crystalline form without the need for calcination, which can be elevated to higher temperatures without transition from phase to rutile; as well as a hydrophobic ionic silsesquioxane dispersion capable of forming films was obtained. AA2024-T3 aluminum alloy plates were prepared with few irregularities.

Keywords: AA2024-T3. Anatase. Ionic Silsesquioxane. Hydrophobic Protective Coatings.

PDCA cycle.

"Para ser grande, sê inteiro:
nada teu exagera ou exclui.
Põe quanto és
No mínimo que fazes.
Assim em cada lago a lua toda
Brilha, porque alta vive."

(Ricardo Reis, Heterônimo de Fernando Pessoa)

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 - PDCA para melhoramento contínuo	14
Figura 2 - Diferentes tipos de corrosão	17
Figura 3 - Mecanismo de Corrosão Localizada em Liga de Alumínio	18
Figura 4 - Imagens de Microscopia Eletrônica Transmissão das amostras S0, S3, S5 e S10 antes (a, b, c, d) e após (e, f, g, h) tratamento térmico à 500 °C, organizadas em ordem crescente ao teor de sílica.	25
Figura 5 - Imagens de Microscopia Eletrônica Varredura das amostras S0 (a); S3(b); S5 (c) e S10 (d).	26
Figura 6 - Isotermas de adsorção e dessorção de nitrogênio para as amostras S0, S3, S5 e S10 com diferentes teores de sílica: antes (a) e após tratamento térmico à 500 °C (b).	27
Figura 7 - Distribuição de tamanho de poros para as amostras S0, S3, S5 e S10 com diferentes teores de sílica: antes (a) e após tratamento térmico à 500 °C (b).	27
Figura 8 - Difractogramas das amostras S0, S3, S5 e S10 antes (a) e após (b) tratamento térmico à 500°C versus os picos de anatásio (JCPDS# 84-1286) brookita (JCPDS#19-1360) e rutilo (JCPDS# 76-0649).	29
Figura 9 - Espectro Raman para as amostras com diferentes teores de sílica antes (a) e após (b) o tratamento a 500 °C.	31
Figura 10 - Imagens de Ângulo de contato das amostras sobre vidro.	32
Figura 11 - Imagens obtidas via perfilometria óptica com resolução nanométrica de uma amostra de vidro revestida com silsesquioxano iônico hidrofóbico (a) e uma das placas de liga de alumínio AA2024-T3 polida(b).	33
Figura 12 - Esquema para realização de testes eletroquímicos, sendo o fundo aberto da cela (Figura 11a); a cela completa, com seus respectivos eletrodos: de referência (fio cinza), contra-eletrodo (fio preto) e eletrodo de trabalho (fio vermelho) (Figura 11b); a placa da liga de alumínio AA2024-T3 desanexada da cela (Figura 11c); e o fundo da cela rotacionado, mostrando a área exposta à solução de cloreto de sódio 0,1 mol.L-1 (Figura 11d).	34
Figura 13 - Sistema real, esquematizado na Figura 11, montado em laboratório.	34
Figura 14 - Presença de pites na liga de alumínio AA2024-T3.	35
Figura 15 - Resíduo sólido (à esquerda) e sistema de filtragem a vácuo da água resultante das ligas lixadas (à direita).	37
Figura A1 - Placa cortada da liga de alumínio AA2024-T3 antes (a) e após (b) o preparo (lixar e polir).	47
Figura A2 - A esquerda, a placa cortada da liga de alumínio AA2024-T3 em um suporte; ao centro as lixas d'água de diferentes granulometrias em bandeja; e à direita o equipamento politrix utilizado para polir as placas.	47
Figura A3 - Sistema de dip-coating utilizado para revestir as ligas.	48
Figura A.4 - Exemplo do mapeamento dos elementos oxigênio, silício e titânio, realizado para as imagens obtidas via microscopia eletrônica de varredura, para as amostras de titânia e sílica.	48
Figura A.5 - Difractograma de Raios X da amostra S0 ao término da síntese e após tratamento térmico à 300 °C, 400°C, 500°C, 600°C, 700°C, 800°C, 900°C e 1000°C, organizadas da margem inferior à margem superior, em ordem crescente de temperatura. .	49

Figura A.6 - Difratoograma de Raios X da amostra S3 ao término da síntese e após tratamento térmico à 300 °C, 400°C, 500°C, 600°C, 700°C, 800°C, 900°C e 1000°C, organizadas da margem inferior à margem superior, em ordem crescente de temperatura. 49

Figura A.7 - Difratoograma de Raios X da amostra S5 ao término da síntese e após tratamento térmico à 300 °C, 400°C, 500°C, 600°C, 700°C, 800°C, 900°C e 1000°C, organizadas da margem inferior à margem superior, em ordem crescente de temperatura 50

Figura A.8 - Difratoograma de Raios X da amostra S10 ao término da síntese e após tratamento térmico à 300 °C, 400°C, 500°C, 600°C, 700°C, 800°C, 900°C e 1000°C, organizadas da margem inferior à margem superior, em ordem crescente de temperatura 50

Figura A.9 - Espectros Raman das amostras antes e após calcinação. 51

LISTA DE TABELAS

- Tabela 1 - Dados obtidos de tamanho médio de diâmetro de poros, área superficial específica, volume de poros e tamanho de cristalito para as amostras antes (S0, S3, S5 e S10) e após tratamento térmico à 500 °C (S0C, S3C, S5C e S10C). 28
- Tabela 2 - Tamanho dos cristalitos de anatásio, calculados a partir dos difratogramas de Raios X30
- Tabela 3 - Ângulo de contato calculado a partir das imagens obtidas do substrato recoberto por silsesquioxano iônico hidrofóbico com e sem nanopartículas de anatásio. 32
- Tabela 4 - Valor dos reagentes necessário para confecção do revestimento 36
- Tabela A.1 - Porcentagem molar de Titânio e Silício dos materiais S0, S3, S5 e S10 obtidas via EDS. 47

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

ABNT	Associação Brasileira de Normas Técnicas
CPTMS	3-Cloropropiltrimetoxissilano
CGTRQ	Centro de Gestão e Tratamento de Resíduos Químicos
CONAMA	Conselho Nacional do Meio Ambiente
DRX	Difração de Raios X
EDS	Espectroscopia de Raios X por Dispersão em Energia
PDCA	Planejamento, Desenvolvimento, Checagem e Ação.
TEOS	Tetraetil Ortossilicato
TIPOT	Tetraisopropóxido de titânio
TQC	Controle da Qualidade Total (Do inglês, <i>Total Quality Control</i>)
TEOS	Tetraetil Ortossilicato
UFRGS	Universidade Federal do Rio Grande do Sul

SUMÁRIO

1 INTRODUÇÃO	12
2 OBJETIVOS	13
2.1 OBJETIVO GERAL	13
2.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS	13
3 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	14
3.1 CICLO PDCA	14
3.2 CORROSÃO	15
3.2.1 Conceitos	15
3.2.2 Tipos de Corrosão	15
3.2.3 Corrosão Localizada	17
4 MATERIAIS E MÉTODOS	20
4.1 METODOLOGIA PARA PLANEJAMENTO E EXECUÇÃO	20
4.2 MATERIAIS	21
4.3 METODOLOGIA DE SÍNTESE DOS MATERIAIS	21
4.3.1 Síntese das Nanopartículas de titânia/sílica	21
4.3.2 Tratamento Térmico	22
4.3.3 Síntese do Silsesquioxano Iônico Hidrofóbico	22
4.3.4 Preparo e Revestimento da Liga	23
4.4 CARACTERIZAÇÃO DOS MATERIAIS	23
5 RESULTADOS E DISCUSSÃO	25
5.1 CARACTERIZAÇÃO DOS MATERIAIS	25
5.1.1 Análises Morfológica e Textural	25
5.1.2 Análise Estrutural	28
5.1.3 Análise das Ligas	31
5.2 ANÁLISE DE CUSTO	35
5.3 IMPACTO AMBIENTAL	37
5.4 PRÓXIMOS PASSOS	38
6 CONCLUSÃO	39
REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	40
APÊNDICE A	47

1 INTRODUÇÃO

Desde antes da invenção dos aviões, os seres humanos possuem o desejo de voar, no entanto, nem todos os materiais possuem utilização adequada para a indústria aeronáutica. Ao observar o ambiente diverso ao qual são submetidas as aeronaves, como diferença de altura, pressão, umidade, temperatura e gases, por exemplo, naturalmente existe uma grande exigência para os materiais adaptáveis a estas condições.

Devido às boas propriedades mecânicas e baixa densidade, as ligas de alumínio são largamente empregadas na indústria aeronáutica, em especial a liga de alumínio AA2024-T3. No entanto, a utilização dos diferentes elementos de liga pode acarretar na presença de fases intermetálicas precipitadas as quais possuem diferentes potenciais-padrão de redução e, conseqüentemente, podem causar corrosão localizada da liga na presença de íons agressivos, como os originados por halogênios.

A utilização de métodos de proteção da liga se faz necessária, podendo-se utilizar diferentes tipos de revestimentos, como os poliméricos, tintas, resinas ou, ainda, revestimentos organo-inorgânicos, os quais apresentam-se como promissores para aumentar a resistência à corrosão da liga, considerando a minimização do contato com o meio agressivo.

Nesse contexto, podem ser utilizados silsesquioxanos iônicos, os quais possuem a propriedade de se ligar a diferentes matrizes, como metais e materiais cerâmicos, formando filmes com boa adesão. Esses silsesquioxanos apresentam a propriedade de troca iônica onde íons cloreto podem ser trocados por íons carboxilatos de cadeia longa, possibilitando a obtenção de um material hidrofóbico. Adicionalmente, podem ser dispersas partículas de óxidos de metais semicondutores, como o dióxido de titânio, ou outros óxidos, modificando as propriedades e possibilitando a utilização em diferentes aplicações, como revestimentos autolimpantes e inibidores de corrosão onde apresentam resultados promissores.

No que tange a organização e qualidade do trabalho, foi utilizada uma das ferramentas da garantia da qualidade chamada Ciclo PDCA, o qual é composto por quatro etapas, sendo elas: planejamento, desenvolvimento, checagem e ação. Para o planejamento, foi realizada uma revisão bibliográfica no que tange ao desenvolvimento de nanopartículas de titânio e de silsesquioxanos iônicos; o desenvolvimento abrange a execução das sínteses propriamente ditas; enquanto a checagem é realizada através de diversas técnicas analíticas sobre as características do material e, a partir da análise dos resultados, podem ser propostas ações para melhorar a performance dos materiais obtidos. O presente projeto apresenta-se como um híbrido entre o desenvolvimento experimental de materiais e o planejamento de execução para os próximos passos, através de uma revisão bibliográfica sobre revestimentos protetores aplicados à proteção contra a corrosão.

2 OBJETIVOS

2.1 OBJETIVO GERAL

O objetivo deste trabalho é utilizar o ciclo PDCA para estudar e desenvolver um revestimento protetor para uma liga com potencial aplicação na indústria aeronáutica. Através dos resultados obtidos, deseja-se estudar o impacto financeiro, tecnológico e ambiental com a aplicação desta abordagem.

2.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS

Com a finalidade de cumprir o objetivo geral foram estabelecidos os seguintes objetivos específicos:

- I. Planejar: Realizar uma revisão bibliográfica do estado da arte acerca do desenvolvimento de revestimentos protetores hidrofóbicos para ligas de alumínio AA2024-T3; realizar uma revisão bibliográfica sobre o desenvolvimento de nanopartículas de titânio e de silsesquioxanos iônicos envolvendo a execução das sínteses propriamente ditas;
- II. Desenvolver: Realizar ensaios preliminares usando uma dispersão de nanopartículas de anatásio em um silsesquioxano iônico com o grupo 1,4 diazobicyclo[2,2,2]octano, com contra-íon um hidrocarboneto de cadeia longa; e aplicar o revestimento na liga de alumínio AA2024-T3;
- III. Checar: Caracterizar os materiais obtidos e os revestimentos através de diferentes técnicas analíticas;
- IV. Agir: Comparar os resultados obtidos com os apresentados na literatura; buscar soluções para os problemas encontrados; otimizar o desempenho dos revestimentos

3 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

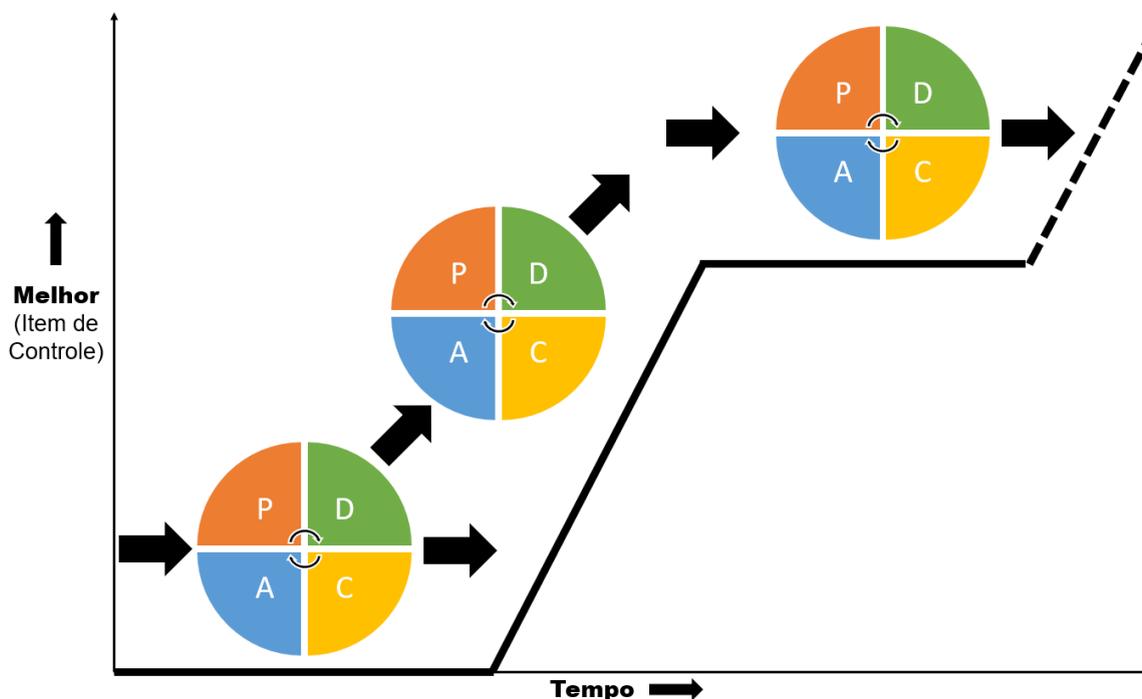
3.1 CICLO PDCA

Com a finalidade de manter negócios duradouros e competitivos, empresas adotam o controle da qualidade total. De acordo com Falconi, “TQC é o controle exercido por todas as pessoas para a satisfação das necessidades de todas as pessoas”. Ainda, “O verdadeiro sucesso comercial dos japoneses nos últimos 15 anos é fruto do gerenciamento metódico e praticado por todos na empresa: o controle de processo pelo ciclo PDCA” (Falconi, 2014, p. 58).

O ciclo PDCA é um processo contínuo que possui quatro etapas: planejamento (P), desenvolvimento (D), checagem (C) e ação (A). Primeiramente, deve-se planejar e definir os métodos, parâmetros e procedimentos a serem utilizados; com posterior desenvolvimento das ações definidas; checagem através dos parâmetros definidos; e ações corretivas para melhoria do processo; obtendo-se um processo sob controle.

A Figura 1 exemplifica a utilização do ciclo PDCA de maneira contínua:

Figura 1 - PDCA para melhoramento contínuo



Fonte: Adaptado de Falconi, 2014, p. 65

Apesar de ser pensado para empresas, o ciclo PDCA pode ser aplicado a diferentes processos e, conforme representado acima pelo método de solução de problemas, deve ser utilizado de maneira contínua para que se tenha uma melhoria contínua nos processos. Esse trabalho foi

construído utilizando essa abordagem, no intuito de se criar uma referência que possa ser utilizada como estrutura de futuros trabalhos experimentais e, para isso, procura-se obter um estado da arte que auxilie na definição de estratégias e no planejamento experimental na área de materiais, para otimizar o desenvolvimento das nanopartículas, no desenvolvimento das nanopartículas e no desempenho dos filmes no que se refere à proteção contra corrosão. Sendo assim, deve-se iniciar o processo através de um planejamento, o qual foi realizado através de revisão bibliográfica acerca dos processos corrosivos e dos processos usados para proteção.

3.2 CORROSÃO

3.2.1 Conceitos

Todos os materiais, em maior ou menor proporção, estão sujeitos a reagir com outras substâncias. Ainda, quando essa reação ocorre de maneira espontânea “transformando os materiais metálicos de modo que a durabilidade e desempenho dos mesmos deixam de satisfazer os fins a que se destinam” (Gentil, 1996, p.1), designa-se o nome de corrosão.

Esse processo é espontâneo pois, quando são feitas considerações energéticas do sistema, percebe-se que os metais transformam-se em outros compostos de menor energia, assim como há um aumento da entropia dos sistemas. Gentil (1996, p. 2) ainda destaca sobre diversas situações que podem decorrer de um processo corrosivo:

- Paralisações acidentais;
- Perda de produto;
- Perda de eficiência;
- Contaminação de produtos;
- Superdimensionamento de projetos;
- Questões de segurança;
- Interrupções de comunicação;

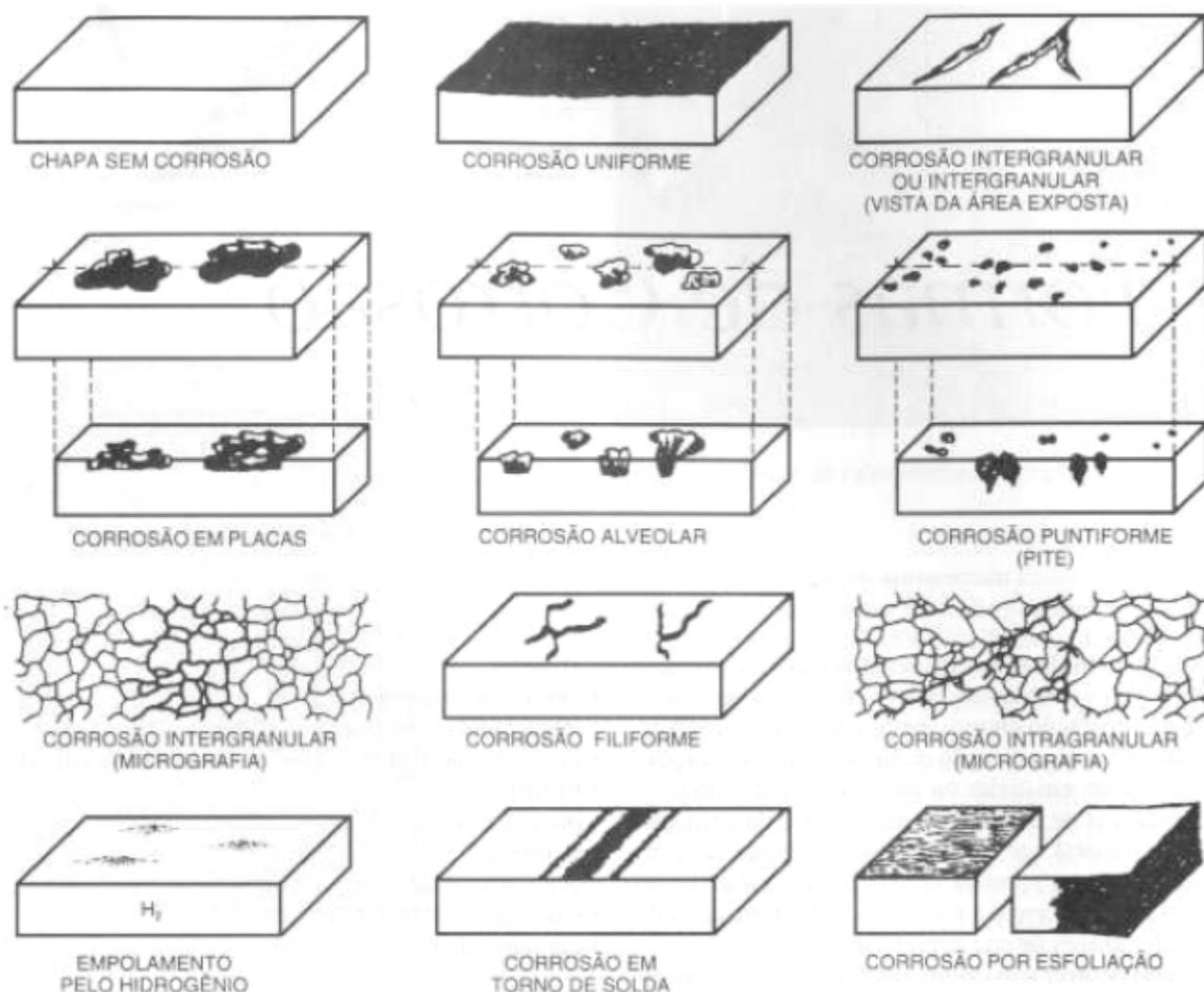
3.2.2 Tipos de Corrosão

A corrosão ocorre sob reações de oxidação-redução, ou seja, envolvem o fornecimento ou consumo de elétrons. Para os materiais, Gentil (1996, p. 39) apresenta as diferentes formas de corrosão as quais podem ser classificadas:

- De acordo com a morfologia, por exemplo: generalizada, alveolares, placa, pite, inter ou intragranular, filiforme, por esfoliação;
- De acordo com os mecanismos, por exemplo: aeração diferencial, eletrolítico, correntes de fuga, galvânico, mecânico;
- De acordo com fatores mecânicos, sendo eles: tensão, fadiga, atrito ou erosão;
- De acordo com o meio, por exemplo: atmosférica, solo, indução por microorganismos, marítima;
- De acordo com a localização do ataque, por exemplo: localizada, generalizada, inter ou transgranular.

A corrosão generalizada é assim chamada pois ocorre em toda a superfície do material, enquanto a corrosão por placas se processa em algumas regiões específicas. A corrosão por pites produz escavações com profundidade maior que o diâmetro, ao passo que a corrosão alveolar produz vales com diâmetro maior que a profundidade. A Figura 2 apresenta os diferentes tipos de corrosão:

Figura 2 - Diferentes tipos de corrosão



Fonte: Gentil, 1996, p. 40

Para a indústria aeronáutica, a manutenção das ligas possui alta relevância pois, ao avaliarmos os riscos decorrentes do processo corrosivo, estes incluem queda de aeronaves, com conseqüente acidentes e perda de vidas (Aviat, 1988, p. 29). Por utilizar largamente ligas de alumínio, o principal tipo de corrosão que afeta o setor aeronáutico é a localizada.

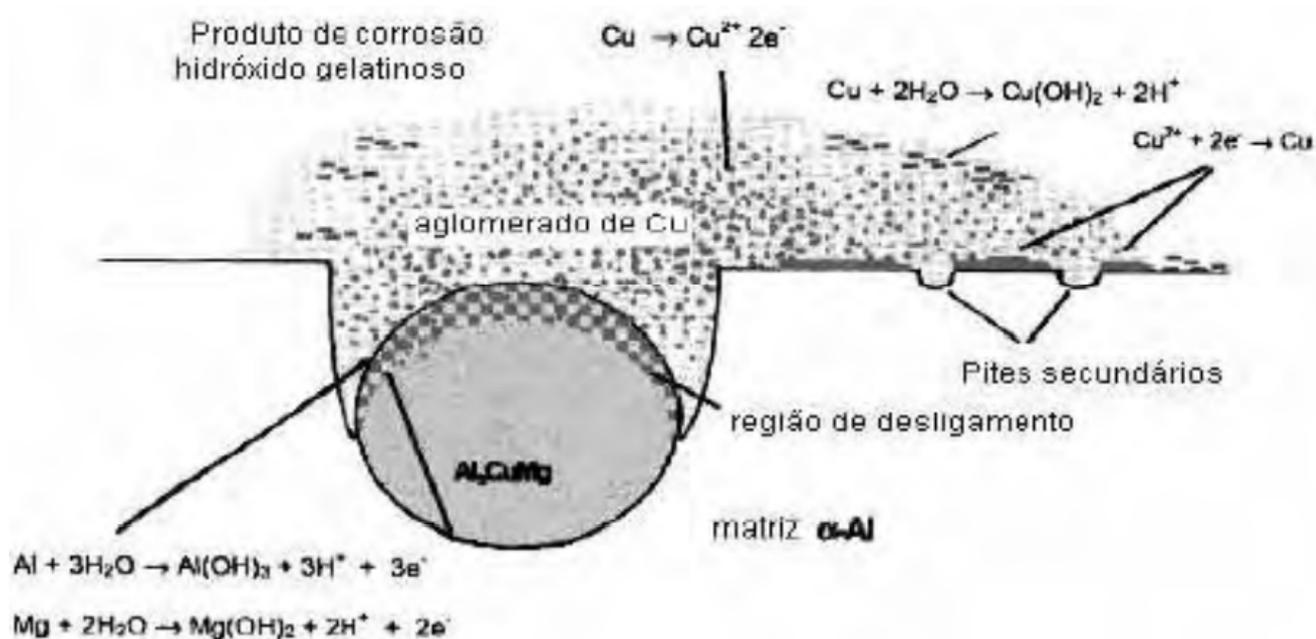
3.2.3 Corrosão Localizada

Ao analisar ligas metálicas que possuem, em sua composição, pelo menos dois metais com diferentes potenciais, há a possibilidade de transferência de elétrons e, “em conseqüência de suas composições, as atividades eletroquímicas exibidas pelos mesmos são diferentes da matriz, o que

dá origem a células galvânicas de ação local, provocando grande suscetibilidade à corrosão localizada” (Queiroz, 2008, p. 35).

No que tange a utilização de diferentes elementos de liga, a formação de fases precipitadas é seguida pela corrosão da fase anódica, que se torna consideravelmente mais acentuada do que quando não há elementos de liga presentes. Apesar disso, há uma melhora significativa das propriedades mecânicas da liga. Quanto ao mecanismo, devido ao fato de o alumínio estar protegido por uma fina camada de Al_2O_3 , íons agressivos, em particular os oriundos dos halogênios, instabilizam localmente o filme passivo de alumínio e de boa parte de suas ligas, criando defeitos onde o metal nu está exposto. Este, por sua vez, se torna anódico em relação ao filme passivo e um processo de nucleação de pites se instaura. O mecanismo está apresentado na Figura 3.

Figura 3 - Mecanismo de Corrosão Localizada em Liga de Alumínio



Fonte: Codaro, 2006, p. 20

Devido a presença de íons cloreto no ar (Blanchard, 1984, p. 118-125), há a necessidade de realizar a proteção da liga de alumínio, podendo-se aplicar revestimentos protetores como, por exemplo, resina epoxídica (Abreu, 2016, p. 49), reforço por cerâmico (Gloria et. al, 2019, p. 7). Uma alternativa eficaz pode ser a preparação de filmes de silsesquioxanos iônicos hidrofóbicos. Esses filmes já foram utilizados como revestimentos sobre vidros mostrando boa aderência (Osório et. al, 2016, p. 9-15) e possuem a possibilidade de deposição em ligas metálicas pois

apresentam afinidade pelo alumínio e seu óxido (Caldas, 2014, p. 282-289). Estudos apresentam, ainda, a possibilidade de incorporação de nanopartículas de titânia à organosilanos (Watté et. al., 2016, p. 29759-29769; Watté et. al, 2018, p. 1-9), o que permite a criação de revestimentos antibacterianos e que degradam a matéria orgânica (Roach, Shirtcliffe, 2013, p. 1-32).

4 MATERIAIS E MÉTODOS

4.1 METODOLOGIA PARA PLANEJAMENTO E EXECUÇÃO

O presente trabalho utilizou as premissas definidas por Falconi em “Controle da Qualidade Total no estilo Japonês” para realização das atividades, as quais foram divididas conforme abaixo:

1- Planejamento:

- a. Revisão bibliográfica acerca das possibilidades de proteção de ligas de alumínio (item 3.2);
- b. Escolha do material e métodos de obtenção para posterior recobrimento das ligas (item 3.2);

2- Desenvolvimento:

- a. Síntese dos materiais escolhidos através dos métodos adequados (item 4);

3- Checagem:

- a. Caracterização dos materiais sintetizados (itens 5.1 e 5.2);

4- Ação:

- a. Análise dos dados obtidos das caracterizações (itens 5.1);

5- Planejamento:

- a. Revisão bibliográfica no que tange às aplicações utilizadas do material obtido (item 5.2);
- b. Escolha dos métodos de recobrimento das ligas (item 5.1.3);

6- Desenvolvimento:

- a. Preparo e recobrimento das ligas utilizando os métodos definidos (item 3.3);

7- Checagem:

- a. Caracterização das ligas através das técnicas disponíveis (item 5.1.3);

8- Ação:

- a. Análise dos dados obtidos da caracterização (item 5.1.3);
- b. Avaliação de custos (item 5.2) e de impacto ambiental (item 5.3);

9- Planejamento:

- a. Avaliação dos próximos passos (item 5.4);

4.2 MATERIAIS

Para a realização das sínteses descritas a seguir, foi utilizado: tetraisopropóxido de titânio (IV) 97 % (Sigma-Aldrich); tetraetil ortossilicato 98 % (Sigma-Aldrich); etanol absoluto 99 % (Synth); álcool isopropílico 99,5 % (Sigma-Aldrich); ácido nítrico 68,0 % (Sigma-Aldrich); água destilada; argônio 99,998 % (White Martins); N,N-dimetilformamida 99,8% (Sigma-Aldrich); 3-cloropropiltrimetoxissilano 97,0 % (Sigma Aldrich); 1,4-diazabicyclo[2,2,2]octano 99,0 % (Sigma-Aldrich); metanol 99,9 % (Merck); formamida 99,0 % (Sigma-Aldrich); ácido esteárico 95,0% (Dinâmica); e hidróxido de sódio 98 % (Dinâmica). Além deles, utilizou-se balão de 3 bocas de 500mL; condensador; sistema de refluxo de água; chapa de aquecimento; gral (almofariz) de ágata; mufla; seringa para retirada de reagentes; placa de petri; béquer de vidro; béquer polimérico; bastão de vidro.

4.3 METODOLOGIA DE SÍNTESE DOS MATERIAIS

4.3.1 Síntese das Nanopartículas de titânia/sílica

As nanopartículas foram sintetizadas seguindo o método hidrotérmico com modificações. Em um balão de três bocas de 0,5 L, sob agitação constante e vigorosa a 60 °C, foram inseridos na respectiva ordem: 0,027 L de álcool isopropílico (0,35 mol); 0,030 L de tetraisopropóxido de titânio (TIPOT) (0,1 mol); e, então, foram adicionadas diferentes quantidades de Tetraetilortossilicato (TEOS) para obter 0%, 3%, 5% e 10% molar de SiO₂. Então, foi adicionado rapidamente 0,160 L de água destilada. Após 15 minutos, foram inseridos 0,0013 L do catalisador HNO₃. O sistema foi mantido sob refluxo por 18 horas.

Ao fim da síntese, as suspensões obtidas foram lavadas com etanol absoluto, centrifugadas e secas por evaporação à 60°C por 24 horas. Os sólidos obtidos foram, então, macerados em gral de ágata e foram identificados como S0 (0 % de SiO₂); S3 (3 % de SiO₂); S5 (5% de SiO₂); e S10 (10 % de SiO₂).

4.3.2 Tratamento Térmico

A fim de estudar a influência da temperatura na formação do anatásio, as amostras obtidas S0, S3, S5 e S10 foram calcinadas em mufla e caracterizadas via difração de Raios X (DRX). Dessa forma, sob taxa de aquecimento de $5\text{ }^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$, os materiais foram calcinados por 2 horas à $300\text{ }^{\circ}\text{C}$, resfriados dentro de mufla e analisados, depois submetidos à $400\text{ }^{\circ}\text{C}$, resfriados dentro de mufla e analisados novamente, e assim sucessivamente até $1000\text{ }^{\circ}\text{C}$, com diferença de $100\text{ }^{\circ}\text{C}$ entre cada análise. Para outras análises, foi escolhida a temperatura de $500\text{ }^{\circ}\text{C}$ como comparativo, devido ao fato de haver melhor organização da estrutura do anatásio resultante da degradação de grande parte dos compostos orgânicos nessa temperatura.

4.3.3 Síntese do Silsesquioxano Iônico Hidrofóbico

Primeiramente, foi sintetizado o precursor silsesquioxano iônico contendo o grupo 1,4 diazobicyclo[2,2,2]octano, tendo como contra-íon o cloreto, utilizando o procedimento descrito em literatura (Arenas, 2008). Em um balão de 3 bocas, sem aquecimento, sob agitação magnética e atmosfera de argônio foi adicionado, na respectiva ordem: 0,8974 g de 1,4 diazobicyclo[2,2,2]octano (0,008 mol) e 20 mL de N,N-Dimetilformamida até completa dissolução. Após, com auxílio de uma seringa, foi adicionado 3,07 mL de cloropropiltrimetóxisilano (CPTMS). Então, o sistema foi colocado em aquecimento entre 70 e $80\text{ }^{\circ}\text{C}$ por 96 horas. O produto obtido foi lavado 1 vez com N,N-Dimetilformamida e 3 vezes com metanol. O precipitado foi raspado e transferido para placa de petri e colocado para evaporar à $60\text{ }^{\circ}\text{C}$ por 48 horas. Após a secagem, o sólido obtido foi dissolvido em formamida à $70\text{ }^{\circ}\text{C}$, utilizando a proporção de 3 g de precursor para 25 mL de formamida. Como foram obtidos 2,248 g, utilizou-se 18,73 mL de formamida. Após 5 minutos, adicionou-se 0,48 mL de água e aguardou-se até que o material fosse totalmente solubilizado. A solução foi, então, transferida para uma placa de petri e deixada sob chapa de aquecimento a $60\text{ }^{\circ}\text{C}$ até completa evaporação. O material obtido foi chamado, neste trabalho, de Db.

Em um béquer polimérico foram adicionados 30 mL de água destilada e 1,6 g de hidróxido de sódio, os quais foram misturados manualmente com um bastão de vidro até completa solubilização. Enquanto isso, aqueceu-se 20 mL de água destilada entre 60 e $80\text{ }^{\circ}\text{C}$ em um balão de 3 bocas e, ao sistema, adicionou-se 5,69 g (0,020 mol) de ácido esteárico sob agitação magnética. Após ambos os sistemas solubilizados, adicionou-se o conteúdo do béquer ao balão de 3 bocas que foi mantido sob agitação constante por 30 minutos. Ao término, o sobrenadante (estearato de sódio) foi separado e lavado com água destilada.

A formação do silsesquioxano iônico foi realizada através da reação de troca iônica de Db e estearato de sódio, obtendo-se o silsesquioxano, chamado neste trabalho, de estearato de Db.

Para isso, dissolveu-se, em um balão de 3 bocas sob agitação magnética, 0,5 g do Db obtido em 20 mL de água destilada à 70 °C. Paralelamente, aqueceu-se a 70 °C 20 mL de água destilada em um béquer, adicionou-se 0,555 g de estearato de sódio e deixou-os sob agitação magnética até completa solubilização. Após, o material do béquer foi adicionado ao balão de 3 bocas. O sistema foi mantido por 24 horas e, ao término, o sobrenadante foi retirado, o material lavado com água destilada e seco em chapa de aquecimento à 60 °C.

4.3.4 Preparo e Revestimento da Liga

O revestimento foi aplicado sobre a liga de alumínio AA2024-T3, a qual teve suas chapas cortadas em pequenas placas de 2 cm x 4 cm; seguida por lixamento manual utilizando lixas d'água de granulometria 200, 400, 600, 1200 e 2400; polimento em politrix a 300 rpm utilizando pasta diamantada para polimento com grão de 1 a 2 μm . A Figura A1 mostra a diferença das ligas antes (a) e após (b) o preparo, enquanto na Figura A2 constam os sistemas utilizados para lixar e polir.

Ao término, as placas foram mantidas em dessecador fechado a vácuo para evitar a criação da camada de passivação de Al_2O_3 .

Para realizar o revestimento das placas, foram preparadas duas dispersões: ambas contendo 0,5 g do silsesquioxano iônico hidrofóbico disperso em 50 mL de álcool isopropílico, e uma delas com 0,03 g de nanopartículas de titânia e sílica. Foi utilizado o método *dip coating* realizando 10, 20 e 30 mergulhos sob velocidade de 2 $\text{cm}\cdot\text{s}^{-1}$ de imersão e emersão, com tempo de espera de 60 s entre os mergulhos. O sistema utilizado está apresentado na Figura A3. Após o revestimento, as placas foram mantidas em dessecador fechado a vácuo.

4.4 CARACTERIZAÇÃO DOS MATERIAIS

As nanopartículas de titânia/sílica foram caracterizadas utilizando o difratômetro Siemens D500 com $\text{Cu-K}\alpha$ ($\lambda = 1,5418 \text{ \AA}$) a um passo de $0,05^\circ$ por 0,4 segundos, pela faixa de 2θ entre 10° e 90° do Laboratório de Altas Pressões do Instituto de Física da UFRGS. Para aplicar a Equação de Scherrer para calcular o tamanho de cristalito de forma mais precisa, analisou-se as amostras após a síntese e após o tratamento térmico à 500 °C com passo de $0,05^\circ$ por 1 segundo. As isotermas de adsorção e dessorção de nitrogênio foram determinadas na temperatura de ebulição do nitrogênio líquido utilizando o equipamento Tristar II 3020 Kr da Micromeritics do Laboratório de Sólidos e Superfícies do Instituto de Química da UFRGS. As amostras foram previamente desgasificadas à temperatura de 120 °C sob vácuo, por 12 horas. As áreas superficiais específicas foram determinadas utilizando a técnica de multipontos BET (Brunauer, Emmet e

Teller), e as distribuições de tamanho de poros foram obtidas utilizando os métodos de BJH (Barrett, Joyner e Halenda) e DFT (Teoria da Densidade Funcional).

A morfologia dos materiais foi analisada com o microscópio eletrônico de transmissão JEM 1200 do Centro de Microscopia e Microimagem da UFRGS. Para isso, uma pequena quantidade de amostra foi dispersa em álcool isopropílico utilizando um ultrassom de 450W, seguida de deposição em uma fita de grade de cobre revestida de carbono. Os espectros Raman foram obtidos para as amostras de titânia e sílica antes e após tratamento térmico à 500 °C, utilizando um espectrômetro Horiba Jobin-Yvon iH30 do Laboratório de Altas Pressões do Instituto de Física da UFRGS, com laser de Hélio-Neônio e comprimento de onda de 632 nm e potência nominal de 10 mW e CCD refrigerada com nitrogênio líquido.

Para caracterização do revestimento, foram realizados ensaios de perfilometria óptica com resolução nanométrica em vidro e na liga de alumínio AA2024-T3 polida, além de ensaios preliminares de ângulo de contato do revestimento utilizando vidro como substrato.

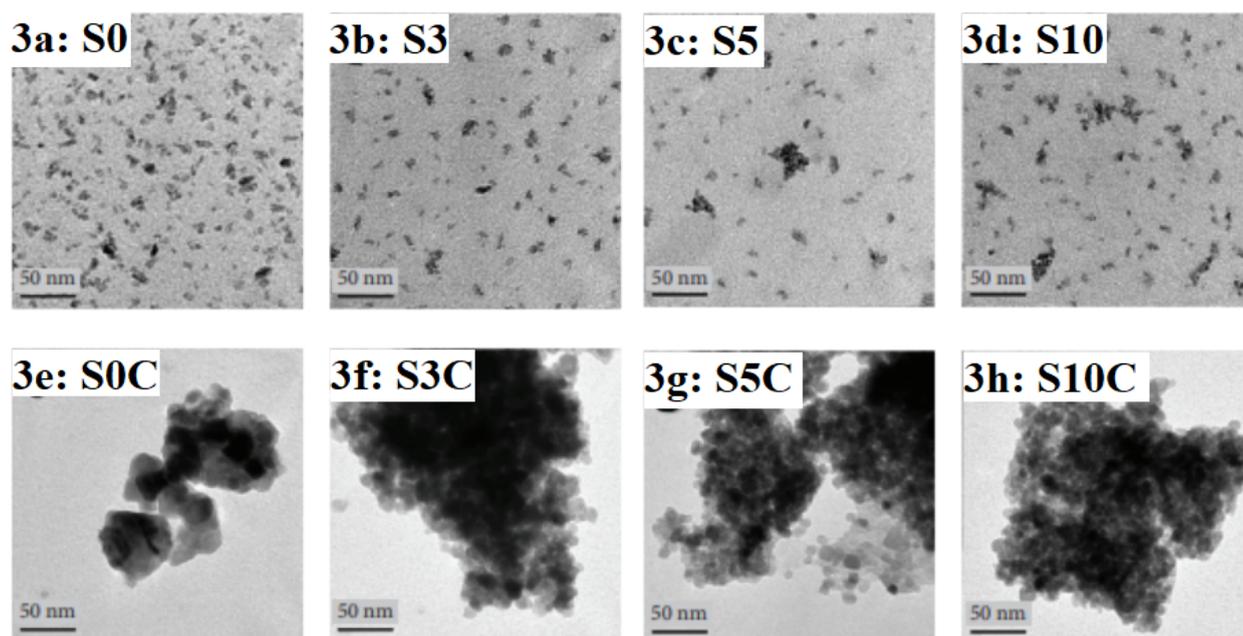
5 RESULTADOS E DISCUSSÃO

5.1 CARACTERIZAÇÃO DOS MATERIAIS

5.1.1 Análises Morfológica e Textural

A Figura 3 apresenta as imagens de microscopia eletrônica das amostras S0, S3, S5 e S10 antes e após tratá-las termicamente a 500 °C organizadas em ordem crescente de teor de sílica. Antes do tratamento térmico (Figura 3a-3d) pode-se observar nanopartículas dispersas e de formas irregulares com tamanho médio menor que 10 nm. Depois do tratamento térmico (Figura 3e-3h) pode-se observar a formação de aglomerados. Ao comparar a imagem da amostra S0 após tratamento térmico (Figura 3e), percebe-se a formação de aglomerados de nanopartículas, chegando a tamanhos maiores que 30 nm; ao passo que, para as amostras S3 (Figura 3f), S5 (Figura 3g) e S10 (Figura 3h), observa-se que as partículas possuem um tamanho médio estimado em 10 nm; a essa diferença atribuiu-se à presença de sílica, a qual inibiu o crescimento das nanopartículas.

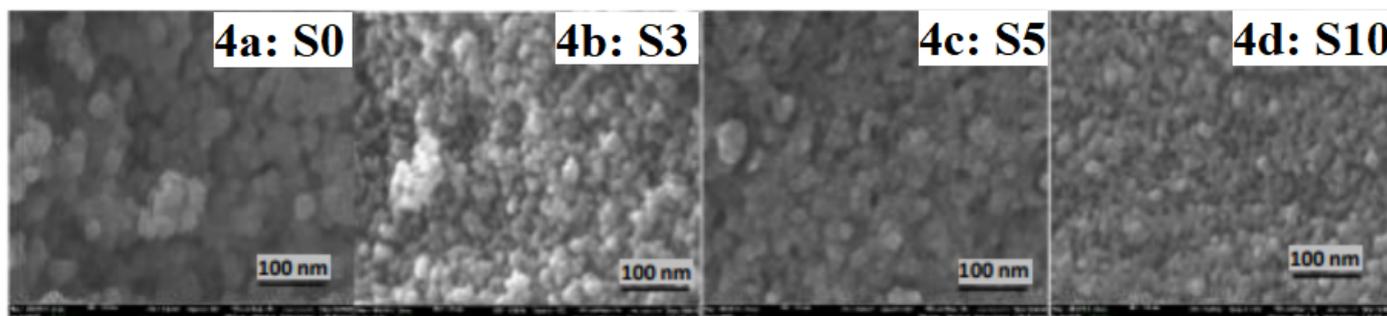
Figura 4 - Imagens de Microscopia Eletrônica Transmissão das amostras S0, S3, S5 e S10 antes (a, b, c, d) e após (e, f, g, h) tratamento térmico à 500 °C, organizadas em ordem crescente ao teor de sílica.



Através das imagens de microscopia eletrônica de varredura (Figuras 4a-4d) das amostras S0, S3, S5 e S10, e da análise elementar realizada via Espectroscopia por Dispersão em Energia (EDS), bem como do mapeamento dos elementos observou-se que a sílica está distribuída

homogeneamente nas amostras. Os resultados da análise elementar estão apresentados na tabela A1 e um exemplo do mapeamento dos elementos está apresentado na Figura A4.

Figura 5 - Imagens de Microscopia Eletrônica Varredura das amostras S0 (a); S3(b); S5 (c) e S10 (d).



As isotermas de adsorção e dessorção de nitrogênio foram executadas nas amostras recém sintetizadas e nas amostras tratadas termicamente a 500 °C e estão apresentadas na Figura 5, e as respectivas curvas obtidas de distribuição de tamanho de poros são mostradas na Figura 6. As amostras tratadas termicamente foram chamadas de S0C, S3C, S5C e S10C. Todas as isotermas são do tipo 4, típica de materiais mesoporosos com histereses sob alta pressão relativa. Com o aumento do teor de sílica percebe-se um deslocamento das curvas de histereses para baixas pressões relativas (Benvenuti, 2009, p. 1926-1933), alterando o perfil de distribuição de tamanho de mesoporos; observa-se, também, que com o aumento do teor de sílica há um aumento da quantidade de nitrogênio adsorvida. Enquanto S0C apresenta um perfil largo de distribuição de tamanho de poros entre 10 e 22 nm de diâmetro, a presença de sílica resulta em mesoporos com distribuição mais estreita e em menores diâmetros, entre 3 e 8 nm. Sob pressão relativa muito baixa ($P/P_0 < 0,05$), que é relacionada com a região de microporos (poros abaixo de 2 nm), há um aumento da quantidade adsorvida de nitrogênio com o aumento do teor de sílica.

Figura 6 - Isotermas de adsorção e dessorção de nitrogênio para as amostras S0, S3, S5 e S10 com diferentes teores de sílica: antes (a) e após tratamento térmico à 500 °C (b).

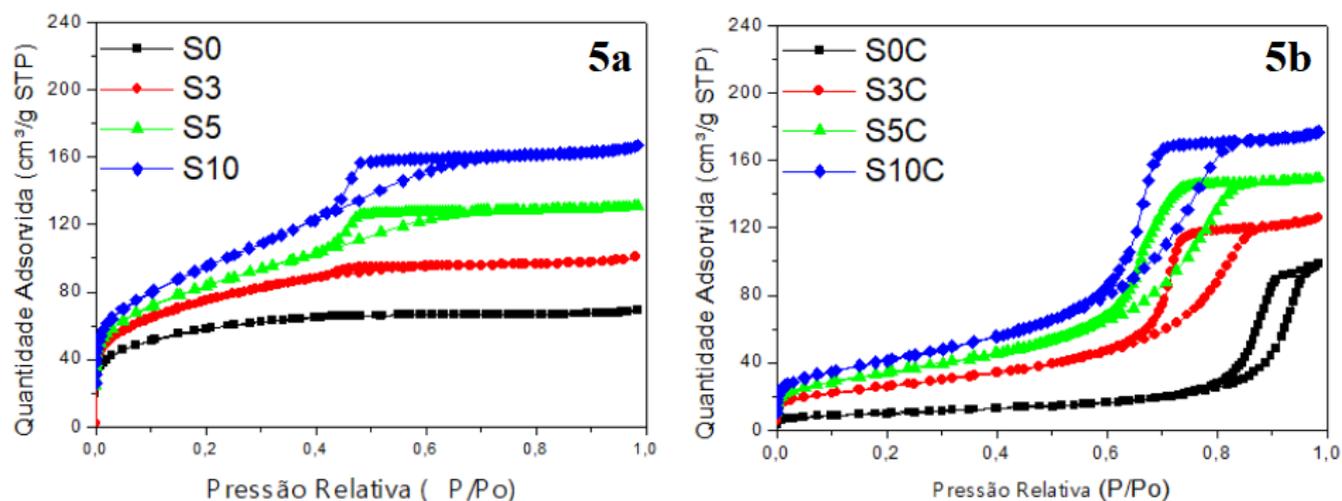
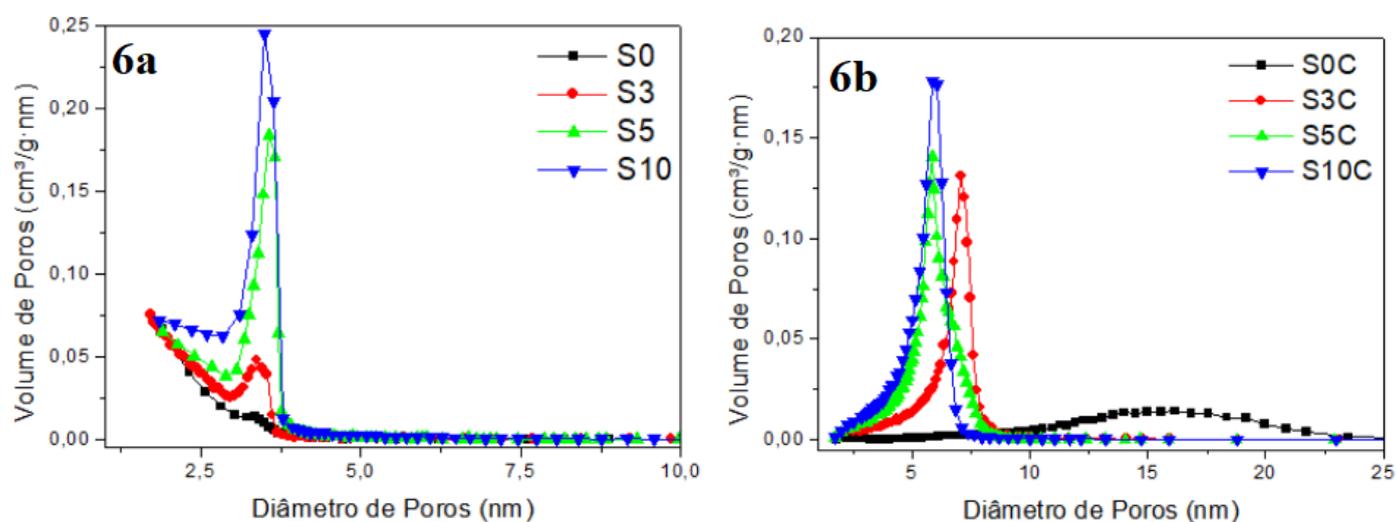


Figura 7 - Distribuição de tamanho de poros para as amostras S0, S3, S5 e S10 com diferentes teores de sílica: antes (a) e após tratamento térmico à 500 °C (b).



A área superficial específica e o volume de poros das amostras estão apresentados na tabela 1. Observa-se que as amostras originais apresentam uma área elevada e a área aumenta com o teor de sílica. Ocorre uma queda na área superficial específica após a calcinação para todos os materiais, no entanto, com o aumento do teor de sílica na amostra houve uma diminuição da queda da área superficial específica. Pode-se observar que a amostra S0C apresenta área superficial menor que nas amostras com sílica. Além disso, a área superficial e o volume de poros aumentam com o aumento do teor de sílica, para as amostras S3C, S5C e S10C. Esse resultado corrobora com o encontrado em literatura (Kohlrausch et. al, 2015,p. 101276–101286), indicando que a sílica proporciona boa parte da área superficial ao material. Para a amostra S0C, o tamanho de poro é relacionado com a aglomeração de partículas largas, como observado nas imagens de microscopia. Para as amostras S3C, S5C e S10C, o diâmetro médio de poros

estimado em 8 nm corresponde ao tamanho das partículas observadas nas imagens de microscopia. O tamanho de cristalito, também presente na tabela 1, foi calculado utilizando os difratogramas de Raios X apresentados na Figura 7 com auxílio da Equação de Scherrer.

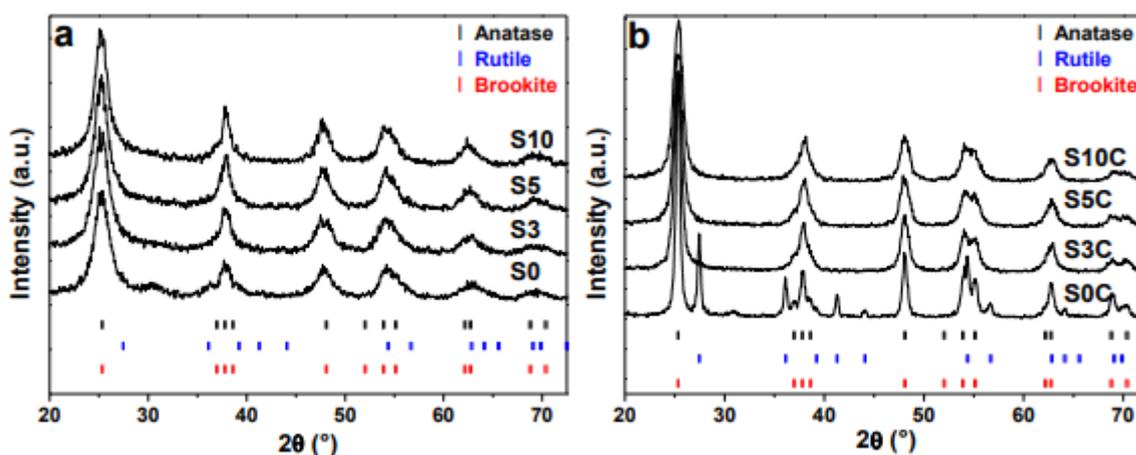
Tabela 1 - Dados obtidos de tamanho médio de diâmetro de poros, área superficial específica, volume de poros e tamanho de cristalito para as amostras antes (S0, S3, S5 e S10) e após tratamento térmico à 500 °C (S0C, S3C, S5C e S10C).

Amostras	Área Superficial (m²g⁻¹)	Volume de Poros (cm³g⁻¹)	Diâmetro Médio de Poros (nm)	Tamanho do Cristalito (nm)
S0 / S0C	190 / 36	0,07 / 0,15	3 / 17	5 / 14
S3 / S3C	256 / 93	0,10 / 0,19	3 / 7	5 / 8
S5 / S5C	290 / 124	0,15 / 0,23	4 / 6	5 / 7
S10 / S10C	338 / 150	0,21 / 0,27	4 / 6	6 / 7

5.1.2 Análise Estrutural

Com o objetivo de avaliar a influência do teor de sílica na transição de fase de anatásio para rutilo, os difratogramas de Raios X foram obtidos para as amostras S0, S3, S5 e S10 antes e após o tratamento térmico em 300, 400, 500, 600, 700, 800, 900 e 1000 °C, os quais estão apresentados nas Figuras A5, A6, A7 e A8. A amostra S0C apresenta picos de difração correspondentes à fase anatásio (JCPDS# 84-1286), além disso, apresenta picos incipientes relacionados com a fase brookita (JCPDS# 19-1360). A transição de fase de anatásio para rutilo (JCPDS# 76-0649) no S0, inicia em 400 °C e a conversão completa é observada para temperaturas maiores que 700 °C.

Figura 8 - Difratomogramas das amostras S0, S3, S5 e S10 antes (a) e após (b) tratamento térmico à 500°C versus os picos de anatásio (JCPDS# 84-1286) brookita (JCPDS#19-1360) e rutilo (JCPDS# 76-0649).



Enquanto isso, para a amostra S3, a transição de fase apenas inicia na temperatura de 800°C; para S5 em 900 °C; e para S10 em 1000 °C. O difratograma típico para sílica amorfa, que apresenta um pico largo próximo à 22°, não foi observado, sugerindo que os domínios de sílica são tão pequenos e bem dispersos que não puderam ser detectados por difração de Raios X.

A tabela 2 mostra a mudança no tamanho de cristalito de anatásio relacionada com a temperatura de tratamento térmico e o teor de sílica. O tamanho de cristalito na amostra S0 foi medido como 11 nm em 400 °C, enquanto isso, para S5 e S10, esse tamanho de cristalito foi obtido apenas após 700 °C. Esses resultados mostram que os domínios de sílica amorfa diminuem ou atrasam o crescimento de grão na fase anatásio, e esse comportamento é mais significativo para maiores concentrações de sílica. Enquanto na amostra S0 os tamanhos de cristalitos mantiveram o tamanho de 11 nm em 500 °C, as imagens de microscopia eletrônica de transmissão (Figura 3) mostram partículas maiores que 20 nm para essa amostra. Esses resultados podem ser explicados pela formação da fase rutilo após o tratamento térmico, com tamanho de cristalito calculado como 29 nm.

A Tabela 2 mostra os tamanhos das nanopartículas versus temperatura. A análise de EDS confirma o crescimento do teor de sílica ao aumentar a quantidade de precursor de sílica e está com seus resultados compilados na tabela A1.

Tabela 2 - Tamanho dos cristalitos de anatásio, calculados a partir dos difratogramas de Raios X

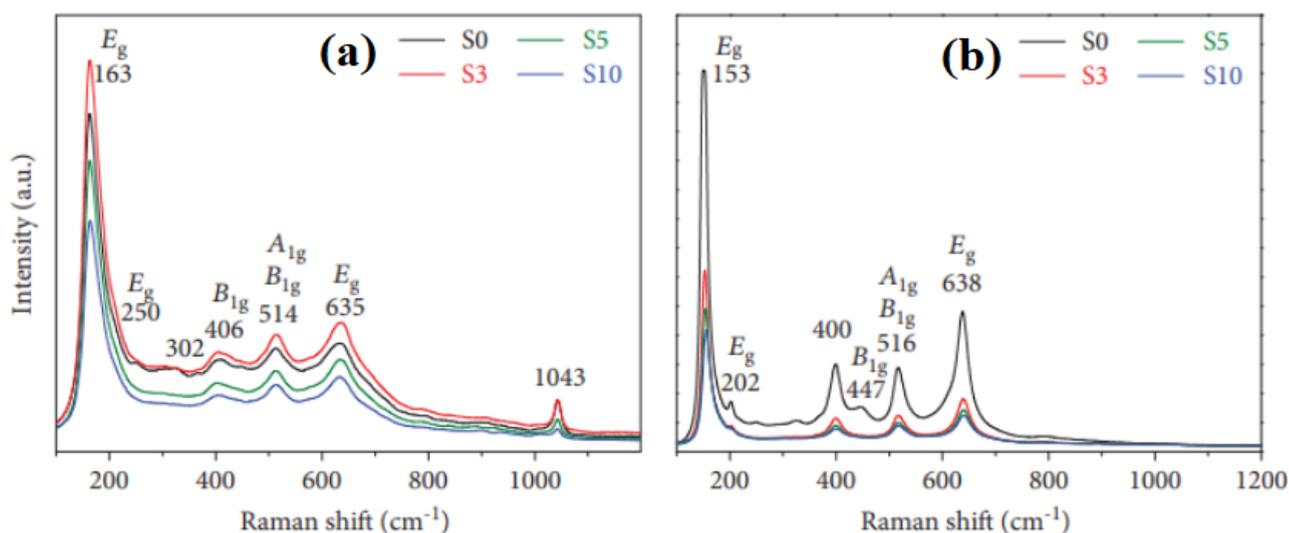
	S0	S3	S5	S10
Síntese	4	4	4	4
300°C	6	6	6	6
400°C	8	6	6	6
500°C	10	9	6	6
600°C	17	10	8	8
700°C	32	14	10	10
800°C	35	14	14	14
900°C	-	14	14	14
1000°C	-	28	17	17

O tamanho de cristalito exerce uma influência significativa na transição de fase sólido-sólido de anatásio para rutilo. De acordo com Gribb e Banfield (1997, p. 717-728) e Zhang, Chen e Banfield (2009, p. 2553-2558), para essa transição de fase ocorrer, as partículas de anatásio precisam crescer aproximadamente a 35 nm. Acima desse tamanho, a fase anatásio é termodinamicamente mais estável, e o grão cresce para diminuir a energia total. Entretanto, a contribuição da energia do bulk para a energia total aumenta com o tamanho de partícula e a fase anatásio colapsa para decrescer em energia total. A transição para rutilo toma lugar num processo de reconstrução, onde as ligações Ti-O são rompidas, seguida por um rearranjo estrutural e subsequente formação de novas ligações Ti-O na fase rutilo. Dessa forma, a sílica dispersa no TiO₂ previne a transição de fase ao inibir o crescimento de partículas primárias. Esses resultados confirmam que uma única fase anatásio é obtida até mesmo após o tratamento a 500 °C, devido a presença de sílica.

A Figura 8 mostra o espectro de Raman para as amostras S0, S3, S5 e S10 antes e após o tratamento a 500 °C (assim como na Figura 4, as amostras estão nomeadas por S0C, S3C, S5C e S10C). Os picos observados em 163, 506, 514 e 635 cm⁻¹ estão relacionados aos modos vibracionais E_g, B_{1g}, A_{1g} e E_g, respectivamente, característicos da fase anatásio (Zhang et. al, 2000, p. 912-916). Pode-se observar que a intensidade desses picos decresce com o aumento do teor de sílica. De acordo com Zhang, o modo E_g mais forte em 163 cm⁻¹ é relacionado com a vibração externa da estrutura do anatásio, mostrando que a fase anatásio foi formada no material sem tratamento térmico. Após o tratamento térmico, esse pico se desloca para uma frequência

menor, em 153 cm^{-1} , se tornando melhor definido e com consequente redução da linha de base, comportamento que pode ser melhor observado na Figura A9.

Figura 9 - Espectro Raman para as amostras com diferentes teores de sílica antes (a) e após (b) o tratamento a $500\text{ }^\circ\text{C}$.



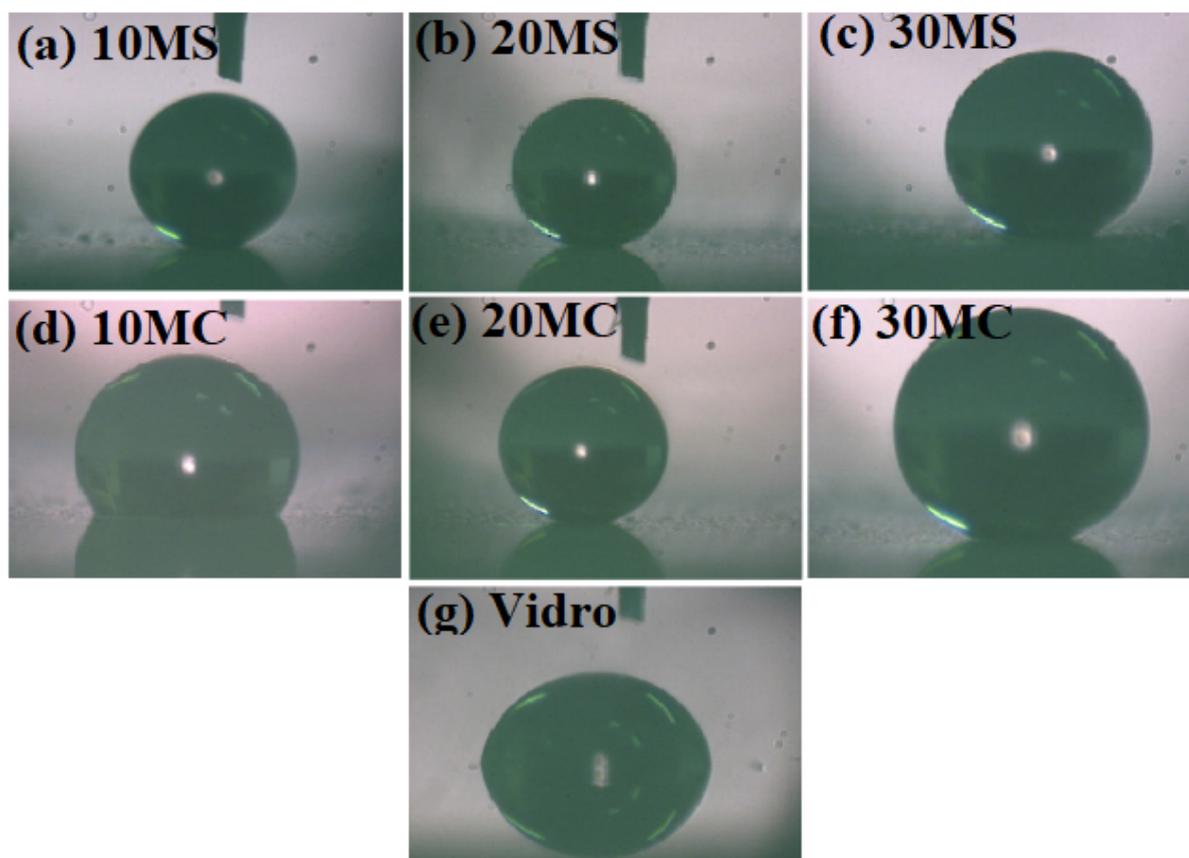
Para o S0, o pico característico de rutilo é observado como um ombro em 447 cm^{-1} e um pico em 638 cm^{-1} , correspondendo aos modos vibracionais E_g e A_{1g} . Alguns picos de rutilo e anatásio são muito similares, como em 638 e 635 cm^{-1} ; entretanto, a presença de rutilo no S0C pode ser identificada principalmente pelo ombro em 447 cm^{-1} (Smith et. al, 2018, p. 4357-4366). Esse ombro é observado apenas em S0, corroborando com a discussão anterior de que a transformação de fase para rutilo ocorreu em $500\text{ }^\circ\text{C}$ apenas para a amostra S0. O espectro de S3C, S5C e S10C são muito similares ao espectro de S3, S5 e S10, apenas mostrando picos mais finos e melhor definidos, o que demonstra uma melhor cristalização do anatásio nas amostras termicamente tratadas.

5.1.3 Análise das Ligas

Com o objetivo de realizar uma avaliação preliminar prévia à aplicação do recobrimento nas placas da liga de alumínio, utilizaram-se lâminas de microscopia (vidro) como substrato para realização do recobrimento através do método dip coating, avaliando os resultados obtidos com 10, 20 e 30 mergulhos em duas soluções, uma apenas com o silsesquioxano iônico hidrofóbico disperso em álcool isopropílico e outra contendo, também, as nanopartículas de titânia com 3 % de sílica (amostra S3). As imagens obtidas via análise de ângulo de contato estão apresentadas na Figura 9, onde 10MS, 20MS, 30MS se referem a 10, 20 e 30 mergulhos em dispersão sem

nanopartículas de titânia e sílica, e 10MC, 20MC e 30MC se referem a 10, 20 e 30 mergulhos em dispersão com nanopartículas de titânia e sílica.

Figura 10 - Imagens de Ângulo de contato das amostras sobre vidro.



A partir das imagens obtidas, pode-se calcular o ângulo de contato, cujos resultados médios estão apresentados na tabela 3.

Tabela 3 - Ângulo de contato calculado a partir das imagens obtidas do substrato recoberto por silsesquioxano iônico hidrofóbico com e sem nanopartículas de anatásio.

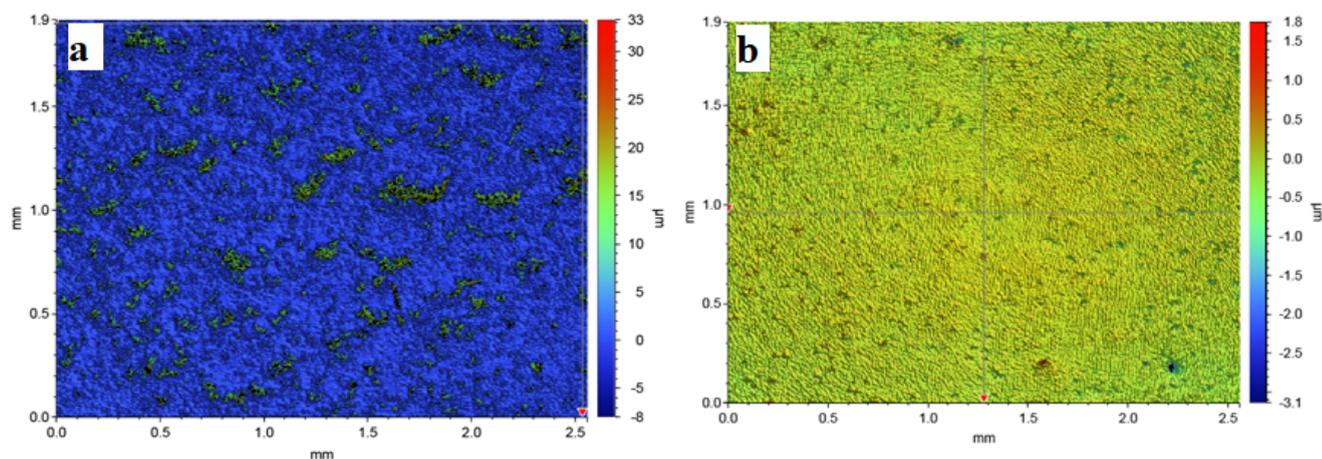
	Vidro	Db-Estearato (Não possui nanopartículas de titânia e sílica)	Db-Estearato + S3 (Possui nanopartículas de titânia com 3% de sílica)
0 Mergulhos	79±1	-	-
10 Mergulhos	-	156±3	121±2
20 Mergulhos	-	154±7	142±17
30 Mergulhos	-	152±1	157±1

Através desses resultados obtidos, pode-se perceber que todos os recobrimentos realizados sobre substrato de vidro são hidrofóbicos, pois possuem ângulo de contato maior que

90°. Além disso, percebe-se que quando são utilizadas as nanopartículas de anatásio, há um aumento da hidrofobicidade do revestimento com o aumento da quantidade de mergulhos do substrato à dispersão. Percebe-se, também, uma diminuição do desvio dos ângulos de contato, possivelmente devido ao aumento da homogeneidade dos filmes obtidos com maior número de mergulhos.

Após a obtenção desses resultados, decidiu-se avaliar a superfície do substrato revestido (Figura 10a) e a liga de alumínio polida (Figura 10b) via perfilometria óptica com resolução nanométrica. Percebe-se que o método de preparo das placas de liga de alumínio AA2024-T3 tornou a superfície suficientemente homogênea. Além disso, percebe-se que o revestimento obtido sobre o substrato de vidro formou diversas ilhas de partículas.

Figura 11 - Imagens obtidas via perfilometria óptica com resolução nanométrica de uma amostra de vidro revestida com silsesquioxano iônico hidrofóbico (a) e uma das placas de liga de alumínio AA2024-T3 polida(b).



Após os testes preliminares, foi montado um sistema para realização de testes eletroquímicos utilizando-se uma cela de acrílico com uma abertura superior, a qual possibilita a inserção do contra-eletródo de platina e do eletródo de referência de calomelano saturado, e uma abertura circular lateral, a qual possibilita o contato da placa de liga de alumínio, que nesse caso é o eletródo de trabalho, à solução de cloreto de sódio 0,1 mol.L⁻¹. Esse sistema está esquematizado na Figura 11.

Figura 12 - Esquema para realização de testes eletroquímicos, sendo o fundo aberto da cela (Figura 11a); a cela completa, com seus respectivos eletrodos: de referência (fio cinza), contra-eletródo (fio preto) e eletródo de trabalho (fio vermelho) (Figura 11b); a placa da liga de alumínio AA2024-T3 desanexada da cela (Figura 11c); e o fundo da cela rotacionado, mostrando a área exposta à solução de cloreto de sódio $0,1 \text{ mol.L}^{-1}$ (Figura 11d).

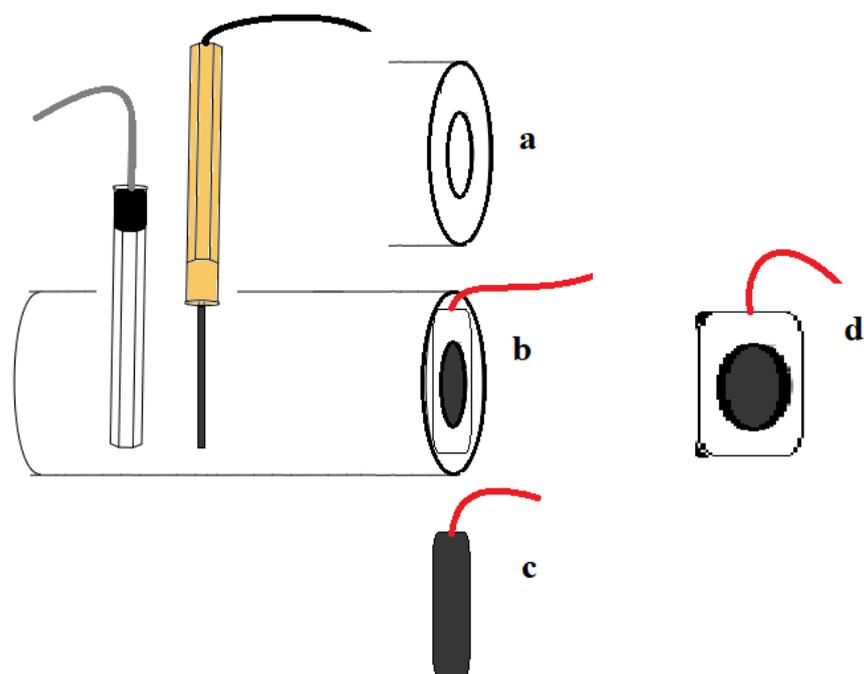
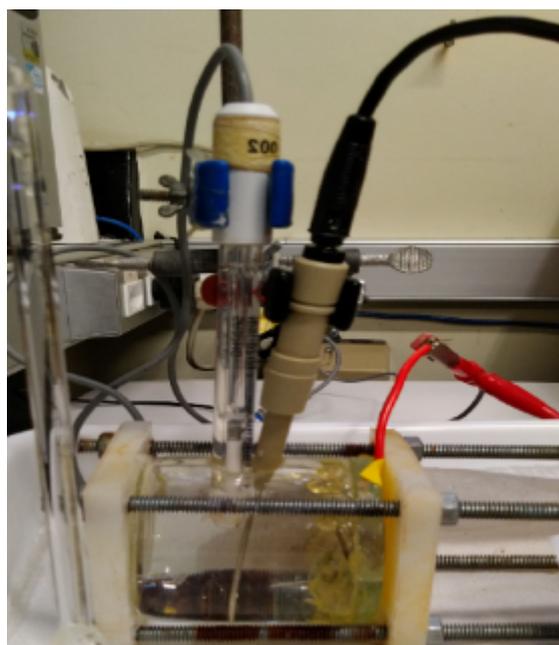
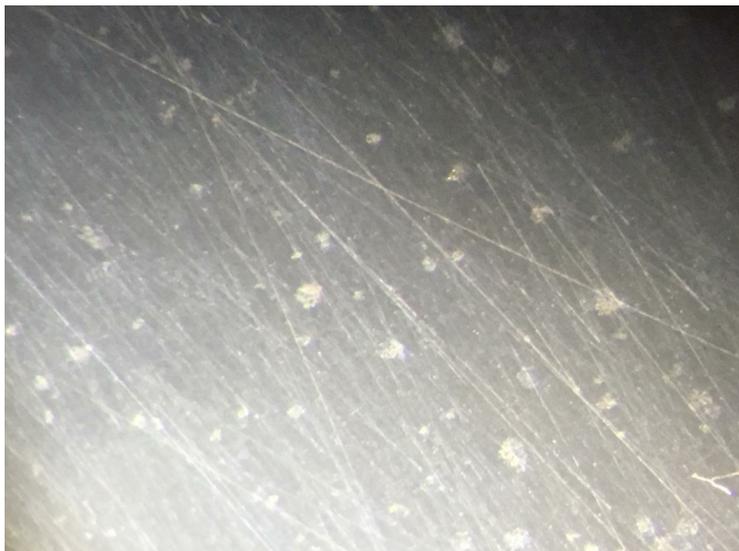


Figura 13 - Sistema real, esquematizado na Figura 11, montado em laboratório.



Após a montagem do sistema, uma das placas da liga de alumínio AA2024-T3 foi exposta à solução de cloreto de sódio $0,1 \text{ mol.L}^{-1}$ para avaliar a funcionalidade do sistema e realizar testes preliminares de polarização potenciodinâmica. Ao término, a placa foi levada à um microscópio óptico com aumento de 500x, cuja imagem está apresentada na Figura 13, onde observou-se a formação de pites, os quais podem ser vistos como pontos de variados tamanhos pela superfície da liga.

Figura 14 - Presença de pites na liga de alumínio AA2024-T3.



5.2 ANÁLISE DE CUSTO

Para realização da análise preliminar de custo do revestimento foram consideradas as seguintes premissas :

- Foram considerados os custos dos reagentes necessários para a confecção do revestimento.
- No entanto, para aplicação do processo em escala industrial, há a necessidade de reavaliação junto a uma equipe de engenharia para projeção mais aproximada e inclusão da avaliação dos custos dos materiais e vidrarias necessários, custos para manter e realizar manutenção do processo, custos de mão-de-obra, entre outros;
- Mesmo em pequena escala há a necessidade de verificação junto aos órgãos ambientais municipais, estaduais e federais sobre a necessidade de licenças para operação e legislações, cujos custos não foram contabilizados;
- Estão desconsiderados preços relacionados ao armazenamento, transporte e manuseio dos produtos, assim como a necessidade de EPIs e EPCs para os envolvidos;

- Estão desconsiderados preços relacionados à criação de infraestrutura para realização do processo;
- Para compras grandes e recorrentes junto aos fornecedores existe a possibilidade de negociação de preços, a qual está sendo desconsiderada.

Sendo assim, foi obtida a tabela abaixo, a qual relaciona os reagentes necessários às marcas, quantidade disponibilizada para venda e valor do produto.

Tabela 4 - Valor dos reagentes necessário para confecção do revestimento

Reagente	Marca	Quantidade	Valor (R\$)
Isopropóxido de Titânio	Sigma-Aldrich	1 Litro	544,00
Tetraetil Ortossilicato	Sigma-Aldrich	1 Litro	600,00
Álcool Etilico Absoluto	Synth	1 Litro	20,75
Álcool Isopropílico	Sigma-Aldrich	1 Litro	440,00
Ácido Nítrico	Sigma-Aldrich	1 Litro	189,00
N,N-dimetilformamida	Sigma-Aldrich	1 Litro	460,00
1,4-diazabicyclo[2,2,2]octano	Sigma-Aldrich	500 g	1126,00
Metanol	Sigma-Aldrich	1 Litro	136,00
3-Cloropropiltrimetoxissilano	Sigma-Aldrich	1 Litro	1571,00
Ácido Esteárico	Dinâmica	500 g	24,94
Hidróxido de Sódio	Dinâmica	1 kg	30,00
Álcool Isopropílico	Sigma-Aldrich	1 Litros	440,00
Água Destilada	Quimidrol	5 Litros	17,90

Dessa forma, o valor inicial necessário para compra dos reagentes é de R\$ 5599,59. Ao ponderar esses valores pelas quantidades utilizadas, obtém-se o valor de R\$ 67,26 por síntese.

Ao ponderar o rendimento de cada material para obtenção do revestimento, obtém-se o valor de R\$5,80 para realizar o revestimento de uma placa de 6 cm², o que dá um total R\$ 0,97 por cm² do revestimento.

5.3 IMPACTO AMBIENTAL

A confecção do revestimento à base de silsesquioxano iônico hidrofóbico contendo nanopartículas de titânia, apesar de utilizar uma série de reagentes que precisam de cuidados especiais, como por exemplo o vapor de metanol, a maior parte desses reagentes é utilizada na formação do próprio revestimento. No entanto, há a formação de resíduo aquoso na formação das nanopartículas de titânia e sílica, formação de resíduo orgânico halogenado na síntese do silsesquioxano iônico e resíduo sólido ao lixar e polir as ligas de alumínio. Os resíduos produzidos foram separados em resíduos aquosos e orgânicos halogenados, armazenados em bombonas de cinco litros e enviados para o CGTRQ da UFRGS.

Para o preparo prévio da liga, percebeu-se que a água adquiriu uma coloração escura. Dessa forma, a liga foi lixada utilizando uma bandeja branca, de modo a conter a água antes de devolvê-la como efluente, a qual passou por filtração a vácuo utilizando um kitassato, funil de Büchner, rolha de borracha, papel filtro e uma mangueira ligada à bomba de vácuo. A diferença da coloração da água pode ser observada na imagem abaixo, assim como o resíduo sólido resultante desse processo.

Figura 15 - Resíduo sólido (à esquerda) e sistema de filtração a vácuo da água resultante das ligas lixadas (à direita).



Deve-se destacar que a resolução 430 do CONAMA (CONAMA, 2011) traz informações sobre as condições e padrões de lançamento de efluentes, assim como estabelece seus valores

máximos. No que tange à legislação ambiental brasileira, a resolução CONAMA 01 de 1986 diz que “qualquer alteração das propriedades físicas, químicas e biológicas do meio ambiente, causada por qualquer forma de matéria ou energia resultante das atividades humanas” (CONAMA, 1986) pode ser considerada como impacto ambiental.

Após a detecção desse possível impacto, detecção da alteração da coloração da água (checar) e tomar ações para evitá-lo, reter a água e filtrá-la (ação), faz-se necessário investigar (checar novamente) através de técnicas analíticas quantitativas, como a espectrometria de absorção atômica, com a finalidade de verificar se a causa raiz do problema (possível contaminação da água) foi resolvida.

5.4 PRÓXIMOS PASSOS

Diante do exposto e seguindo a metodologia do PDCA, como próximos passos há a necessidade de continuar checando as características do revestimento através de perfilometria óptica com resolução nanométrica, realizar os testes de polarização potenciodinâmica, além de agir em etapas da aplicação na proteção à corrosão, de modo a otimizar as características do revestimento obtido. Por exemplo, foi encontrado na literatura que a fase rutila do óxido de titânio apresenta um “band gap” maior, dificultando a corrosão, levando à possibilidade de introduzir essas nanopartículas no filme ao invés da fase anatásio. Ao término, deve-se retornar à etapa de planejamento e realizar uma comparação do material obtido versus outros revestimentos e tecnologias comerciais disponíveis; avaliar possíveis empresas do ramo e procurar parcerias para avaliação de outras características desejáveis; avaliar a possibilidade de criação de patentes ou publicação em periódicos acadêmicos.

6 CONCLUSÃO

Foi construído um trabalho que pode ser utilizado como estrutura de futuros trabalhos experimentais utilizando o ciclo PDCA. Foi obtido o estado da arte que auxiliou na definição de estratégias e no planejamento experimental na área de materiais, otimizando o desenvolvimento de nanopartículas de anatásio com sílica dispersa que possuem boa área superficial e se mantêm em temperaturas altas sem converter-se a rutilo. Foram depositados filmes sobre vidro e, após análise preliminar de custo, obteve-se um valor de R\$ 0,97 por cm² do revestimento. De acordo com os estudos preliminares acerca de suas propriedades e seu desempenho, os revestimentos potencialmente poderão ser utilizados como proteção contra corrosão localizada para liga de alumínio AA2024-T3.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- ABDOLAH ZADEH, M. *et al.* Synergetic active corrosion protection of AA2024-T3 by 2D- anionic and 3D-cationic nanocontainers loaded with Ce and mercaptobenzothiazole. **Corrosion Science**, v. 135, n. May 2017, p. 35–45, 2018.
- ABOLIKHINA, E. V.; MOLYAR, A. G. Corrosion of aircraft structures made of aluminum alloys. **Materials Science**, v. 39, n. 6, p. 889–894, 2003.
- ABREU, C P *et al.* Investigação Da Corrosão Localizada Das Ligas Dissimilares (2024-T3 E 7475-T651) Soldadas Por Fsw, p. 6653–6663, 2016.
- AFSHARIMANI, Nasima *et al.* Hybrid sol–gel silica coatings containing graphene nanosheets for improving the corrosion protection of AA2024-T3. **Nanomaterials**, v. 10, n. 6, 2020.
- ALEIXO, L. S. *et al.* Interfacial effects on anticorrosive and tribological properties of electrodeposited amorphous carbon film on AA2024-T3 aluminum alloys using ethanol as carbon source. **Surfaces and Interfaces**, v. 22, n. June 2020, p. 100847, 2021.
- ALMALLA, Ahed *et al.* Development of layer-by-layer assembled thin coatings on aluminium alloy AA2024-T3 for high resolution studies of local corrosion processes. **Journal of Applied Polymer Science**, v. 137, n. 48, p. 1–9, 2020.
- ARENAS, L.T.; DIAS, S. L. P.; MORO, C. C.; COSTA, T. M. H.; BENVENUTTI, E. V.; LUCHO, A. M. S.; GUSHIKEM, Y. Structure and property studies of hybrid xerogels containing bridged positively charged 1,4-diazoniabicyclo[2.2.2]octane dichloride. **J. Colloid Interface Sci.** 2006, v. 297, p. 244-250.
- ATTA, Nada F.; EL FATAH, Mohamed A.Abd; GALAL, Ahmed. Effect of titania nanoparticles loading in sol-gel films for corrosion protection of aluminum AA2024-T3 alloy in 3.5% sodium chloride solution. **International Journal of Electrochemical Science**, v. 12, n. 2, p. 1625–1641, 2017.
- AVIAT. Board Faults Ariane 5 Software. **Week Space Technol.**, July 4, 1988, p. 29.
- BALASKAS, A. C. *et al.* Improvement of anti-corrosive properties of epoxy-coated AA 2024-T3 with TiO₂ nanocontainers loaded with 8-hydroxyquinoline. **Progress in Organic Coatings**, v. 74, n. 3, p. 418–426, 2012.
- BENVENUTTI,, E. V. *et al.* Materiais híbridos à base de sílica obtidos pelo método sol-gel. **Química Nova**. 2009, v. 32, n. 7 , p. 1926-1933.
- BIRBILIS, N. *et al.* Inhibition of AA2024-T3 on a phase-by-phase basis using an environmentally benign inhibitor, cerium dibutyl phosphate. **Electrochemical and Solid-State Letters**, v. 8, n. 11, p. 180–183, 2005.

BLANCHARD, DUNCAN C.; WOODCOCK, ALFRED H.; CIPRIANO, RAMON J. The vertical distribution of the concentration of sea salt in the marine atmosphere near Hawaii. **Tellus B**, v. 36 B, n. 2, p. 118–125, 1984.

BOAG, A. *et al.* Corrosion of AA2024-T3 Part I: Localised corrosion of isolated IM particles. **Corrosion Science**, v. 53, n. 1, p. 17–26, 2011.

BOAG, A. *et al.* How complex is the microstructure of AA2024-T3? **Corrosion Science**, [s. l.], v. 51, n. 8, p. 1565–1568, 2009.

BOAG, A. *et al.* Stable pit formation on AA2024-T3 in a NaCl environment. **Corrosion Science**, v. 52, n. 1, p. 90–103, 2010.

CABRAL, A. M. *et al.* A comparative study on the corrosion resistance of AA2024-T3 substrates pre-treated with different silane solutions: Composition of the films formed. **Progress in Organic Coatings**, v. 54, n. 4, p. 322–331, 2005.

CALDAS, E.M. *et al.* Ionic silsesquioxane film immobilized on silica applied in the development of carbon paste electrode for determination of methyl parathion. **J. Sol–Gel Sci. Technol.** v. 72 p. 282–289, 2014.

CARBONELL, Diógenes J. *et al.* Scanning electrochemical microscopy characterization of sol-gel coatings applied on AA2024-T3 substrate for corrosion protection. **Corrosion Science**, v. 111, p. 625–636, 2016.

CARDOSO, Billy N. *et al.* Tuning Anatase-Rutile Phase Transition Temperature: TiO/SiO Nanoparticles Applied in Dye-Sensitized Solar Cells. **International Journal of Photoenergy**, v. 2019, 2019.

CARLONE, Pierpaolo; PALAZZO, Gaetano S. Influence of Process Parameters on Microstructure and Mechanical Properties in AA2024-T3 Friction Stir Welding. **Metallography, Microstructure, and Analysis**, v. 2, n. 4, p. 213–222, 2013.

CAVALCANTE, Felipe Fernandes; DA SILVA, Wanderson Santana. Comportamento Mecânico da Liga de Alumínio 2024 Submetida a Diferentes Tempos de Envelhecimento. **Holos**, v. 8, p. 86, 2017.

CONAMA. Resolução n° 430, de 13 de Maio de 2011. Disponível em: <<http://www2.mma.gov.br/port/conama/legiabre.cfm?codlegi=646>>.

CONAMA. Resolução n° 001, de 23 de Janeiro de 1986. Disponível em: <<http://www2.mma.gov.br/port/conama/res/res86/res0186.html>>.

CODARO, Eduardo Norberto. Estudo da corrosão em ligas de alumínio utilizadas na indústria aeronáutica. 2006. 200 f. **Tese (livre-docência)** - Universidade Estadual Paulista, Faculdade de Engenharia, 2006.

DA SILVA, A. A.M. *et al.* Material flow and mechanical behaviour of dissimilar AA2024-T3 and AA7075-T6 aluminium alloys friction stir welds. **Materials and Design**, v. 32, n. 4, p. 2021–2027, 2011.

DALMORO, V. *et al.* An assessment of the corrosion protection of AA2024-T3 treated with vinyltrimethoxysilane/(3-glycidyloxypropyl)trimethoxysilane. **Corrosion Science**, v. 92, p. 200–208, 2015.

DALMORO, Viviane. Revestimentos À Base De Sílica E Ácido Fosfônico Para Proteção Anticorrosiva Da Liga De Alumínio Aa2024-T3. p. 160, 2013.

DALMORO, Viviane; DOS SANTOS, Joao H.Z.; AZAMBUJA, Denise S. Corrosion behavior of AA2024-T3 alloy treated with phosphonate-containing TEOS. **Journal of Solid State Electrochemistry**, v. 16, n. 1, p. 403–414, 2012.

DE SOUZA, Luana V. *et al.* Strategy to control the amount of titania dispersed on SBA-15 surface preserving its porosity, aiming to develop a sensor for electrochemical evaluation of antibiotics. **Microporous and Mesoporous Materials**, v. 287, n. November 2018, p. 203–210, 2019.

DE SOUZA, Luana V. *et al.* The role silica pore structure plays in the performance of modified carbon paste electrodes. **Ionics**. v. 25, p. 3259–3268, 2019.

DEON, M. *et al.* Chitosan-stabilized gold nanoparticles supported on silica/titania magnetic xerogel applied as antibacterial system. **Journal of Sol-Gel Science and Technology**, v. 89, n. 1, p. 333–342, 2019.

DEON, Monique *et al.* Magnetically Responsive Silica Hollow Spheres: Straightforward Synthesis of Accessible Micro-Sized Containers. **Particle and Particle Systems Characterization**, v. 35, n. 10, p. 1–10, 2018.

DEON, Monique *et al.* Mesoporous silica xerogel modified with bridged ionic silsesquioxane used to immobilize copper tetrasulfonated phthalocyanine applied to electrochemical determination of dopamine. **Journal of Solid State Electrochemistry**, v. 19, n. 7, p. 2095–2105, 2015.

DRESSLER, Ulrike; BIALLAS, Gerhard; ALFARO MERCADO, Ulises. Friction stir welding of titanium alloy TiAl6V4 to aluminium alloy AA2024-T3. **Materials Science and Engineering A**, v. 526, n. 1–2, p. 113–117, 2009.

ESIN, V. A. *et al.* Precipitation-hardness map for Al–Cu–Mg alloy (AA2024-T3). **Journal of Alloys and Compounds**, v. 854, 2021.

FALCONI, V. **TQC Controle da Qualidade Total** no estilo japonês. 9ª ed. Falconi editora, Belo Horizonte, 2014.

GENTIL, Vicente. **Corrosão**. 3 ed. Rio de Janeiro: LTC, 1996. 345 p.

GLENN, A. M. *et al.* Corrosion of AA2024-T3 Part III: Propagation. **Corrosion Science**, v. 53, n. 1, p. 40–50, 2011.

- GLORIA, Antonio *et al.* Alloys for aeronautic applications: State of the art and perspectives. **Metals**, v. 9, n. 6, p. 1–26, 2019.
- GRIBB, A. A.; BANFIELD, J. F. Particle size effects on transformation kinetics and phase stability in nanocrystalline TiO₂, *American Mineralogist*, vol. 82, no. 7-8, pp. 717–728, 1997.
- GUO, Y.; FRANKEL, G. S. Active corrosion inhibition of AA2024-T3 by trivalent chrome process treatment. **Corrosion**, v. 68, n. 4, p. 1–10, 2012a.
- GUO, Y.; FRANKEL, G. S. Characterization of trivalent chromium process coating on AA2024-T3. **Surface and Coatings Technology**, v. 206, n. 19–20, p. 3895–3902, 2012b.
- GUPTA, G. *et al.* Polyaniline-lignosulfonate/epoxy coating for corrosion protection of AA2024-T3. **Corrosion Science**, v. 67, p. 256–267, 2013.
- HUANG, Xuelin; KE, Rui; DONG, Yinsheng. Characterization and corrosion protection of nano-titanium dioxide doped BTSE-GPTMS sol–gel coating on cast Al–Si alloy. **Journal of Sol-Gel Science and Technology**, v. 94, n. 3, p. 671–680, 2020.
- HUGHES, A. E. *et al.* A consistent description of intermetallic particle composition: An analysis of ten batches of AA2024-T3. **Surface and Interface Analysis**, v. 45, n. 10, p. 1558–1563, 2013.
- HUGHES, A. E. *et al.* Corrosion of AA2024-T3 Part II: Co-operative corrosion. **Corrosion Science**, [s. l.], v. 53, n. 1, p. 27–39, 2011.
- HUGHES, A. E. *et al.* Sheet AA2024-T3: A new investigation of microstructure and composition. **Surface and Interface Analysis**, v. 42, n. 4, p. 334–338, 2010.
- IANNUZZI, M.; FRANKEL, G. S. Mechanisms of corrosion inhibition of AA2024-T3 by vanadates. **Corrosion Science**, v. 49, n. 5, p. 2371–2391, 2007.
- JANTARASRICHA, Tanakorn; PANICH, Sansot; CHONGBUNWATANA, Komkamol. Development of stress-and strain-based fracture forming limit curves of sheet aluminium-alloy aa2024-t3 through various approaches. **Key Engineering Materials**, v. 856 KEM, p. 57–65, 2020.
- KANG, Ju *et al.* In-situ investigation on the pitting corrosion behavior of friction stir welded joint of AA2024-T3 aluminium alloy. **Corrosion Science**, v. 52, n. 2, p. 620–626, 2010.
- KOHLRAUSCH, E. C. *et al.* Polymorphic phase study on nitrogen-doped TiO₂ nanoparticles: effect on oxygen site occupancy, dye sensitized solar cells efficiency and hydrogen production. **RSC Advances**, vol. 5, no. 123, p. 101276–101286, 2015.
- LEBLANC, P.; FRANKEL, G. S. A Study of Corrosion and Pitting Initiation of AA2024-T3 Using Atomic Force Microscopy. **Journal of The Electrochemical Society**, v. 149, n. 6, p. B239, 2002.
- LEGGAT, R. B. *et al.* Performance of Hydrotalcite Conversion Treatments on AA2024-T3 When Used in a Coating System. **Corrosion**, v. 58, n. 4, p. 322–328, 2002.

LI, Liangliang; WHITMAN, Brandon W.; SWAIN, Greg M. Characterization and Performance of a Zr/Ti Pretreatment Conversion Coating on AA2024-T3. **Journal of The Electrochemical Society**, v. 162, n. 6, p. C279–C284, 2015.

LI, Mei *et al.* Electro-assisted preparation of dodecyltrimethoxysilane/TiO₂ composite films for corrosion protection of AA2024-T3 (aluminum alloy). **Electrochimica Acta**, v. 55, n. 8, p. 3008–3014, 2010.

LIBERINI, Mariacira *et al.* Nano-TiO₂ coatings on aluminum surfaces by aerosol flame synthesis. **Thin Solid Films**, v. 609, p. 53–61, 2016.

LITTLE, D. A.; JAKAB, M. A.; SCULLY, J. R. Effect of surface pretreatment on the underpaint corrosion of AA2024-T3 at various temperatures. **Corrosion**, v. 62, n. 4, p. 300–315, 2006.

LIU, Jianhua *et al.* Silane modification of titanium dioxide-decorated graphene oxide nanocomposite for enhancing anticorrosion performance of epoxy coatings on AA-2024. **Journal of Alloys and Compounds**, v. 744, p. 728–739, 2018.

MABROUKI, Tarek *et al.* Numerical and experimental study of dry cutting for an aeronautic aluminium alloy (A2024-T351). **International Journal of Machine Tools and Manufacture**, v. 48, n. 11, p. 1187–1197, 2008.

MEKERIDIS, Evaggelos D.; KARTSONAKIS, Ioannis A.; KORDAS, George C. Multilayer organic-inorganic coating incorporating TiO₂ nanocontainers loaded with inhibitors for corrosion protection of AA2024-T3. **Progress in Organic Coatings**, v. 73, n. 2–3, p. 142–148, 2012.

MUSSA, Magdi Hassn *et al.* Study the Enhancement on Corrosion Protection by Adding PFDTES to Hybrid Sol-Gel on AA2024-T3 Alloy in 3.5% NaCl Solutions. **Albahit journal of applied sciences**, v. 2, n. 1, p. 61–68, 2021.

OHNO, Tomoya *et al.* Size effect of TiO₂-SiO₂ nano-hybrid particle. **Materials Chemistry and Physics**, v. 113, n. 1, p. 119–123, 2009.

OSORIO, Alice Gonçalves *et al.* Synthesis and characterization of magnetic carbon nanotubes/silsesquioxane nanocomposite thin films. **Applied Surface Science**, v. 371, p. 9–15, 2016.

PALANIVEL, Vignesh; HUANG, Y.; VAN OOIJ, Wim J. Effects of addition of corrosion inhibitors to silane films on the performance of AA2024-T3 in a 0.5 M NaCl solution. **Progress in Organic Coatings**, v. 53, n. 2, p. 153–168, 2005.

PAUSSA, L. *et al.* Investigation of AA2024-T3 surfaces modified by cerium compounds: A localized approach. **Corrosion Science**, v. 78, p. 215–222, 2014.

PENG, Dongdong *et al.* Hybrid sol-gel coating incorporated with TiO₂ nanosheets and anti-corrosive effects on AA2024-T3. **Anti-Corrosion Methods and Materials**, v. 66, n. 2, p. 215–221, 2019.

PRAKASHAIAH, B. G.; SHETTY, A. Nityananda; RANI, B. E.Amitha. Enhancement of Anticorrosion Properties of Epoxy Based Primer Coating by Bis[[3,4-Dihydroxyphenylmethylene]

carbonothioicdihydrazide] on AA2024-T3 Alloy. **Surface Engineering and Applied Electrochemistry**, v. 56, n. 5, p. 610–623, 2020.

QUEIROZ, Fernanda Martins. Estudo Do Comportamento De Corrosão Dos Intermetálicos Presentes Na Liga Aa2024-T3, Por Meio De Técnicas De Microscopia Associadas a Técnicas Eletroquímicas. p. 1–113, 2008.

RALSTON, K. D. *et al.* Effect of processing on grain size and corrosion of AA2024-T3. **Corrosion**, v. 67, n. 10, p. 1–10, 2011.

RIVERO, Pedro J. *et al.* Hydrophobic and Corrosion Behavior of Sol-Gel Hybrid Coatings Based on the Combination of TiO₂ NPs and Fluorinated Chains for Aluminum Alloys Protection. **Metals**, v. 8, n. 12, 2018.

ROARCH, P.; SHIRTCLIFFE, N. Superhydrophobicity and Self-Cleaning. **Self-Clean. Mater. Surf.**, John Wiley & Sons Ltd: 2013, pp 1-32.

RODIČ, Peter *et al.* Study of the synergistic effect of cerium acetate and sodium sulphate on the corrosion inhibition of AA2024-T3. **Electrochimica Acta**, v. 308, p. 337–349, 2019.

RODIČ, Peter *et al.* The effect of copolymerisation on the performance of acrylate-based hybrid sol-gel coating for corrosion protection of AA2024-T3. **Progress in Organic Coatings**, v. 147, n. April, 2020.

SAENZ DE MIERA, M. *et al.* Preferential anodic oxidation of second-phase constituents during anodising of AA2024-T3 and AA7075-T6 alloys. **Surface and Interface Analysis**, v. 42, n. 4, p. 241–246, 2010.

SHISHINO, Ken; SHISHINO, Ken. Effect of Galvanic Corrosion on Crack Propagation of Cold Expanded Holes in AA2024-T3 Embry-Riddle Aeronautical University. 2021.

SIMBAR, Ali Reza *et al.* Corrosion behavior of functionally graded and self-healing nanostructured TiO₂-Al₂O₃ - Benzotriazole coatings deposited on AA 2024-T3 by the sol-gel method. **Materials Chemistry and Physics**, v. 240, 2020.

SMITH, Kassiopeia A. *et al.* Effects of intermediate energy heavy-ion irradiation on the microstructure of rutile TiO₂ single crystal. **Journal of the American Ceramic Society**, v. 101, n. 9, p. 4357–4366, 2018.

STARKE, E. A.; STALEY, J. T. Application of modern aluminium alloys to aircraft. **Fundamentals of Aluminium Metallurgy: Production, Processing and Applications**, v. 32, n. 95, p. 747–783, 2010.

VISSER, P. *et al.* The chemical throwing power of lithium-based inhibitors from organic coatings on AA2024-T3. **Corrosion Science**, v. 150, n. November 2018, p. 194–206, 2019.

VISSER, Peter *et al.* Mechanism of Passive Layer Formation on AA2024-T3 from Alkaline Lithium Carbonate Solutions in the Presence of Sodium Chloride. **Journal of The Electrochemical Society**, v. 165, n. 2, p. C60–C70, 2018.

VOEVODIN, N. N.; BALBYSHEV, V. N.; DONLEY, M. S. Investigation of corrosion protection performance of sol-gel coatings on AA2024-T3. **Progress in Organic Coatings**, v. 52, n. 1 SPEC. ISS., p. 28–33, 2005.

WATTÉ, Jonathan *et al.* Recent advances in low-temperature deposition methods of transparent, photocatalytic TiO₂ coatings on polymers. **Coatings**, v. 8, n. 4, 2018.

WATTÉ, Jonathan *et al.* Titania Nanocrystal Surface Functionalization through Silane Chemistry for Low Temperature Deposition on Polymers. **ACS Applied Materials and Interfaces**, v. 8, n. 43, p. 29759–29769, 2016.

WILLIAMS, Geraint; COLEMAN, Andrew J.; MCMURRAY, H. Neil. Inhibition of Aluminium Alloy AA2024-T3 pitting corrosion by copper complexing compounds. **Electrochimica Acta**, v. 55, n. 20, p. 5947–5958, 2010.

WILLIAMS, Geraint; MCMURRAY, H. Neil. Polyaniline inhibition of filiform corrosion on organic coated AA2024-T3. **Electrochimica Acta**, v. 54, n. 17, p. 4245–4252, 2009.

XAVIER, Joseph Raj. Electrochemical and dynamic mechanical studies of newly synthesized polyurethane/SiO₂-Al₂O₃ mixed oxide nanocomposite coated steel immersed in 3.5% NaCl solution. **Surfaces and Interfaces**, v. 22, n. November 2020, p. 100848, 2021.

XUE, Bing *et al.* Corrosion protection of AA2024-T3 by sol-gel film modified with graphene oxide. **Journal of Alloys and Compounds**, v. 725, p. 84–95, 2017.

ZHANG, Junqing; ZHANG, Lei. Polystyrene/TiO₂ Nanocomposite Coatings to Inhibit Corrosion of Aluminum Alloy 2024-T3. research-article. **ACS Applied Nano Materials**, v. 2, n. 10, p. 6368–6377, 2019.

ZHANG, W. F. *et al.* Raman scattering study on anatase TiO₂ nanocrystals. **Journal of Physics D: Applied Physics**, v. 33, n. 8, p. 912–916, 2000.

ZHANG, Weilong; FRANKEL, G. S. Anisotropy of localized corrosion in AA2024-T3. **Electrochemical and Solid-State Letters**, v. 3, n. 6, p. 268–270, 2000.

ZHANG, Xinxin *et al.* Intergranular corrosion in AA2024-T3 aluminium alloy: The influence of stored energy and prediction. **Corrosion Science**, v. 155, n. November 2018, p. 1–12, 2019.

ZUBILLAGA, O. *et al.* Synthesis of anodic films in the presence of aniline and TiO₂ nanoparticles on AA2024-T3 aluminium alloy. **Thin Solid Films**, [s. l.], v. 517, n. 24, p. 6742–6746, 2009. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.tsf.2009.05.039>

APÊNDICE A

Tabela A.1 - Porcentagem molar de Titânio e Silício dos materiais S0, S3, S5 e S10 obtidas via EDS.

	S0	S3	S5	S10
Ti	98±3	97±3	94±3	90±3
Si	2±1	3±1	6±2	10±2

Figura A1 - Placa cortada da liga de alumínio AA2024-T3 antes (a) e após (b) o preparo (lixar e polir).

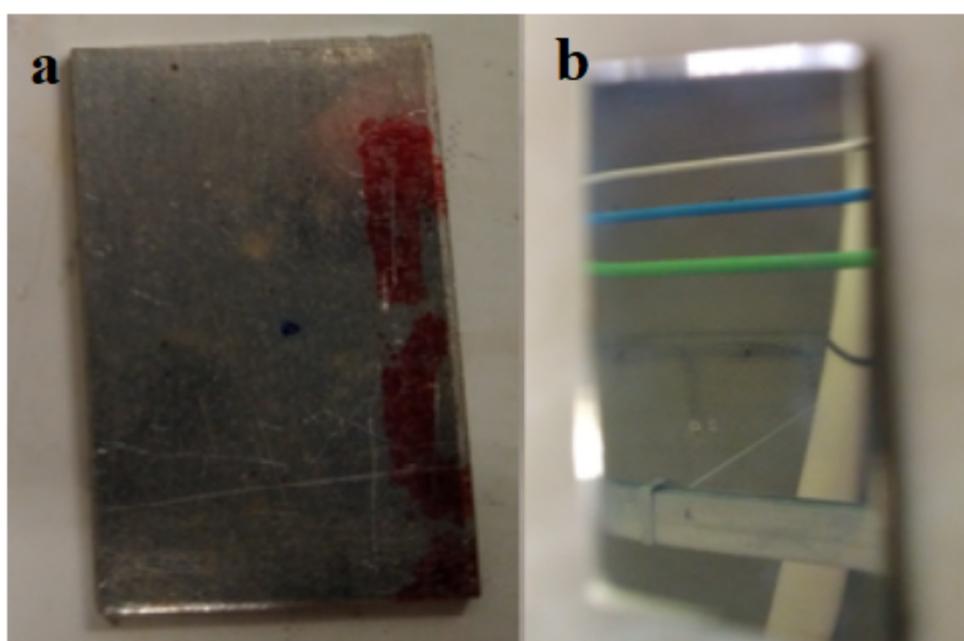


Figura A2 - A esquerda, a placa cortada da liga de alumínio AA2024-T3 em um suporte; ao centro as lixas d'água de diferentes granulometrias em bandeja; e à direita o equipamento polítrix utilizado para polir as placas.



Figura A3 - Sistema de dip-coating utilizado para revestir as ligas.



Figura A.4 - Exemplo do mapeamento dos elementos oxigênio, silício e titânio, realizado para as imagens obtidas via microscopia eletrônica de varredura, para as amostras de titânia e sílica.

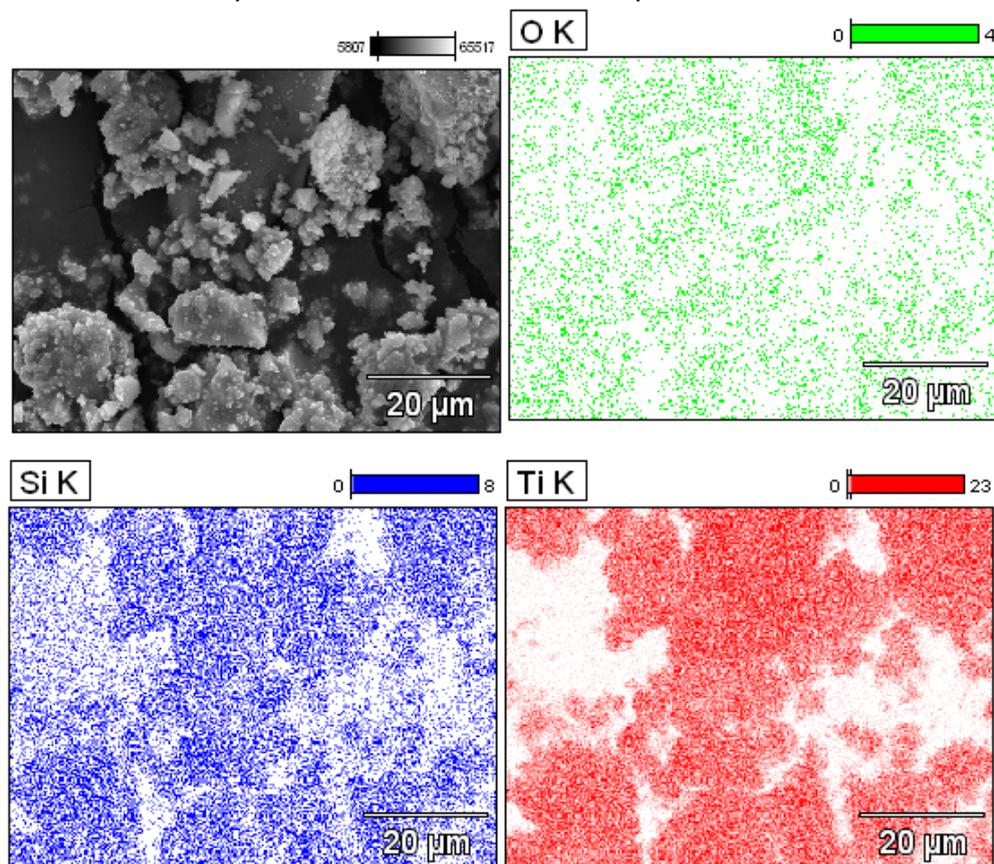


Figura A.5 - Difratoograma de Raios X da amostra S0 ao término da síntese e após tratamento térmico à 300 °C, 400°C, 500°C, 600°C, 700°C, 800°C, 900°C e 1000°C, organizadas da margem inferior à margem superior, em ordem crescente de temperatura. .

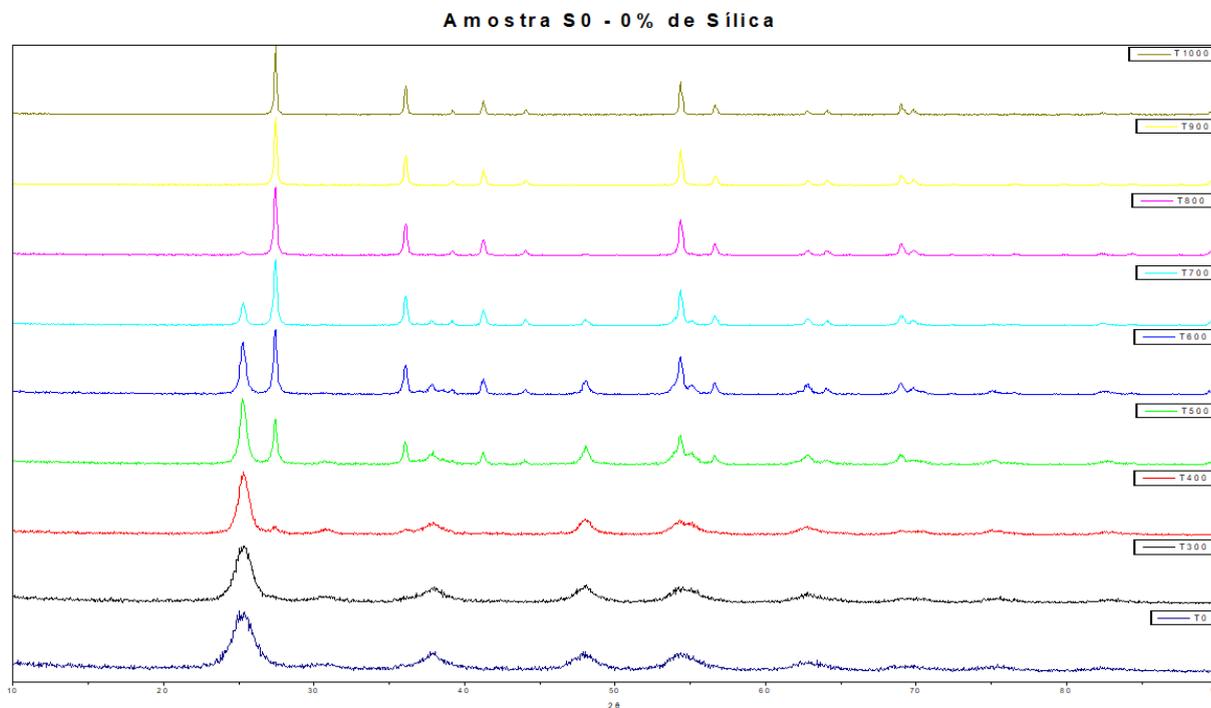


Figura A.6 - Difratoograma de Raios X da amostra S3 ao término da síntese e após tratamento térmico à 300 °C, 400°C, 500°C, 600°C, 700°C, 800°C, 900°C e 1000°C, organizadas da margem inferior à margem superior, em ordem crescente de temperatura.

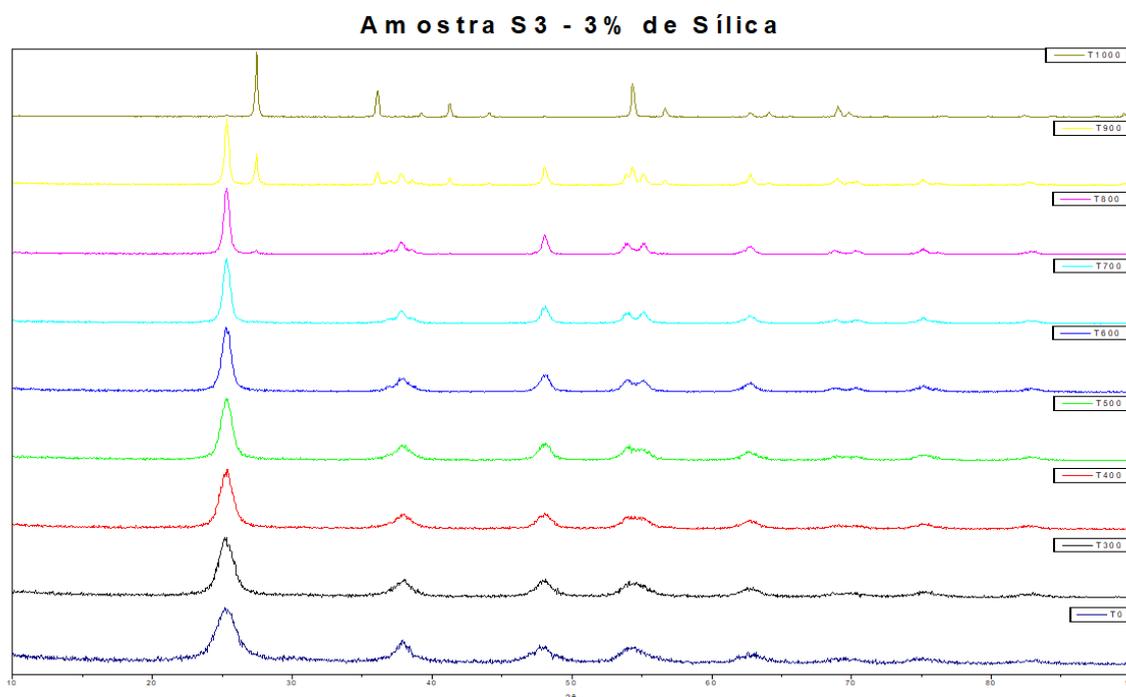


Figura A.7 - Difratoograma de Raios X da amostra S5 ao término da síntese e após tratamento térmico à 300 °C, 400°C, 500°C, 600°C, 700°C, 800°C, 900°C e 1000°C, organizadas da margem inferior à margem superior, em ordem crescente de temperatura

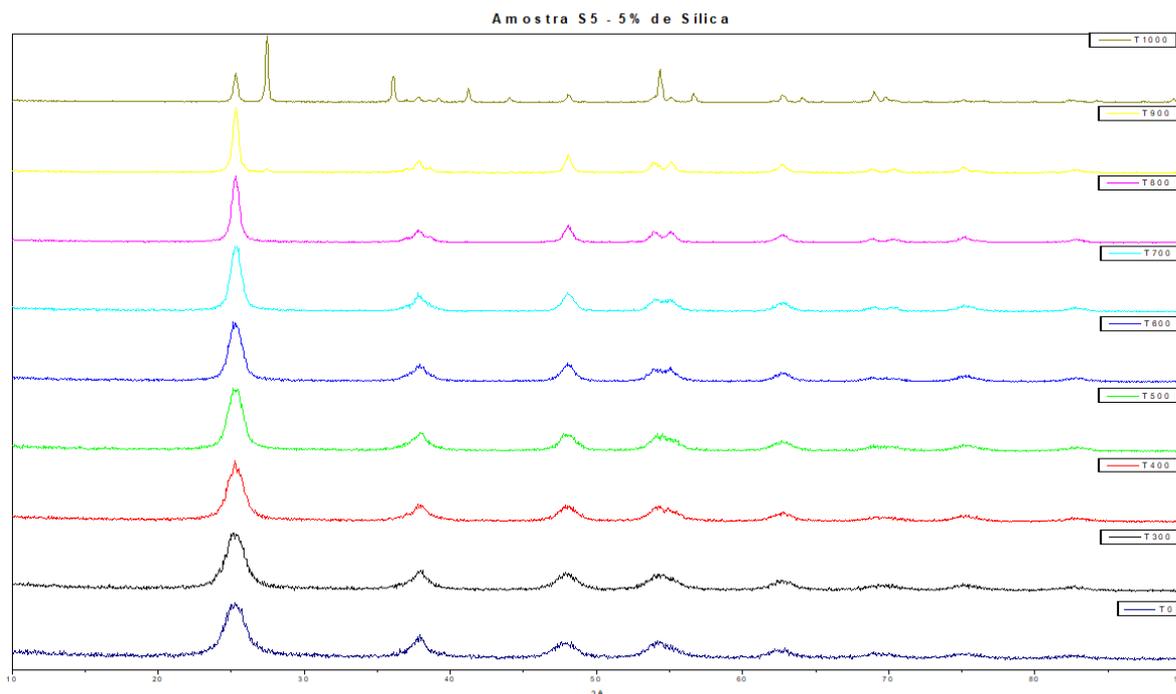


Figura A.8 - Difratoograma de Raios X da amostra S10 ao término da síntese e após tratamento térmico à 300 °C, 400°C, 500°C, 600°C, 700°C, 800°C, 900°C e 1000°C, organizadas da margem inferior à margem superior, em ordem crescente de temperatura.

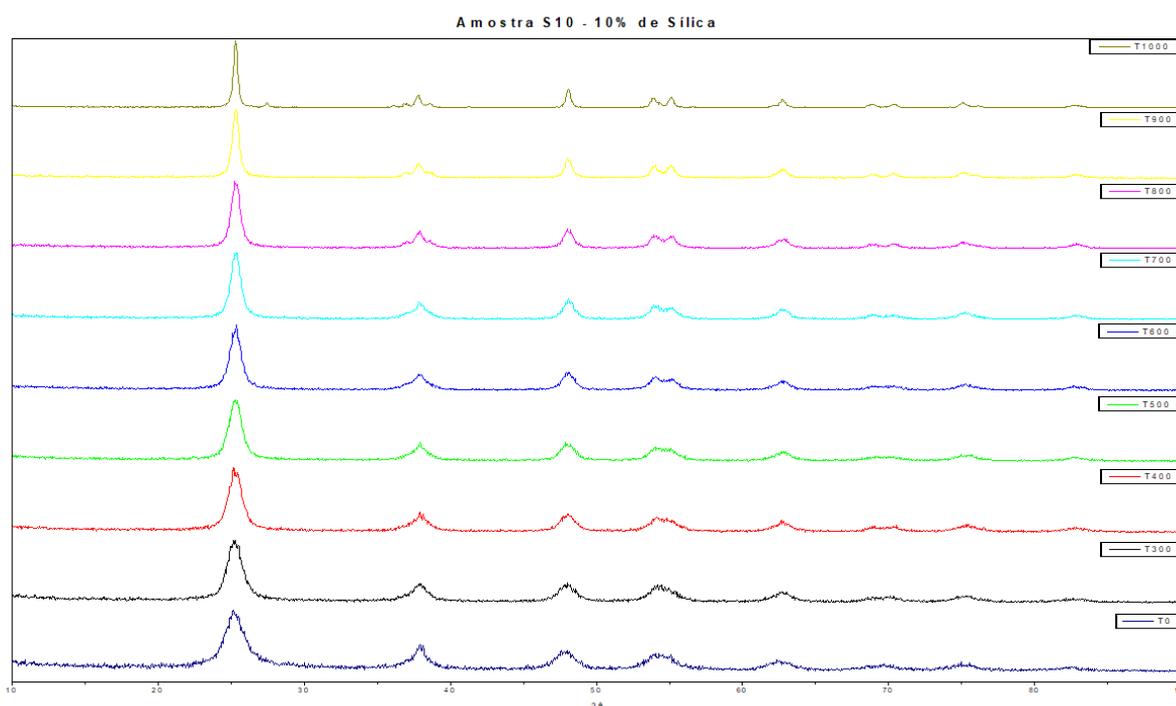


Figura A.9 - Espectros Raman das amostras antes e após calcinação.

