

NAYARIT ALEXANDRA MATA ALAYÓN

Influência do tratamento químico e mecânico da haloisita no seu carregamento com inibidores de corrosão para obtenção de tintas autorreparadoras

São Paulo

2017

Departamento de Engenharia
Metalúrgica e de Materiais da
Escola Politécnica da USP

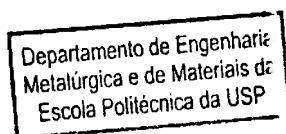
NAYARIT ALEXANDRA MATA ALAYÓN

Influência do tratamento químico e mecânico da haloisita no seu carregamento com inibidores de corrosão para obtenção de tintas autorreparadoras

**Trabalho de formatura apresentado à
Escola Politécnica da Universidade de
São Paulo para a obtenção do Diploma
de Engenheiro de Materiais**

São Paulo

2017



NAYARIT ALEXANDRA MATA ALAYÓN

Influência do tratamento químico e mecânico da haloisita no seu carregamento com inibidores de corrosão para obtenção de tintas autorreparadoras

**Trabalho de formatura apresentado à
Escola Politécnica da Universidade de São
Paulo para a obtenção do Diploma de
Engenheiro de Materiais**

**Área de Concentração:
Engenharia de Materiais**

**Orientadora:
Prof.^a Dra. Idalina Vieira Aoki
Prof.^a Dra. Nathalie Ochoa**

São Paulo

2017

Dedico este trabalho à minha família,
especialmente aos meus pais pelo sacrifício, amor e
apoio incondicional em cada etapa da minha vida

AGRADECIMENTOS

Agradeço a Deus por ser meu guia, por cuidar de mim, por me dar força nos momentos mais difíceis e pelas oportunidades que ensinaram a ser melhor cada dia.

Agradeço aos meus pais, Juan Pablo e Nayarit, pelo amor infinito, pelo seu apoio, por sempre fazer até o impossível por mim, por ser exemplo de perseverança, disciplina e superação e o mais importante por ter me ensinado valores que me tornaram a pessoa que eu sou atualmente.

Agradeço a minha irmã, Ariadna, pela companhia, pelo seu apoio, pelo seu amor e pelos momentos de aprendizagem e felicidade.

Agradeço à minha avó Ofelia e ao meu anjo Raúl por ser uma peça fundamental no meu crescimento pessoal e acadêmico, por ter as palavras corretas no momento certo e por seu amor infinito. Sem vocês, meus sonhos nunca teriam sido realizados.

Agradeço a toda a minha família porque me ajudaram na culminação dessa etapa e em todas as fases da minha vida. Agradeço a todos os meus tios, tias, primos e primas porque contribuíram imensamente para o meu crescimento, porque o amor e a união familiar foram indispensáveis durante toda essa etapa.

Agradeço a Gustavo por ter me acompanhado desde os primeiros anos da minha vida universitária, por todo o apoio, amor e palavras de incentivo que foram necessárias nos momentos mais difíceis. Agradeço pela paciência e especialmente por compreender todos os sacrifícios.

Agradeço a minha Universidade Simón Bolívar e aos meus professores por todos os aprendizados e conselhos, porque foram testemunhas do meu crescimento pessoal e acadêmico. Agradeço por ter acreditado em mim e por me dar a oportunidade de participar deste programa de intercâmbio.

Agradeço à Universidade de São Paulo por ter me aceitado e pelas infinitas oportunidades de aprendizagem. Especialmente agradeço aos professores do Departamento de Engenharia Metalúrgica e de Materiais da Escola Politécnica pelo apoio brindado desde minha chegada no Brasil.

Agradeço a Professora Doutora Nathalie Ochoa por ter me iniciado no mundo da corrosão, pela constante motivação, pelos conselhos valiosos e pelas exigências para me tornar uma excelente profissional.

Agradeço a minha orientadora a Professora Doutora Idalina Vieira Aoki por aceitar a responsabilidade de eu fazer parte de seu laboratório e por ter me dado a oportunidade de trabalhar em um projeto importante que me ajudou a obter uma infinidade de conhecimentos de corrosão e de múltiplas áreas. Agradeço imensamente por ter acreditado em mim e pelos momentos vividos no laboratório que me ajudaram a crescer pessoal e academicamente.

Agradeço a minhas “Materiochicas”, Andrea, Patricia e Grécia, porque são as melhores amigas que eu poderia ter, obrigado pela amizade e os momentos de estresse e loucura que eu vivi com vocês, cada uma me ensinou coisas importantes que me ajudaram a crescer como pessoa.

Agradeço a toda a equipe do Laboratório de Corrosão e Eletroquímica da Universidade de São Paulo, aos meus companheiros Fernando, Suelen, Brunela, Sergio, Tiago e Tereza, pelo apoio prestado nos últimos meses, por ter me ajudado com a língua portuguesa, por me ensinar sua bela cultura, pelas conversas, pelos conselhos, pelos risos e pela aprendizagem acadêmica que foi muito importante para mim.

RESUMO

A aplicação de revestimentos sobre os substratos metálicos é uma das técnicas de proteção contra a corrosão que é mais utilizada atualmente em diferentes estruturas. Apesar de apresentar uma boa proteção e um bom acabamento estético, os sistemas de pinturas são propensos a sofrer danos causados por uma má aplicação ou defeitos produzidos durante o tempo de serviço, ocasionando que o metal fique exposto ao meio agressivo e dando início ao processo corrosivo. Por isso, nasceu a necessidade de criar revestimentos com o poder de autorreparação (self-healing), que contenham nano ou micropartículas com substâncias formadoras de filme ou inibidor de corrosão encapsulado que frente a mudanças locais como variação no pH, promovam a liberação do inibidor protegendo o substrato. Neste trabalho foi utilizado o argilomineral haloisita que apresenta uma estrutura tubular de comprimento aproximado de 0,5-2 μ m, diâmetro externo de 50-200nm e diâmetro interno de 10-50nm, para carregar o inibidor de corrosão dodecilamina. Com o objetivo de aumentar o lúmen interno dos nanotubos de haloisita e conseguir que maior quantidade de inibidor de corrosão possa ser carregada, foram realizados tratamentos com ácido sulfúrico 2mol/L em diferentes condições de tempo e temperatura. A haloisita tratada com ácido foi avaliada através de técnicas de caracterização, para identificar a melhor condição. Essas técnicas foram microscopia eletrônica de varredura, difração laser, difração de raios-x e análise termogravimétrica (TGA). Adicionalmente a haloisita apresenta de forma natural aglomerado de partículas que dificulta a adição dela na tinta, por isso, foi estudado o tamanho de partícula da haloisita utilizando moagem de alta energia e sonda ultrassônica. Depois da etapa de caracterização, foi estudada a cinética de liberação do inibidor carregado na haloisita tratada em diferentes condições, através de espectroscopia de impedância eletroquímica numa solução de NaCl 0,1mol/L a pH 2, 6,2 e 9 contendo 1% m/m de haloisita carregada. Entre as cinéticas obtidas a haloisita tratada com ácido sulfúrico a 90°C por 10h apresentou uma cinética de liberação inicial rápida e que depois era mantida no tempo, no entanto a haloisita tratada com ácido sulfúrico a 75°C por 14h mostrou uma cinética de liberação que aumenta linearmente no tempo, o que resultou na combinação de 50/50 da haloisita obtida nestas duas condições para prolongar o efeito de proteção. Para avaliar o comportamento da haloisita na tinta, corpos de provas de aço carbono ABNT 1020 foram revestidos com duas demãos de tinta alquídica, sendo a primeira camada

adicionada com 2 e 5% em massa da mistura de haloisita contendo inibidor de corrosão. O efeito autorreparador da tinta foi avaliado por espectroscopia de impedância eletroquímica e por ensaios acelerados em câmara de névoa salina. Também foi avaliada a aderência da tinta com e sem haloisita pelo método pull-off.

Palavras-chave: haloisita, inibidor de corrosão, dodecilamina, *self-healing*, revestimento.

ABSTRACT

The application of coatings on metal substrates is one of the most commonly used corrosion protection techniques in different structures. In spite of presenting a good protection and aesthetic finish surface, painting systems are prone to damage due to poor application or defects produced during the service time, causing the metal to be exposed to the aggressive environment and initiating the corrosive process. Therefore, the need to create self-healing coatings with nanoparticles or microparticles with film-forming substances or encapsulated corrosion inhibitors, that with local changes such as pH variation would promote the release of the inhibitor and protect the substrate. In this work was used the halloysite clay, which presents a tubular structure of approximately length of 0.5-2 μ m, external diameter of 50-200nm and internal diameter of 10-50nm, to load the corrosion inhibitor dodecylamine. In order to increase the internal lumen of the halloysite nanotubes and thus to obtain that more amount of corrosion inhibitor can be loaded, treatments with sulfuric acid 2mol / L were done in different conditions of time and temperature. Acid-treated halloysite was evaluate by characterization techniques to identify the best condition. These techniques were scanning electron microscopy, laser diffraction, x-ray diffraction and thermogravimetric analysis (TGA). In addition, the halloysite naturally exhibits the agglomeration of particles that make difficult to add it to the paint, so the particle size of the haloisite was studied using high-energy grinding and ultrasonic probe. After the characterization, the kinetics of the release of the loaded inhibitor in the treated halloysite was studied under different conditions by electrochemical impedance spectroscopy in a 0.1 mol / L NaCl solution at pH 2, 6.2 and 9 containing 1% wt of haloisite with inhibitor. The results of the inhibitor release kinetics indicate that the halloysite treated with sulfuric acid at 90°C for 10h showed a fast initial release kinetics and then was maintained in time, however the halloysite treated with sulfuric acid at 75 ° C for 14h showed release kinetics which increases linearly over time, which resulted in the 50/50 combination of halloysite obtained in these two conditions to prolong the protective effect. To evaluate the behavior of halloysite in the paint, ABNT 1020 carbon steel samples were coated with two layers of alkyd paint, the first layer being added with 2 or 5 mass% of the halloysite mixture containing corrosion inhibitor. The self-healing effect of the paint was evaluate by electrochemical impedance spectroscopy and accelerated corrosion tests

in the salt spray chamber. It was also evaluated the adhesion of the paint with and without halloysite by the pull-off method.

Keywords: halloysite, corrosion inhibitor, dodecylamine, self-healing, coating.

SUMÁRIO

LISTA DE FIGURAS.....	i
LISTA DE TABELAS	viii
1 INTRODUÇÃO	21
2 REVISÃO DA LITERATURA	22
2.1 CORROSÃO ATMOSFÉRICA.....	22
2.2 REVESTIMENTOS ORGÂNICOS ANTICORROSIVOS	23
2.2.1 Componentes básicos de um revestimento	23
2.2.2 Mecanismos de proteção dos revestimentos anticorrosivos.....	25
2.3 INIBIDORES DE CORROSÃO	25
2.4 REVESTIMENTO AUTORREPARADOR PELA INCORPORAÇÃO DE ADITIVOS	26
2.4.1 Nanocápsulas para carregamento com inibidores de corrosão.....	26
2.5 ARGILOMINERAL HALOISITA	33
2.6 TRATAMENTO DO ARGILOMINERAL HALOISITA PARA SEU CARREGAMENTO COM INIBIDOR.....	37
2.6.1 Tratamento com ácidos.....	37
2.7 TÉCNICAS DE CARACTERIZAÇÃO DO ARGILOMINERAL HALOISITA	40
2.7.1 Difração por raios-X (DRX)	40
2.7.2 Microscopia eletrônica de varredura (MEV).....	42
2.7.3 Difração a laser	43
2.7.4 Análise termogravimétrica (TGA/DTG)	44
2.8 TÉCNICA DE ENCAPSULAMENTO DE INIBIDORES DE CORROSÃO EM NANOCÁPSULAS	46
2.9 TÉCNICAS DE AVALIAÇÃO DO EFEITO AUTORREPARADOR EM TINTAS ADITIVADAS	47
2.9.1 Espectroscopia de impedância eletroquímica (EIE)	47
3 MATERIAIS E MÉTODOS.....	53
3.1 MATERIAIS E REAGENTES	53
3.2 MÉTODOS	54
3.2.1 Preparo do argilomineral haloisita para seu carregamento	54
3.2.2 Técnicas de caracterização dos nanotubos de haloisita antes e depois do tratamento 55	
3.2.3 Preparo do inibidor de corrosão para poder ser encapsulado	55

3.2.4	Carregamento dos nanotubos de haloisita com inibidor de corrosão dodecilamina	56
3.2.5	Preparo do revestimento aditivado com nanotubos de haloisita contendo dodecilamina.....	56
3.2.6	Preparo dos corpos de prova para a aplicação dos revestimentos contendo nanotubos de haloisita com dodecilamina.....	56
3.2.7	Determinação da rugosidade dos corpos de prova jateados.....	57
3.2.8	Aplicação do revestimento contendo nanotubos de haloisita com dodecilamina sobre os corpos de prova.....	57
3.2.9	Determinação da espessura das camadas úmida e secas de tinta	58
3.2.10	Medida de aderência da tinta no corpo de prova	59
3.2.11	Ensaio Eletroquímico.....	59
3.2.12	Ensaio acelerado de corrosão em câmara de névoa salina	61
4	RESULTADOS E DISCUSSÕES	62
4.1	RESULTADOS DAS TÉCNICAS DE CARACTERIZAÇÃO DOS NANOTUBOS DE HALOISITA ANTES E DEPOIS DOS TRATAMENTOS MECÂNICOS E QUÍMICOS	62
4.1.1	Microscopia eletrônica de varredura (MEV).....	62
4.1.2	Determinação de tamanho de partícula por difração laser	70
4.1.3	Difração de raios-X (XRD)	75
4.1.4	Análise termogravimétrica (TGA).....	78
4.2	AVALIAÇÃO POR EIE DA CINÉTICA DE LIBERAÇÃO DO INIBIDOR DODECILAMINA ENCAPSULADO EM NANOTUBOS DE HALOISITA BRUTA E TRATADA EM DIFERENTES VALORES DE PH.....	82
4.2.1	Cinética de liberação do inibidor encapsulado dentro dos nanotubos da haloisita para diferentes pHs	82
4.3	DETERMINAÇÃO DA RUGOSIDADE DOS CORPOS DE PROVA JATEADOS.....	98
4.4	ESPESSURA DA CAMADA SECA	99
4.5	ENSAIOS DE ADERÊNCIA DA TINTA ADITIVADA COM NANOTUBOS DE HALOISITA SEM E COM INIBIDOR NOS CORPOS DE PROVA PINTADOS.....	101
4.6	AVALIAÇÃO DO EFEITO REPARADOR DO REVESTIMENTO ALQUÍDICO ADITIVADO COM NANOTUBOS DE HALOISITA COM INIBIDOR DODECILAMINA APLICADO SOBRE AÇO CARBONO ABNT 1020	102
4.6.1	Método de espectroscopia de impedância eletroquímica (EIS).....	102
4.6.2	Ensaio acelerado de corrosão em câmara de névoa salina	107
5	CONCLUSÕES	111
6	SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS.....	114

7	REFERÊNCIA BIBLIOGRÁFICAS	115
----------	--	------------

LISTA DE FIGURAS

Figura 1- Representação esquemática da capacidade autorreparadora do revestimento por ação do nanocápsulas contendo inibidor de corrosão. (SHCHUKINA, SHCHUKIN, GRIGORIEV, 2017)	27
Figura 2 - Representação esquemática da formação de nanoreservorios por Layer-by-Layer. (a-b) Deposição das camadas por Layer-by-Layer. (e-f) Decomposição do núcleo. (SHCHUKINA, SHCHUKIN, GRIGORIEV, 2017)	28
Figura 3 - Mapa de densidade de corrente por SVET medido na superfície da liga de alumínio AA2024 com defeito artificial (a-b), revestido com sol-gel de sílica-zircônia sem adição de nanocápsulas (c,e,g) e com adição de nanocápsulas (d,f,h). Os mapas foram obtidos a 5 (c,d), 24 (e,f) e 26 (g,h) horas depois da formação do defeito. Unidade da escala: $\mu\text{A cm}^{-2}$. (SHCHUKINA, SHCHUKIN, GRIGORIEV, 2017)	29
Figura 4 - Imagens dos corpos de prova e o mapa de densidade de corrente por SVET em revestimento de tinta alquídicas (a) Sem adição de nanopartículas de sílica (b) Com adição de nanopartículas de sílica para diferentes tempos de imersão em solução de NaCl 0,01 mol/L. (FALCON, 2015)	30
Figura 5 - Mapa de densidade de corrente para corpos de prova com tinta alquídicas e sem sílica mesoporosa, com defeito provocado e em imersão em 0.05M de NaCl. (FALCON, 2015)	32
Figura 6 - Mapa de densidade de corrente para corpos de prova com tinta alquídicas e com 15%wt de sílica mesoporosa carregada com Dodecilamina, com defeito provocado e em imersão em 0.05M de NaCl. (FALCON, 2015)	32
Figura 7 - Imagem esquemática da (a) estrutura cristalina da Halosita hidratada (10Å), (b) estrutura dos nanotubos. (YUAN, TAN, ANNABI-BERGAYA, 2015)	33

Figura 8 - Mapa de densidade de corrente para corpo de prova com tinta alquídicas, sem nanotubos de Haloisita, com defeito provocado e em solução de 0.01M de NaCl (FALCÓN, 2015)	36
Figura 9 - Mapa de densidade de corrente para corpo de prova com tinta alquídicas, com 10%wt de nanotubos de Haloisita, com defeito provocado e em solução de 0.01M de NaCl (FALCÓN, 2015)	36
Figura 10 - Representação esquemática dos efeitos estruturais da haloisita com tratamento básico e ácido. (YUAN, TAN, ANNABI-BERGAYA, 2015)	38
Figura 11 - Representação esquemática da ação do ácido na haloisita. (ABDULLAYEV et. al, 2012)	38
Figura 12 - Imagens obtidas por TEM depois de tratamento ácido com 20% de remoção da alumina a diferentes temperaturas de tratamento: (a) 80°C e (b) 50°C. (ABDULLAYEV et. al, 2012)	40
Figura 13 - Representação esquemática da interação dos raios-x com a estrutura cristalina (ZHANG et al., 2009)	41
Figura 14 - Representação esquemática do microscópio eletrônico de varredura (ZHANG et al., 2009)	42
Figura 15 - Representação esquemática dos efeitos gerados no microscópio eletrônico de varredura (ZHANG et al., 2009)	43
Figura 16 - Representação esquemática do equipamento de difração laser. (MEDEIROS et al., 2007)	44
Figura 17 - Curva TGA (a) haloisita bruta (H0); (b-e) H1, H3, H8 e H21, haloisita tratada com ácido a diferentes tempos de tratamento. (GAAZ et al. 2016)	45
Figura 18 - Representação esquemática do carregamento da haloisita. (ABDULLAYEV et. al, 2011)	47
Figura 19 - Representação do diagrama de Bode (A) e o diagrama de Nyquist (B) para um sistema de tinta sem defeito. (BASTOS, 1999)	49

Figura 20 - Representação do diagrama de Bode (A) e o diagrama de Nyquist (B) para um sistema de tinta com defeito. (BASTOS, 1999)	50
Figura 21 – Curvas de cinética de liberação do inibidor de corrosão dodecilamina carregado em nanotubos de haloisita a diferentes tempos de imersão em solução de NaCl 0.1mol/L a diferentes valores de pH	51
Figura 22 - Diagramas de Bode para tinta alquídica aditivada com 10% em massa de haloisita carregada com inibidor de corrosão dodecilamina, com defeito e sem defeito imerso numa solução de 0.1 mol/L de NaCl por 4 e 8h. (FALCON et al., 2015)	52
Figura 23 - Representação dos pontos da chapa onde foram realizadas as medidas de rugosidade	57
Figura 24 - Representação dos pontos da chapa onde foram realizadas as medidas de espessura de camada seca	58
Figura 25 - Desenho esquemáticos dos tipos de falha no sistema de tintas segundo a norma ABNT NBR 15877	59
Figura 26 – Célula de três eletrodos utilizada para avaliar a cinética de liberação do inibidor de corrosão dodecilamina carregado na haloisita	60
Figura 27 - Microbroca manual utilizada para realização do defeito na tinta	61
Figura 28 - Foto dos corpos de prova dentro da câmara da névoa salina	61
Figura 29 - Imagens por MEV da haloisita bruta (a) e depois da moagem de alta energia durante 15min com diferentes intensidades 2(b), 6(c) e 8(d)	63
Figura 30 - Imagens por MEV da haloisita bruta (a) e depois da sonda ultrassônica durante 25min a diferentes amplitudes 60%(b), 80%(c) e 100%(d), sem o processo de secagem	64
Figura 31 - Imagens por MEV da haloisita bruta (a) e a diferentes intensidades no moinho de alta energia com 25 min de ultrassom e sem o processo de secagem: 2(b), 6(c) e 8(d)	65

Figura 32 - Imagens por MEV da haloisita bruta (a) e em diferentes intensidades no moinho de alta energia e 25 min de ultrassom em amplitude de 100% e posterior secagem à 40°C: 2(b), 6(c) e 8(d)	66
Figura 33- Imagens obtidas por MEV da haloisita bruta (a) e tratada com ácido sulfúrico (H_2SO_4) a 75°C por 4h (b), 6h (c), 10h (d) e 14h (e)	68
Figura 34 - Imagens obtidas por MEV da haloisita tratada com ácido sulfúrico (H_2SO_4) a 90°C por 4h (a), 6h (b), 10h (c), 14h (d) e 21h (e)	69
Figura 35 - Distribuição volumétrica e curva de valor acumulado em função do tamanho de partícula para haloisita bruta e moída no moinho de alta energia a intensidade de 2, 6 e 8	71
Figura 36 - Distribuição volumétrica de tamanho de partícula por difração laser da haloisita bruta e depois de tratamento com ácido sulfúrico a diferentes temperaturas e tempos	74
Figura 37 - Difração de raios-x para haloisita bruta e tratada com ácido em diferentes condições. H haloisita, Q quartzo, K caulinita	76
Figura 38 - Curva termogravimétrica de perda de massa para haloisita bruta e tratada com ácido sulfúrico a 90°C por 10h e a 75°C por 14h	79
Figura 39 - Curvas derivadas da perda de massa em função da temperatura (DTG) para haloisita bruta e tratada com ácido a 75°C por 14h e 90°C por 10h	81
Figura 40 - Curvas de cinética de liberação do inibidor de corrosão dodecilamina carregado na haloisita tratada com ácido sulfúrico em diferentes condições de tempo e temperatura, e colocados em 1% numa solução de NaCl 0,1 mol/L a pH = 2 a diferentes tempos de imersão em um substrato de aço carbono ABNT 1020	83
Figura 41 - Diagramas de EIE ((a) Diagrama de Nyquist, (b) e (c) Diagrama de Bode) do aço carbono a diferentes tempos de imersão numa solução de NaCl 0,1 mol/L a pH = 2 e contendo 1% de haloisita tratada com ácido sulfúrico a 75°C por 14h e carregada com inibidor de	

corrosão	dodecilamina
.....	85

Figura 42 - Diagramas de EIE ((a) Diagrama de Nyquist, (b) e (c) Diagrama de Bode) do aço carbono a diferentes tempos de imersão numa solução de NaCl 0,1 mol/L a pH = 6.2 e contendo 1% de haloisita tratada com ácido sulfúrico a 75°C por 14h e carregada com inibidor de

corrosão	dodecilamina
.....	86

Figura 43 - Diagramas de EIE ((a) Diagrama de Nyquist, (b) e (c) Diagrama de Bode) do aço carbono a diferentes tempos de imersão numa solução de NaCl 0,1 mol/L a pH = 9 e contendo 1% de haloisita tratada com ácido sulfúrico a 75°C por 14h e carregada com inibidor de

corrosão	dodecilamina
.....	87

Figura 44 - Diagramas de EIE ((a) Diagrama de Nyquist, (b) e (c) Diagrama de Bode) do aço carbono a diferentes tempos de imersão numa solução de NaCl 0,1 mol/L a pH = 2 e contendo 1% de haloisita tratada com ácido sulfúrico a 90°C por 10h e carregada com inibidor de

corrosão	dodecilamina
.....	89

Figura 45 - Diagramas de EIE ((a) Diagrama de Nyquist, (b) e (c) Diagrama de Bode) do aço carbono a diferentes tempos de imersão numa solução de NaCl 0,1 mol/L a pH = 6.2 e contendo 1% de haloisita tratada com ácido sulfúrico a 90°C por 10h e carregada com inibidor de

corrosão	dodecilamina
.....	90

Figura 46 - Diagramas de EIE ((a) Diagrama de Nyquist, (b) e (c) Diagrama de Bode) do aço carbono a diferentes tempos de imersão numa solução de NaCl 0,1 mol/L a pH = 9 e contendo 1% de haloisita tratada com ácido sulfúrico a 90°C por 10h e carregada com inibidor de

corrosão	dodecilamina
.....	91

Figura 47 - Diagramas de EIE ((a) Diagrama de Nyquist, (b) e (c) Diagrama de Bode) do aço carbono a diferentes tempos de imersão numa solução de NaCl 0,1 mol/L a pH = 2 e contendo

1% da mistura 50/50 da haloisita tratada com ácido sulfúrico a 75°C por 14h e 90°C por 10h carregada com inibidor de corrosão dodecilamina 93

Figura 48 - Diagramas de EIE ((a) Diagrama de Nyquist, (b) e (c) Diagrama de Bode) do aço carbono a diferentes tempos de imersão numa solução de NaCl 0,1 mol/L a pH = 6.2 e contendo 1% da mistura 50/50 da haloisita tratada com ácido sulfúrico a 75°C por 14h e 90°C por 10h carregada com inibidor de corrosão dodecilamina 94

Figura 49 - Diagramas de EIE ((a) Diagrama de Nyquist, (b) e (c) Diagrama de Bode) do aço carbono a diferentes tempos de imersão numa solução de NaCl 0,1 mol/L a pH = 9 e contendo 1% da mistura 50/50 da haloisita tratada com ácido sulfúrico a 75°C por 14h e 90°C por 10h carregada com inibidor de corrosão dodecilamina 95

Figura 50 – Curvas de cinética de liberação a pH 2, 6.2 e 9 para haloisita tratada com ácido a 75°C por 14h, a 90°C por 10h e a mistura 50/50 dessas condições 96

Figura 51 - Fotos da área exposta do aço carbono 1020 depois de 48h numa solução de NaCl 0,1 mol/L em diferentes condições: Metal a pH 2 (a) 6.2 (b) e 9 (c). 1% em massa de haloisita tratada a 90°C por 10h contendo dodecilamina a pH 2(d), 6.2 (e) e 9 (f). 1% em massa de haloisita tratada a 75°C por 14h contendo dodecilamina a pH 2 (g), 6.2 (h) e 9 (i). 1% em massa da mistura 50/50 da haloisita tratada a 75° por 14h e 90°C por 10h contendo dodecilamina a pH 2 (j), 6.2 (k) e 9 (l) 97

Figura 52 - Imagens das falhas no revestimento dos corpos de prova, nos diferentes sistemas de pintura em estudo obtidos pelo método de pull-off 101

Figura 53 - Diagramas de EIE obtido das chapas de aço carbono 1020 revestidas com duas demãos de tinta alquídica, sem o com adição de 2% de haloisita na primeira camada, com e sem inibidor de corrosão e avaliadas com e sem defeito provocado após 5h, 11h e 24h de imersão numa solução de NaCl 0,1 mol/L 104

Figura 54 - Diagramas de EIE obtido das chapas de aço carbono 1020 revestidas com duas demãos de tinta alquídica, sem o com adição de 5% de haloisita na primeira camada, com e

sem inibidor de corrosão e avaliadas com e sem defeito provocado após 5h, 11h e 24h de imersão numa solução de NaCl 0,1 mol/L 105

Figura 55 – Graficos do Log $|Z|$ obtidos na frequência de 31,5mHz em função do tempo para o sistema de tinta com e sem defeito nas condições sem haloisita e contendo 2% de haloisita sem e com inibidor de corrosão dodecilamina 106

Figura 56 – Graficos do Log $|Z|$ obtidos na frequência de 31,5mHz em função do tempo para o sistema de tinta com e sem defeito nas condições sem haloisita e contendo 5% de haloisita sem e com inibidor de corrosão dodecilamina 107

Figura 57 - Imagens dos copos de prova exposto a 264h na camarada de névoa salina, a diferentes condições de revestimento com tinta alquídica e com defeito provocado 108

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 - Propriedades físicas da haloisita da empresa LORAMA Group (Folha Técnica LORAMA Group)	53
Tabela 2 – Sistema de revestimento aplicado nas chapas de aço carbono ABNT 1020	57
Tabela 3 - Valores de distribuição volumétrica e tamanho médio de partícula para haloisita bruta e moída a diferentes intensidades	72
Tabela 4 - Valores de distribuição volumétrica e tamanho médio de partícula para haloisita bruta e depois de tratamento com ácido sulfúrico a diferentes condições	74
Tabela 5 – Porcentagem de perda de massa em determinados intervalos de temperatura para haloisita bruta e tratada com ácido sulfúrico a 90°C por 10h e a 75°C por 14h	79
Tabela 6 – Valores das curvas derivadas da perda de massa em função da temperatura (DTG) para haloisita bruta e tratada com ácido a 75°C por 14h e 90°C por 10h	81
Tabela 7 - Rugosidade das chapas de aço carbono 1020 depois do jateamento	98
Tabela 8 – Espessura da camada seca dos corpos de prova pintados com tinta alquídica	100

1 INTRODUÇÃO

A corrosão é um fenômeno que sempre existiu e que atinge a todos os materiais deteriorando continuamente suas propriedades. Esse fenômeno é ocasionado pela interação entre o material e o meio e causa fortes danos no material, sendo portanto motivo de estudo ao longo do tempo. Devido à necessidade de criar métodos e técnicas de proteção contra a corrosão, muitos pesquisadores têm investido tempo e dinheiro em desenvolvimentos cada vez mais eficientes. Como todos os materiais estão sempre expostos a sofrer danos de corrosão, os custos associados são muito elevados tanto na substituição de materiais afetados como em estudos vanguardistas. De acordo com alguns autores, os custos da corrosão estão em torno de 3,1% (AHMAD, 2006) ou 4,9% (BRADFORD, 1993) do PIB em países como os Estados Unidos, evidências que justificam as fortes tentativas dos pesquisadores em desenvolver métodos de proteção, dentro dos quais pode se citar a utilização de inibidores de corrosão.

No decorrer dos anos, os pesquisadores têm colocado o maior esforço em encontrar métodos cada vez mais eficientes e que sejam ambientalmente amigáveis. Um dos mais recentes avanços têm mostrado resultados positivos na utilização de nanocontainers carregados com inibidores de corrosão os quais respondem a estímulos externos para liberar o conteúdo e ter capacidade de autorreparação em tintas aplicadas em substratos metálicos.

O argilomineral haloisita é um dos nanocontainers com maior número de estudos nos últimos anos e cujos resultados geram altas expectativas em relação ao poder de carregamento e liberação durante os processos corrosivos. As características mais relevantes da haloisita é a sua estrutura tubular, sua abundância na natureza e baixo preço. Embora, por ser um material argiloso, requeira tratamentos superficiais para garantir uma boa dispersão e evitar aglomeração na tinta, com possível início de processo corrosivo.

O presente trabalho tem como objetivo estudar o efeito dos tratamentos mecânicos e químicos da haloisita, na dispersão dos nanotubos na tinta e no carregamento e liberação do inibidor como resposta a estímulos externos, autorreparando as tintas aplicadas em substrato metálico, evitando a sua corrosão.

2 REVISÃO DA LITERATURA

2.1 CORROSÃO ATMOSFÉRICA

A corrosão é um fenômeno natural de interação entre o metal e o ambiente, através de reações químicas e eletroquímicas, causando, como resultado, a degradação do metal e as suas propriedades. (AHMAD, 2006). O processo corrosivo gera danos de forma gradual no metal e é naturalmente possível pela formação de componentes energeticamente mais estáveis. (BRADFORD, 1993)

A corrosão por ser um processo espontâneo e que atinge a todos os metais, gera como consequência a degradação continua dos componentes impedindo o correto funcionamento para o qual foi destinado. As consequências da corrosão dependem principalmente da área onde aconteça e vão desde a falha do componente até efeitos secundários como contaminação e danos ambientais.

O fenômeno corrosivo manifesta-se em diferentes tipos os quais são classificados em função da morfologia, as causas e os mecanismos. Em relação à morfologia, a corrosão pode ser uniforme em toda a superfície, intergranular, intragranular, filiforme, entre outras, por outro lado, segundo as causas e os mecanismos a corrosão, pode ser por aeração diferencial, eletrolítica, seletiva, induzida por hidrogênio, sob tensão, fadiga, erosão ou cavitação, entre outras. O tipo de corrosão está influenciado pelo meio corrosivo o qual pode ser a atmosfera, o solo, compostos químicos, microrganismos, água do mar, sais fundidos, entre outros. (GENTIL, 2011)

A corrosão atmosférica é uma das mais comuns e é definida como um tipo de corrosão que gera deterioração do material pelo efeito do ar e os poluentes. (AHMAD, 2006) Os principais fatores que influem na corrosão atmosférica é a umidade relativa, as substâncias poluentes ou particulados, a temperatura e o tempo de contato do eletrólito com a superfície, além de fatores como a intensidade e direção dos ventos, variações cíclicas de temperatura e umidade, chuvas e insolação. (GENTIL, 2011). De acordo com Shreir (1978, p 2-27, citado por GENTIL, 2011) a corrosão atmosférica é classificada em função da umidade relativa como: a) Corrosão a seco, b) Corrosão úmida e c) Corrosão molhada. A corrosão atmosférica a seco acontece em ausência de umidade; a corrosão atmosférica úmida acontece quando a umidade relativa é menor a 100% e a corrosão atmosférica molhada acontece com umidade

relativa próxima a 100% produzindo condensação de um filme do eletrólito na superfície do metal.

As principais substâncias poluentes na corrosão atmosférica são os particulados e alguns gases agressivos presentes. Existe uma ampla variedade de particulados, alguns podem ser higroscópicos ou deliquescentes os quais retêm umidade, outros são sais que atuam como fortes eletrólitos como sulfato de amônio $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ e cloreto de sódio (NaCl) , o qual é comum em atmosferas marinhas, onde são formados filmes de névoa salina, sendo este um dos meios mais corrosivos. Quanto aos gases que influem na corrosão atmosférica são comuns o monóxido de carbono (CO) , o dióxido de carbono (CO_2) , o ozônio (O_3) , o gás sulfídrico (H_2S) , a amônia (NH_3) entre outros. (GENTIL, 2011).

O solo também é considerado outro meio corrosivo importante, principalmente na indústria petroleira pela influência em gasodutos, oleodutos e outras tubulações subterrâneas. As características do solo que influem na corrosão são a presença de água, presença de sais solúveis, presença de gases, acidez, pH, resistividade elétrica e potencial redox. (GENTIL, 2011)

2.2 REVESTIMENTOS ORGÂNICOS ANTICORROSIVOS

A utilização de revestimentos em superfícies metálicas é um dos métodos mais efetivos de proteção contra a corrosão. Os revestimentos além de proporcionar proteção anticorrosiva, oferecem propriedades como finalidade estética, auxílio na segurança industrial, impedimento de incrustação de microorganismos, entre outras. (GENTIL, 2011) Para que o revestimento funcione corretamente deve ter certas características como: alto grau de adesão ao substrato, mínima descontinuidade, alta resistência ao fluxo de elétrons, espessura suficiente e baixa difusibilidade de íons como Cl^- e H_2O . (AHMAD, 2006)

2.2.1 Componentes básicos de um revestimento

As tintas são uma combinação de certos constituintes fundamentais como: veículo fixo ou ligante, pigmentos, solventes e aditivos.

- **Veículo fixo:** é o componente principal da tinta que funciona como ligante entre as partículas para formação da matriz. É responsável pelas características mais importantes da tinta como resistência química, resistência a abrasão e a intempérie, elasticidade, impermeabilidade à água e aos gases. São classificados como óleos secativos, resinas naturais como, por exemplo, o óleo de linhaça, as resinas artificiais produzidas pela modificação das resinas naturais e as resinas sintéticas que são polímeros produzidos industrialmente como resina epoxídicas, vinílicas, acrílicas, alquídicas, entre outras. (BASTOS, 1999; GENTIL, 2011)
- **Solventes:** são substâncias puras que ajudam na fabricação das tintas, na solubilização da resina e no controle de viscosidade. Podem ser classificados em solventes verdadeiros que são os que dissolvem, solventes auxiliares que não solubilizam a resina mas aumentam o poder de solubilização do solvente verdadeiro e o falso solvente que é utilizado para reduzir o custo da tinta. No entanto, os diluentes são elaborados como combinação de diferentes solventes para ajustar a viscosidade de aplicação da tinta. Os mais utilizados são álcoois, ésteres, cetonas, éteres de glicóis, hidrocarbonetos alifáticos e aromáticos (BASTOS, 1999; GENTIL, 2011)
- **Aditivos:** são agregados em pequenas concentrações com o objetivo de conferir características especiais à tinta. Alguns deles são os aditivos secantes que são majoritariamente adicionados em tintas que formam película por oxidação como, por exemplo, os naftenatos ou octoatos de cobalto, cálcio, zinco, manganês e chumbo. Outros aditivos funcionam como anti-sedimentantes, antinata, plastificantes, nivelantes, antiespumantes, antifungos entre outros. (BASTOS, 1999; GENTIL, 2011)
- **Pigmentos:** são partículas sólidas muito finas que são insolúveis no veículo fixo e que se utilizam para proteção anticorrosiva, cor, opacidade, impermeabilidade e melhora das características físicas. São classificados como anticorrosivos como por exemplo o cromato de zinco, também como opacificantes coloridos como o óxido de titânio e por último como cargas ou extensores para reduzir o custo final, melhorar as propriedades mecânicas da película e para aumentar o teor de sólidos. Existem pigmentos de natureza orgânica e inorgânica. (BASTOS, 1999; GENTIL, 2011)

2.2.2 Mecanismos de proteção dos revestimentos anticorrosivos

Existem basicamente três mecanismos pelos quais a tinta oferece proteção e que são apresentados a seguir:

- **Mecanismo de barreira:**

O mecanismo de proteção por barreira é causado pela camada de tinta que separa o substrato metálico do meio agressivo, diminuindo a permeabilidade de espécies e funciona como uma alta resistência que abaixa a corrente de corrosão. A eficiência da proteção depende da espessura do revestimento e no decorrer do tempo o eletrólito pode ir permeando pelos poros da tinta, atingindo finalmente o substrato metálico. (GENTIL, 2011)

- **Mecanismo de inibição por passivação anódica:**

O mecanismo de proteção por passivação anódica é produzido em tintas que contém pigmentos que dão origem a formação de uma camada passiva na superfície do metal. Os mais utilizados são o zarcão, os cromatos de zinco e os fosfatos de zinco. (GENTIL, 2011)

- **Mecanismo eletroquímico de proteção catódica:**

O mecanismo de proteção por passivação catódica é produzido em tintas que contém elementos metálicos que se comportam anodicamente em relação ao metal. Algumas das tintas que conferem essa proteção ao aço são aquelas que apresentam altos teores de zinco, alumínio ou magnésio em forma de pó metálico. (GENTIL, 2011)

2.3 INIBIDORES DE CORROSÃO

Diferentes métodos de proteção contra a corrosão têm sido desenvolvidos, um deles é o uso de substâncias químicas que retardam o processo corrosivo, denominados inibidores de corrosão. A interação entre o inibidor e a superfície do metal, gera proteção através de um dos seguintes mecanismos: 1) Formação de uma película passiva do óxido do metal; 2) Adsorção do inibidor quimicamente na superfície formando uma película protetora e 3) Formação de um complexo com a interação entre o inibidor e os componentes corrosivos. (DARIVA, GALIO, 2014)

Os inibidores de corrosão apresentam diferentes classificações segundo a natureza como orgânicos e inorgânicos; segundo o sitio de atuação, como anódico, catódico, catódico/anódico

ou de adsorção, e por último, como oxidantes ou não oxidantes. (DARIVA, GALIO, 2014). Geralmente, os inibidores inorgânicos se dividem em anódicos ou catódicos e os inibidores orgânicos que atuam por adsorção.

Os inibidores anódicos também são definidos como passivantes, que interagem com o produto de corrosão formando filmes protetores na superfície do metal, alguns deles são hidróxidos, carbonatos, silicatos, boratos, e fosfatos alcalinos. No entanto, os inibidores catódicos reagem e formam compostos insolúveis que impedem a reação catódica através da difusão do oxigênio e a condução de elétrons. (GENTIL, 2011)

Os inibidores que atuam por adsorção são comumente os inibidores orgânicos de moléculas polares, que criam uma película protetora adsorvida sobre o metal. A adsorção pode ser física pela atração de forças eletrostáticas entre a superfície do metal e o dipolo, ou adsorção química por troca ou compartilhamento de elétrons. (BRADFORD, 1993). Alguns desses inibidores são os aldeídos, aminas, compostos heterocíclicos nitrogenados, uréia e tiouréia substituída. (GENTIL, 2011)

Segundo Bradford (1993), a inibição por adsorção é devida a diferentes mecanismos como barreira física que diminuem a difusão do reagente, redução da reatividade pela adsorção nos sítios ativos, modificação do potencial superficial, formação de um complexo estável ou estabilização de películas de óxido ou hidróxido.

As aminas são amplamente utilizadas na indústria do petróleo e o grupo polar do nitrogênio ($-NH_2$) apresenta um par de elétrons que são doados à superfície do metal. (AHMAD, 2006) O grupo da amina substitui a água adsorvida na superfície e impede a corrosão. Existem aminas formadoras de filme e aminas neutralizantes. “Os inibidores derivados das aminas e amidas de ácidos orgânicos são usados em gasodutos para o controle da corrosão em presença de CO_2 , H_2O e H_2S ”. (GENTIL, 2011)

2.4 REVESTIMENTO AUTORREPARADOR PELA INCORPORAÇÃO DE ADITIVOS

2.4.1 Nanocápsulas para carregamento com inibidores de corrosão

A aplicação direta do inibidor de corrosão na superfície metálica tem sido testada com êxito ao longo dos anos, embora existam perdas na eficiência da proteção devido à

solubilidade do inibidor na tinta. As dificuldades apresentam-se quando o inibidor tem alta ou baixa solubilidade. No primeiro caso, o inibidor protege a superfície do metal por um período de tempo curto, além de provocar pressão isostática com consequente delaminação, enquanto o inibidor com baixa solubilidade não é eficiente para toda a área que demanda proteção. (SHCHUKINA, SHCHUKIN, GRIGORIEV, 2016)

Uma nova técnica surgida para solucionar as dificuldades da solubilidade é o encapsulamento do inibidor de corrosão em cápsulas que respondam a estímulos externos como luz, força mecânica ou estímulos internos como mudança do pH para sua abertura e liberação do material encapsulado. (SHCHUKINA, SHCHUKIN, GRIGORIEV, 2016) As cápsulas devem ter a capacidade de armazenamento do inibidor e liberação controlada no tempo nos sítios do dano no revestimento onde o agente corrosivo interage com o metal; dessa forma, a cápsula responde ao estímulo autorreparando o revestimento como é apresentado na **Figura 1**. (SHCHUKINA, SHCHUKIN, GRIGORIEV, 2017)

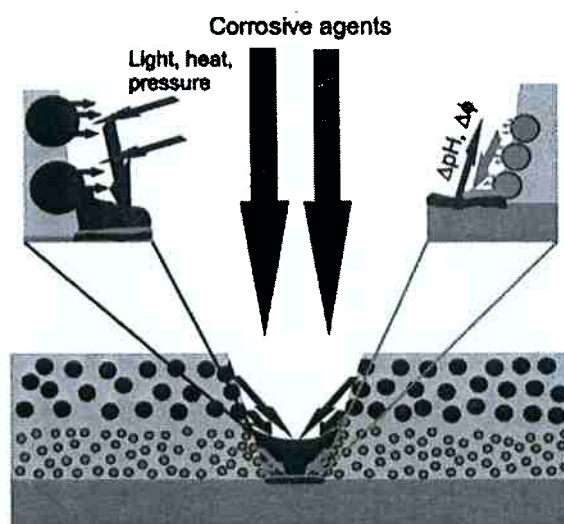


Figura 1.- Representação esquemática da capacidade autorreparadora do revestimento por ação de nanocápsulas contendo inibidor de corrosão. (SHCHUKINA, SHCHUKIN, GRIGORIEV, 2017)

Algumas das nanocápsulas desenvolvidas para o carregamento com inibidor de corrosão são: cápsulas poliméricas, polímeros ou fibras de vidros, com hidróxidos lamelares de camada dupla, nanoreservatórios inorgânicos mesoporosos e nanoreservatórios com múltiplas camadas de eletrólito pela técnica de layer-by-layer. (SHCHUKINA, SHCHUKIN, GRIGORIEV, 2017)

Decher (et al. 1990) apresentaram a técnica de layer-by-layer (LbL) a qual baseia-se na adsorção de camadas pelas forças eletrostáticas geradas pela diferença de cargas entre polímeros e a superfície, ou por ligações de hidrogênio, ligações covalentes, interação hidrofóbica ou reconhecimento biológico. A formação das camadas por LbL são depositadas em partículas sólidas coloidais e posterior decomposição do núcleo, obtendo uma cápsula vazia para o carregamento, como é apresentado na **Figura 2**. (SHCHUKINA, SHCHUKIN, GRIGORIEV, 2017)

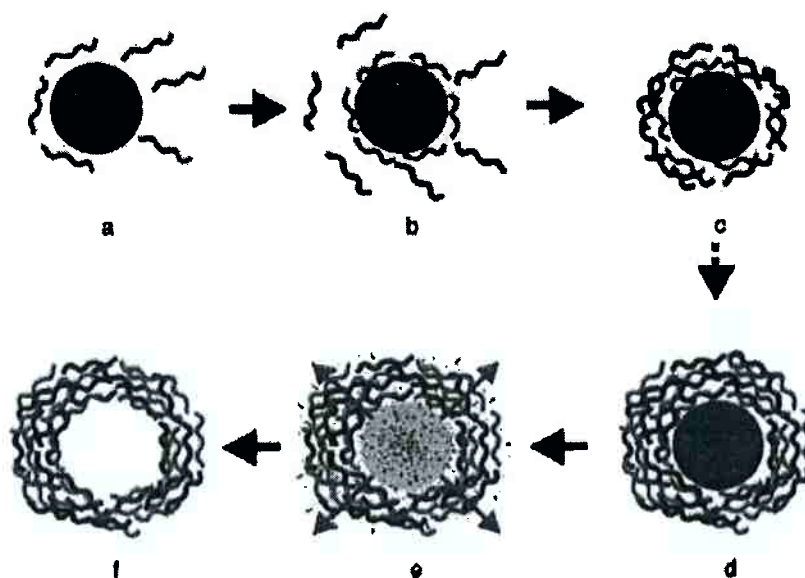


Figura 2.- Representação esquemática da formação de nanoreservatórios por Layer-by-Layer. (a-b) Deposição das camadas por Layer-by-Layer. (e-f) Decomposição do núcleo. (SHCHUKINA, SHCHUKIN, GRIGORIEV, 2017)

Shchukin et al. (2006, citado por SHCHUKINA, SHCHUKIN, GRIGORIEV, 2017) apresentaram os primeiros resultados de revestimentos autorreparáveis de sol-gel híbrido ($\text{ZrO}_x\text{-SiO}_x$) na proteção contra a corrosão de ligas de alumínio AA2024, utilizando nanopartículas de sílica por LbL com poli(etileno imina)/ poli(estireno sulfonado) contendo inibidor de corrosão benzotriazol e testando mudança de pH. A resistência à corrosão foi avaliada utilizando a técnica de varredura com eletrodo vibratório obtendo os resultados apresentados na **Figura 3**. Os corpos de prova foram imersos numa solução 0.05M de NaCl, com defeitos provocado com diâmetro de 200 μm , em revestimentos com adição de nanopartículas carregadas com inibidor (**Figura 3 c,d,h**) e sem adição de nanopartículas (**Figura 3 e,g**).

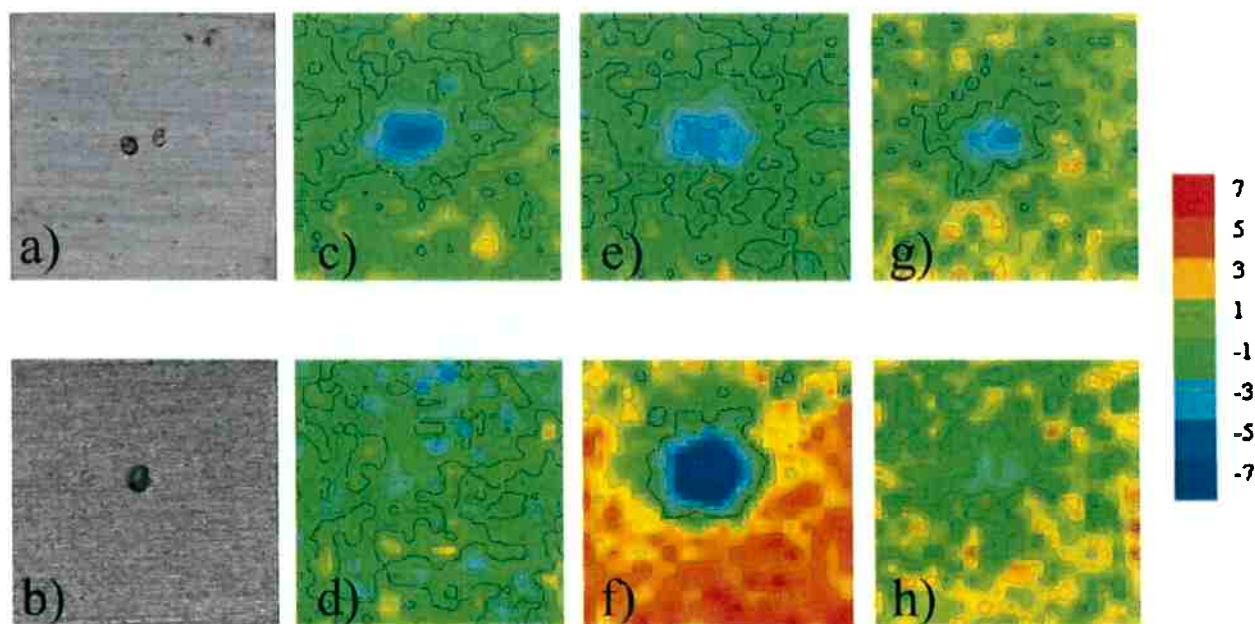


Figura 3.- Mapa de densidade de corrente por SVET medido na superfície da liga de alumínio AA2024 com defeito artificial (a-b), revestido com sol-gel de sílica-zircônia sem adição de nanocápsulas (c,e,g) e com adição de nanocápsulas (d,f,h). Os mapas foram obtidos a 5 (c,d), 24 (e,f) e 26 (g,h) horas depois da formação do defeito. Unidade da escala: $\mu\text{A cm}^{-2}$. (SHCHUKINA, SHCHUKIN, GRIGORIEV, 2017)

Nos resultados da **Figura 3** os corpos de prova contendo nanocápsulas de sílica carregadas com inibidor de corrosão (d,f,h), durante as primeiras 10h de imersão não apresentaram densidade de corrente na zona exposta, iniciando a corrente catódica após 24h de imersão, com posterior diminuição 2h depois como consequência da liberação do inibidor, restabelecendo a função protetora do revestimento. Finalmente, a corrente volta a ser detectada 48h depois de continua imersão. Em comparação, os corpos de prova sem adição de nanocápsulas (c,e,g) apresentaram densidade de corrente depois de 5h de imersão, mantendo-se iguais as densidades de corrente ao longo do tempo. (SHCHUKINA, SHCHUKIN, GRIGORIEV, 2017) As correntes obtidas nesse estudo foram correntes catódicas na área do defeito, podendo observar-se correntes anódicas ao redor do defeito na **Figura 3-f**, o que parece indicar que o revestimento sem defeito é pior que quando contém defeito. Se bem as correntes obtidas não coincidem com os resultados que serão apresentados a seguir, da **Figura 3** destaca o comportamento eletroquímico do sistema sem haloisita e com haloisita, observando-se o efeito de autorreparação após 24h de imersão.

Falcón et al. (2015) estudaram o comportamento self-healing de revestimentos alquídicos contendo nanopartículas sílica por LbL (com poli(etileno imina)/ poli(estireno

sulfonado)) carregadas com inibidor de corrosão dodecilamina. Os corpos de prova de aço carbono revestidos com tinta alquídica e com defeito provocado foram avaliados através de ensaios de varredura de eletrodo vibratório imersos em uma solução de 0.01 mol/L de NaCl (Figura 4). Os resultados da Figura 4, mostram que o corpo de prova sem nanopartículas carregadas apresenta a maior densidade de corrente anódica após 10.5h de imersão, diminuindo depois de 14.5h de imersão pela formação dos produtos de corrosão na área do defeito. Por outro lado, o revestimento dopado com 10% de nanopartículas de sílica não apresenta densidade de corrente estável depois de 0.5h de imersão, posteriormente aumenta a 9.5h de imersão, diminuindo para 17.5h pelo efeito da liberação do inibidor. Finalmente, volta a aumentar a densidade de corrente depois de 20.5h de imersão. Por medidas de EIS obtiveram em pH 2 uma liberação 4 vezes mais rápida que para pH 6.2 e 9.

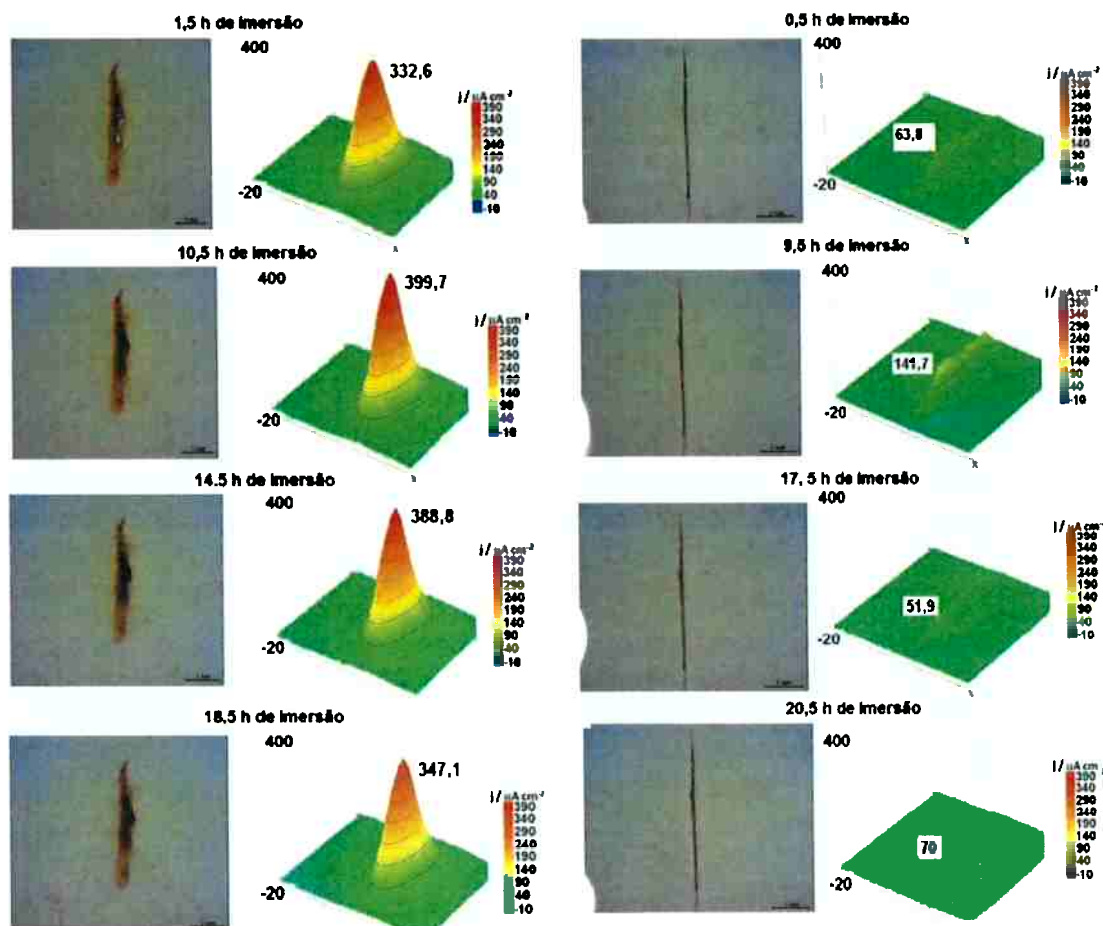


Figura 4.- Imagens dos corpos de prova e o mapa de densidade de corrente por SVET em revestimento de tinta alquídicas (a) Sem adição de nanopartículas de sílica (b) Com adição de nanopartículas de sílica para diferentes tempos de imersão em solução de NaCl 0,01 mol/L. (FALCON et al. 2015)

Federico Maia et al. (2012, citado por HE, ZHANG, WU e XU, 2016) testou com nanoreservatórios de SiNC carregado com inibidor 2-mercaptobenzotriaxol, demonstrando que existe uma melhoria na proteção contra a corrosão, e uma dependência da corrosão com o pH e Cl⁻. No entanto, Mingxing Huang et al. (2011, citado por HE, ZHANG, WU e XU, 2016) fabricou microcápsulas de poliuretano contendo diisocianato de hexametileno por polimerização interfacial de difenildiisocianato de metileno e 1,4-butanodiol em emulsão de óleo em água, obtendo importantes melhorias no retardo do processo corrosivo.

He et al. (2016) estudaram o efeito de autorreparação de revestimentos e a melhora das propriedades mecânicas utilizando nanotubos de carbono de multi-camadas (Multi-Walled carbon nanotubes: MWCNT) e β -ciclodextrina carregados com inibidor benzimidazol e adicionados em 3% em massa de resina epóxi sob substrato de aço e posterior imersão em solução 10% em massa de NaCl. Os resultados mostraram que o corpo de prova pintado sem nanocápsulas forma produto de corrosão no defeito, enquanto o corpo com nanocápsulas não apresenta produtos de corrosão em solução de NaCl, depois 12h de imersão.

Os nanoreservatórios tem sido estudados em escala de laboratório mas existem dificuldades de levar à escala comercial pelo custo e pela inviabilidade de obter resultados em escala industrial. Pelo fator econômico, as cápsulas inorgânicas como haloisita e sílica mesoporosa apresentam especial interesse além de fornecer estabilidade mecânicas e térmica. (SHCHUKINA, SHCHUKIN, GRIGORIEV, 2016)

A sílica mesoporosa é constituída de partículas com grande número de poros e área específica que favorece o carregamento do inibidor, além de melhorar as propriedades mecânicas pela rigidez das partículas. (SHCHUKINA, SHCHUKIN, GRIGORIEV, 2016, 2017)

Borisova et al. (2011, 2012 citado por SHCHUKINA, SHCHUKIN, GRIGORIEV, 2017) estudaram a sílica mesoporosa carregada com 20% de 2-mercaptobenzotriazole (MBT) em sol-gel de SiOx-ZrOx, para as seguintes concentrações de sílica mesoporosa carregada com inibidor: 0.04, 0.1, 0.2, 0.5, 0.7, 0.8 e 1.7%wt. Através da técnica de varredura por eletrodo vibratório estudaram a densidade de corrente, demonstrando que a concentração ideal de proteção contra a corrosão é entre 0.5-0.7%wt, obtendo alta densidade de corrente para concentração muito alta entre 0.8-1.7%wt e em concentrações muito baixas entre 0.04-

0.2%wt. Em baixa concentração é atribuída a deficiência de proteção por falta de inibidor suficiente e em altas concentrações ocorre a degradação do revestimento pela geração de micro defeitos no filme da tinta aditivada.

Falcón et al. (2015) estudaram corpos de prova de aço carbono pintados e contendo 0% e 15%wt de sílica mesoporosa carregada com inibidor dodecilamina em tintas alquídicas e submergidos em solução 0.05M de NaCl. Os resultados por varredura de eletrodo vibratório são apresentados nas **Figuras 5 e 6**.

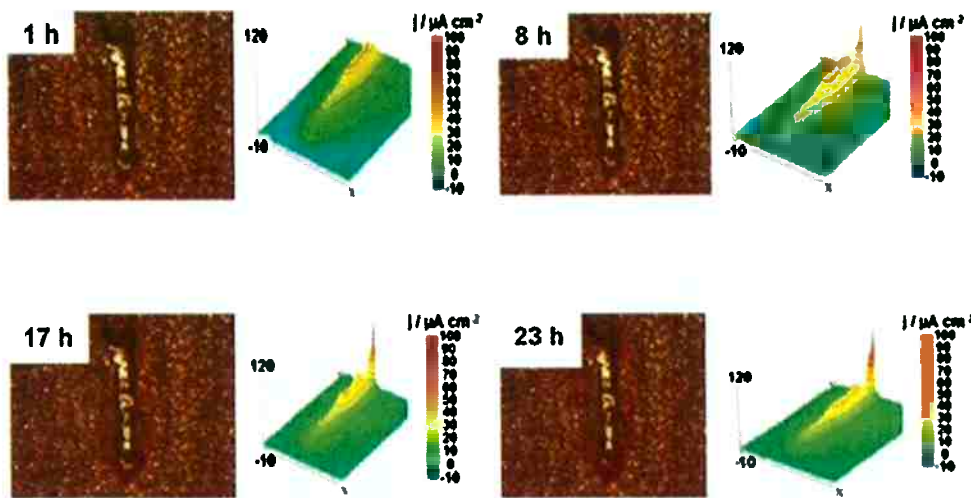


Figura 5.- Mapa de densidade de corrente para corpos de prova com tinta alquídicas e sem sílica mesoporosa, com defeito provocado e em imersão em 0.05M de NaCl. (FALCON et al. 2015)

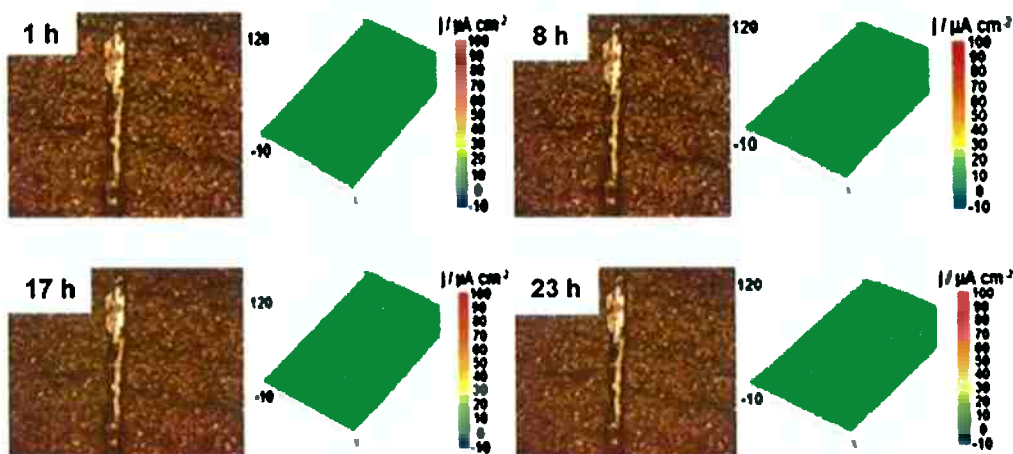


Figura 6.- Mapa de densidade de corrente para corpos de prova com tinta alquídicas e com 15%wt de sílica mesoporosa carregada com Dodecilamina, com defeito provocado e em imersão em 0.05M de NaCl. (FALCON et al. 2015)

Os corpos de prova sem nanopartículas de sílica mesoporosa apresentaram aumento da densidade de corrente com o aumento do tempo de imersão. Para os corpos de prova com 15%wt de sílica mesoporosa a densidade de corrente se manteve constante durante as primeiras 23h de imersão, pela barreira física da dodecilamina adsorvida na superfície do metal, em comparação com o corpo de prova sem nanocápsulas que apresenta densidade de corrente de $46\mu\text{A}/\text{cm}^2$ depois de 1h de imersão e posterior aumento atingindo uma densidade de $123\mu\text{A}/\text{cm}^2$ com 23h de imersão.

2.5 ARGILOMINERAL HALOISITA

A segunda nanocápsula inorgânica de interesse pela disponibilidade e fator econômico é a haloisita. A haloisita é um argilomineral com fórmula química $\text{Al}_2(\text{OH})_4\text{Si}_2\text{O}_5 \cdot n\text{H}_2\text{O}$, formado por processos geológicos como pirogênese e alterações hidrotérmicas de rochas ultramáficas, vidro vulcânico e pedra-pome. (YUAN, TAN, ANNABI-BERGAYA, 2015) Estruturalmente a haloisita ocorre em diferentes polimorfias sendo as principais formadas por camadas de tetraedros de silício e octaedros de alumínio em forma não hidratada quando $n = 0$ e a distância basal é 7\AA ou hidratada quando $n = 2$, contendo moléculas de água entre ambas camadas, sendo a distância basal 10\AA , como se apresenta na **Figura 7**.

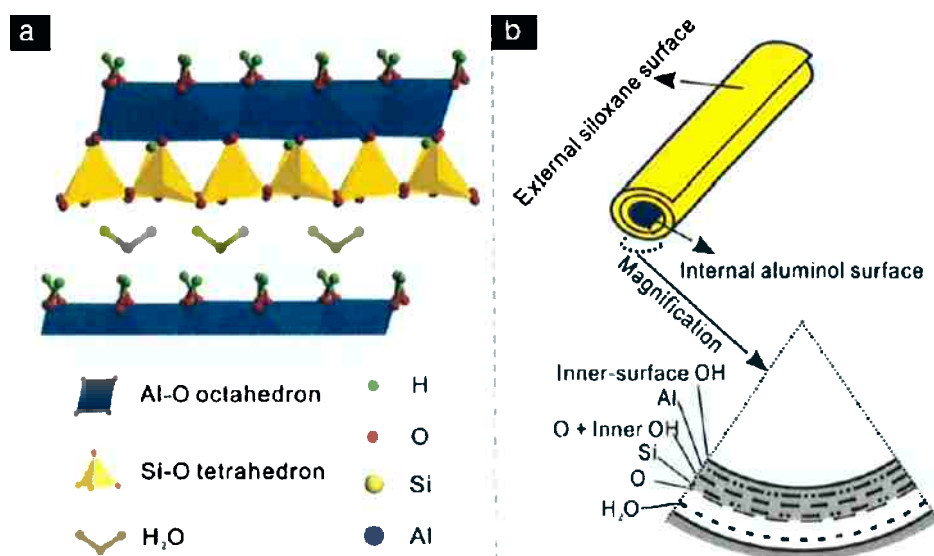


Figura 7.- Imagem esquemática da (a) estrutura cristalina da haloisita hidratada (10\AA), (b) estrutura dos nanotubos. (YUAN, TAN, ANNABI-BERGAYA, 2015)

A morfologia das partículas de haloisita podem ser esféricas, em placas ou tubulares e, geralmente são encontradas em forma de nanotubos, como se esquematiza na **Figura 7**. A estrutura tubular é atribuída a ligações entre ambas as camadas de tetraedros e octaedros através do oxigênio do extremo superior do tetraedro, gerando estresse na ligação Al-O que é transmitida ao plano do oxigênio ou da hidroxila interna. O estresse induzido é transmitido para o Si-O e o plano basal de oxigênio mas é atenuado pela flexibilidade angular da ligação Si-O no plano basal do oxigênio. (YUAN, TAN, ANNABI-BERGAYA, 2015) Outra teoria proposta por Kirkman se baseia no deslocamento da estrutura cristalina (ABDULLAYEV e LVOV, 2011)

Os nanotubos de haloisita apresentam um comprimento de aproximadamente 0.5-2 μ m, um diâmetro interno de 10-50nm e diâmetro externo de 50-200nm. (ABDULLAYEV e LVOV, 2011) A haloisita tem uma estrutura cristalina monoclinica com uma célula unitária onde “a” é a direção longitudinal, “c” a direção perpendicular à camada de aluminosilicato e “b” a direção paralela as monocamadas. Acima de 100°C, a estrutura hidratada se converte em desidratada irreversível, mudando só o ângulo e a distância “c”, o que leva a maior desenrolamento, aumentando o diâmetro de 10-15%. (ABDULLAYEV e LVOV, 2011)

Os nanotubos apresentam química diferente na superfície externa e interna, sendo a camada interna de octaedros de alumínio e a camada externa de tetraedros de silício. A diferença química em ambas superfícies faz que o potencial Zeta seja diferente a um determinado pH, podendo modificar preferencialmente uma das superfícies. O óxido de alumínio acima de 8.5 de pH tem carga positiva, enquanto o óxido de silício apresenta carga negativa acima de pH 1.5. Esse efeito faz com que seja possível o carregamento dos nanotubos com certas substâncias. (ABDULLAYEV e LVOV, 2011)

A haloisita apresenta impurezas de íons de metais de transição, os quais causam o enrolamento incompleto e substituição de Al^{+3} por Fe^{+3} . Os íons mais comuns são Fe^{+3} , Cr^{+3} , Ti^{+4} . (ABDULLAYEV e LVOV, 2011)

Outra característica da haloisita é que apresenta três tipos de poros: a) mesoporos formados durante a desidratação, devido a separação das camadas com largura de vários nanômetros, (1978 Kohyama et al, 1995 Churchman et al. citado por YUAN et al. 2015) b) a cavidade interna ou lúmen e c) os poros de aproximadamente 50-100nm formados entre as

partículas pela sua aglomeração. (2007 Liu et al., 2010 Forsgren et al. Citado por YUAN et al. 2015)

Shchukin e Mohwald (2007) estudaram a capacidade de carregamento e liberação de inibidor de corrosão em três sistemas diferentes: partículas de sílica com deposição de eletrólito, nanotubos de haloisita com deposição de polieletrólito e cápsulas de polieletrólito, todas carregadas com o inibidor benzotriazol. Os polieletrólitos utilizados foram poli (cloreto de dialildimetilamônio) / poli (estireno sulfonato) (PDADMAC/PSS), poli (cloridrato de alilamina) / poli (estireno sulfonato) (PAH/PMA) e poli (cloridrato de alilamina) / poli (ácido metacrílico) (PAH/PMA). Os resultados foram uma liberação rápida em alto e baixo pH para SiO₂ modificada com PAH/PSS e PAH/PMA e haloisita modificada com PAH/PSS. E liberação prolongada para as partículas de SiO₂ com deposição de PDADMAC/PSS e haloisita com deposição de PDADMAC/PSS e PAH/PSS. Por último, as cápsulas de polieletrólito mostraram uma liberação do inibidor em menor tempo em comparação com os dois anteriores.

Abdullayev, Price e Shchukin (2009, citado por SHCHUKINA, SHCHUKIN, GRIGORIEV, 2017) estudaram a formação de “stoppers”, ubicado nos extremos do nanotubos e cuja função é manter o inibidor de corrosão dentro até uma mudança do pH. Testaram nanotubos da haloisita carregada com benzotriazol numa solução de Cu (II) para formação de um complexo insolúvel de metal-benzotriazol nas extremidades da haloisita controlando o tempo de liberação. Joshi et al. (2013, citado por SHCHUKINA, SHCHUKIN, GRIGORIEV, 2017) demonstraram que o stopper mais eficiente é copolímero de ureia-formaldeído com liberação prolongada, de inibidor mercaptobenzimidazol e benzotriazol em solução de 0.5M de NaCl.

Falcón, Sawczen e Aoki (2015) estudaram a proteção contra a corrosão de substratos de aço com tintas alquídicas, contendo 10%wt de nanotubos de haloisita carregados com dodecilamina em solução 0.01M de NaCl. Os resultados obtidos por varredura de eletrodo vibratório para os corpos de prova sem nanotubos são apresentados na **Figura 8** e para os corpos de prova com nanotubos na **Figura 9**.

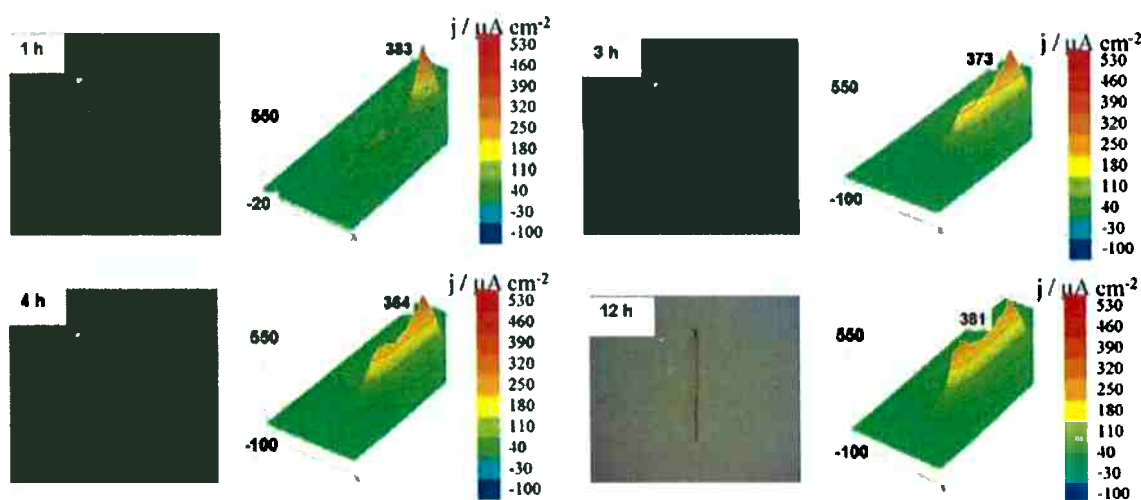


Figura 8.- Mapa de densidade de corrente para corpo de prova com tinta alquídicas, sem nanotubos de haloisita, com defeito provocado e em solução de 0.01M de NaCl (FALCÓN et al., 2015)

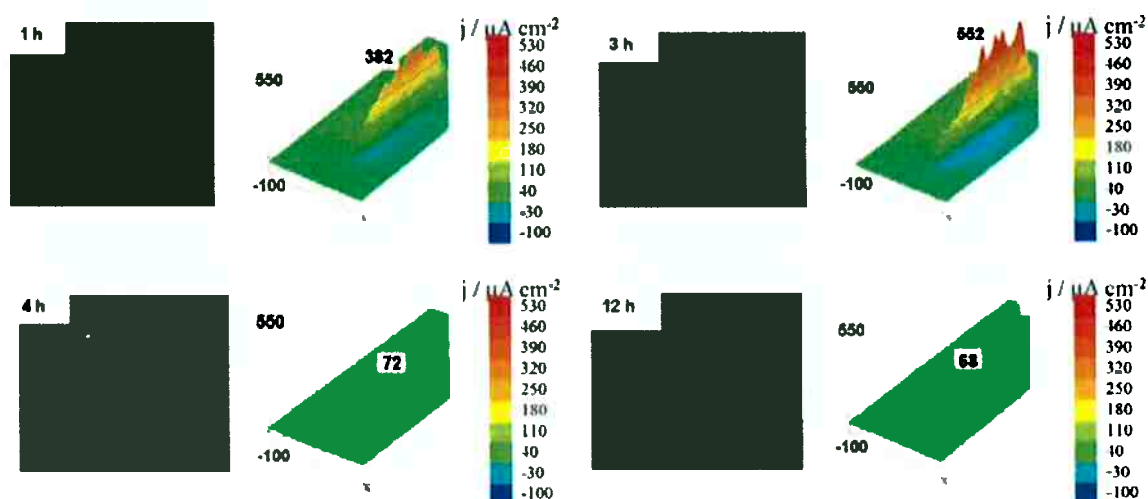


Figura 9.- Mapa de densidade de corrente para corpo de prova com tinta alquídicas, com 10%wt de nanotubos de haloisita, com defeito provocado e em solução de 0.01M de NaCl (FALCON et al., 2015)

O corpo de prova sem nanotubos de haloisita apresentou uma densidade de corrente anódica para 1h de imersão de $383\mu\text{A}/\text{cm}^2$ e uma diminuição com o tempo a $325\mu\text{A}/\text{cm}^2$ o qual é atribuído à precipitação do produto de corrosão e migração da corrente de pequenas regiões ao longo do defeito provocado. Enquanto, o corpo de prova contendo nanotubos carregados com inibidor a densidade de corrente aumenta até $552\mu\text{A}/\text{cm}^2$ depois de 3h de

imersão, diminuindo a $72\mu\text{A}/\text{cm}^2$ uma hora depois, como consequência da liberação de dodecilamina. A densidade de corrente continua diminuindo até 24h de imersão e volta a aumentar pela liberação completa do inibidor contido nos nanotubos.

2.6 TRATAMENTO DO ARGILOMINERAL HALOISITA PARA SEU CARREGAMENTO COM INIBIDOR

2.6.1 Tratamento com ácidos

A utilização industrial dos minerais argilosos está influenciada pelas características superficiais, e existência de diferentes métodos de tratamento superficial como ativação mecânica – química, intercalação, tratamento térmicos – químicos e ativação química. (ZHAG et al., 2012) Dentro dos tratamentos químicos, está o tratamento com ácido ou base, no qual a superfície é modificada estruturalmente ou destruída dependendo do tipo de ácido/base, concentração e o tempo de exposição. (YUAN, TAN, ANNABI-BERGAYA, 2015) O tratamento ácido causa desagregação, elimina as impurezas e ocasiona dissolução da camada interna, além de aumentar a área de superfície específica e o volume de poros, podendo finalmente destruir o material. (ZHANG et al. 2012)

Os efeitos do tratamento ácido tem sido observado nos nanotubos da haloisita e não na caulinita a qual apresenta a mesma estrutura química, mas não reage com o ácido por apresentar estrutura em placas. (ZHANG et al., 2012)

Resultados anteriores têm mostrado que os nanotubos de haloisita a um $\text{pH} = 2$ não apresentam uma boa dispersão, apresentando aglomeração. Enquanto que para um $\text{pH} > 8$ a aglomeração e precipitação das partículas não acontece pela formação de ligações de Van der Waals, embora, a melhor dispersão foi obtida a $\text{pH} = 11$. (JOO 2013 citado por YUAN, TAN, ANNABI-BERGAYA, 2015)

As modificações dos nanotubos de haloisita durante o tratamento ácido ou básico gera a remoção de alumina e sílica respectivamente, segundo é apresentado na **Figura 10**.

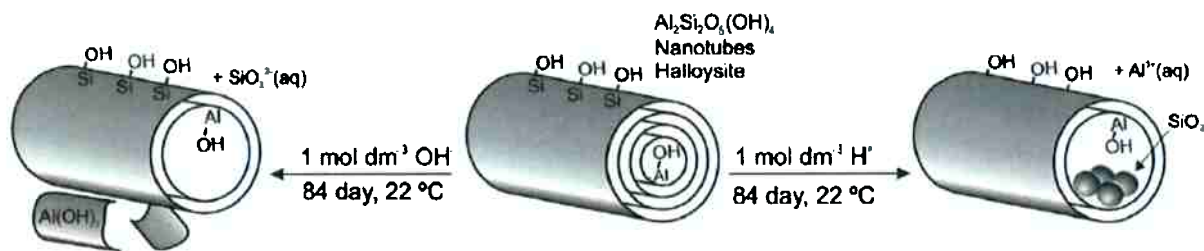


Figura 10.- Representação esquemática dos efeitos estruturais da haloisita com tratamento básico e ácido.

(YUAN, TAN, ANNABI-BERGAYA, 2015)

Em meios ácidos, o H^+ interage com a camada interna de alumínio AlO_6 , liberando Al^{+3} na solução e posterior liberação de Si^{+4} , precipitando SiO_2 amorfo em forma esférica com tamanho aproximado de 10nm. Em meio básico o OH^- ataca também a camada interna da haloisita liberando Si^{+4} que é mais solúvel que Al^{+3} e acontece a cristalização de $Al(OH)_3$ no exterior com a possibilidade de formar fragmentos. (YUAN, TAN, ANNABI-BERGAYA, 2015)

O interesse no tratamento da haloisita como nanocápsula para encapsular o inibidor de corrosão, é devido ao aumento do lúmen de carregamento durante o tratamento, podendo conter maior quantidade de inibidor e uma maior área de proteção durante a liberação. A atuação do ácido nos nanotubos inicia com a difusão do H^+ através dos extremos dos nanotubos, posterior interação com a alumina, criando poros e, por último, a difusão dos produtos de reação fora dos nanotubos, segundo é apresentado na **Figura 11**. (ABDULLAYEV et. al, 2012)

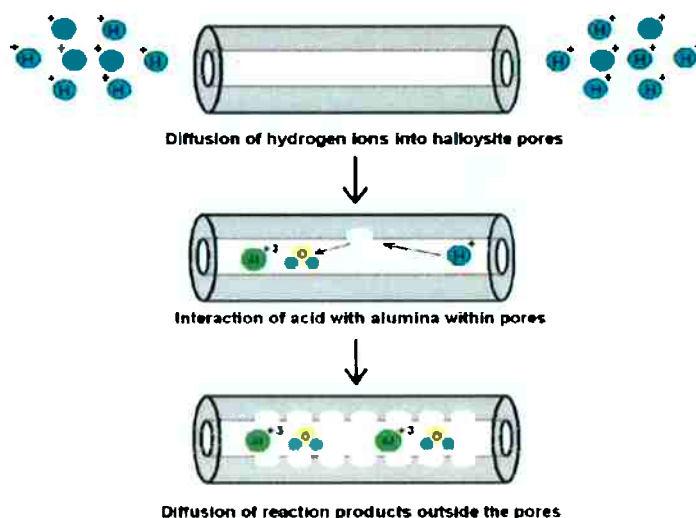


Figura 11.- Representação esquemática da ação do ácido na haloisita. (ABDULLAYEV et. al, 2012)

Abdullayev et al. (2012) mostraram que o tratamento com ácido sulfúrico da haloisita a 70°C com remoção de 30-40% da alumina aumentou o carregamento do inibidor de corrosão em quatro vezes. No entanto, a eliminação de alumina maior que 60% diminui a eficiência do carregamento.

Yuan et al. (2015) mostraram que a haloisita numa solução 1M de H_2SO_4 por 84 dias, teve mantido o diâmetro externo, enquanto o diâmetro interno aumentou de 15nm a 22.9nm e a espessura das paredes diminuiu de 15nm a 10.3nm. Em solução 1M de NaOH por 84 dias o diâmetro interno mudou de 15nm a 22.8nm, a espessura das paredes de 15nm 11.4nm e o diâmetro externo permaneceu igual.

Zhang et al. (2012) experimentou tratamento ácido da haloisita numa solução 3M de H_2SO_4 para diferentes tempos de exposição: 1h, 2h, 3h, 5h, 8h, 13h e 21h; e realizando ensaios de caracterização por diferentes métodos como XRD, TEM, TGA e BET. Os resultados de XRD mostraram que para 3h de tratamento um pico novo aparecia no espectro de difração pela precipitação de sílica amorfa e, em consequência, conforme aumenta o tempo de exposição vai aumentando a intensidade do pico. Os resultados por TEM demonstraram que o ácido também ataca a superfície externa descascando-a, obtendo para 8h de tratamento a destruição e descascamento da superfície interna e para tempos maiores de exposição só resta sílica formada pela destruição da estrutura.

Gaaz et al. (2016) também estudaram o efeito do tratamento ácido na haloisita para diferentes tempos de exposição: 1h, 3h, 8h e 21h, com posterior caracterização através de diferentes métodos. Dos resultados obtidos por XRD observaram a modificação estrutural devido ao tratamento ácido, com a diminuição do pico (001) correspondente a haloisita 7Å com o aumento do tempo de exposição ao ácido, enquanto o pico (001) correspondente ao quartzo aumentou com o tempo de tratamento devido a formação da sílica amorfa. Por ensaios FE-SEM determinaram que o ácido sulfúrico dissolve AlO_6 e desintegra SiO_4 gerando poros nos nanotubos.

Abdullayev et al. (2012) demonstraram que a temperatura do tratamento ácido é uma variável importante a controlar. Na **Figura 12** é apresentada imagens por TEM para tratamento ácido a uma temperatura de 50°C e 80°C. Depois de 20% de remoção da alumina, os nanotubos tratados a 80°C apresentaram uniformidades nas paredes dos tubos, com diâmetro de 10nm aproximadamente no centro (2), e um diâmetro de 20nm nas extremidades do tubo (1 e 3).

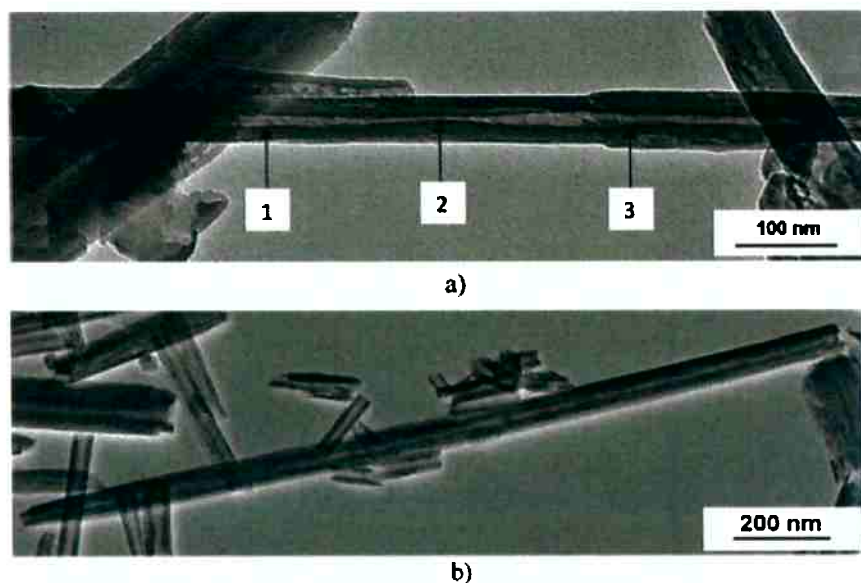


Figura 12.- Imagens obtidas por TEM depois de tratamento ácido com 20% de remoção da alumina a diferentes temperaturas de tratamento: (a) 80°C e (b) 50°C. (ABDULLAYEV et. al, 2012)

2.7 TÉCNICAS DE CARACTERIZAÇÃO DO ARGILOMINERAL HALOISITA

2.7.1 Difração por raios-X (DRX)

A difração por raios-x é a principal técnica utilizada para caracterizar a estrutura cristalina dos materiais. Os raios-x são ondas eletromagnéticas com comprimento de onda na faixa de 0.01- 100Å e com frequência na faixa de 30PHz - 30EHZ. Na determinação da estrutura cristalina são utilizados comprimentos de onda entre 0.5 – 2.5Å, os quais são gerados pela colisão no vácuo de elétrons de alta energia emitidos por um filamento quando é aplicada uma voltagem de 30-50kV entre ele e um alvo metálico que geralmente é de Cu. O núcleo de Cu está formado por elétrons em diferentes níveis quânticos definidos como L, M e K. Quando os elétrons interagem com o metal, são emitidos elétrons da camada K e os elétrons de níveis superiores ocupam a vacância. Os elétrons que vão desde o nível L até o nível K emitem radiação $K\alpha$ com comprimento de onda de 1.54Å. Existem outras radiações como $K\beta$

e La , com comprimento de 1.39\AA e 13.34\AA , respectivamente, embora a mais utilizada é $\text{Cu K}\alpha$. (ZHANG et al., 2009)

A interação dos raios-x gerados e a amostra depende das estruturas apresentadas pelo material, as quais podem ser amorfas, onde os átomos não têm ordem atômica periódica no espaço, ou cristalinos, onde os átomos formam células unitárias que se distribuem periodicamente e ordenadamente no espaço. As células unitárias são definidas por três dimensões e três direções, cuja variação gera diferentes estruturas. As células e os átomos formam planos com espaçamento interplanar (d) e orientação dada pelos índices de Miller hkl . (ZHANG et al., 2009)

O fenômeno de interação quando os raios-x impactam com o material é representado na **Figura 13**. Os raios-x sofrem colisão elástica e inelástica, sendo a colisão inelástica onde os raios-x mudam de direção gerando difração, que contém informação da distribuição na célula cristalina.

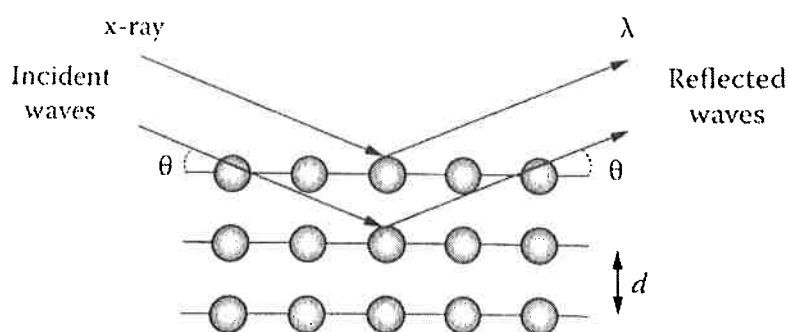


Figura 13.- Representação esquemática da interação dos raios-x com a estrutura cristalina (ZHANG et al., 2009)

Matematicamente o fenômeno de difração é representado pela lei de Bragg, através da equação 2.1, quando diferentes ondas difratadas apresentam interação construtiva. (ZHANG et al., 2009)

$$2d\sin\theta = n\lambda$$

Equação 2.1

A equação relaciona o comprimento da onda λ , o ângulo de difração θ , a distância interplanar d e o grau de reflexão n .

Em relação com o princípio de difração, o equipamento de raios-x gera um espectro ao irradiar um material, que contém as intensidades de difração para cada 2θ , apresentando

pontos máximos que correspondem aos planos cristalográficos específicos. (ZHANG et al., 2009)

2.7.2 Microscopia eletrônica de varredura (MEV)

A microscopia eletrônica de varredura (MEV) é uma das principais técnicas mais completas de caracterização de materiais, pela quantidade de informações que é possível obter durante a análise. A microscopia eletrônica de varredura surgiu nos anos 1965 e obteve sucesso pelo baixo custo, simplicidade de operação e capacidade em comparação com o microscópio eletrônico de transmissão. (ZHANG et al., 2009)

O microscópio eletrônico de varredura baseia-se na utilização de um feixe de elétrons que ao interagir com a amostra promove colisões elásticas e inelásticas ocasionando diferentes efeitos, como geração de elétrons secundários, elétrons retroespalhados, raios-x, elétrons Auger e radiação luminescente. Na **Figura 14** se apresenta esquematicamente o microscópio eletrônico de varredura o qual está composto por um gerador de elétrons de alta intensidade os quais são direcionados através de campos magnéticos e elétricos até a amostra; diferentes lentes condensadoras e lentes objetivas com a finalidade de reduzir o diâmetro de incidência do feixe de elétrons até a superfície da amostra; gerador de varredura e o detector. O sistema trabalha em vácuo para evitar colisões dos elétrons com moléculas do ar. (ZHANG et al., 2009)

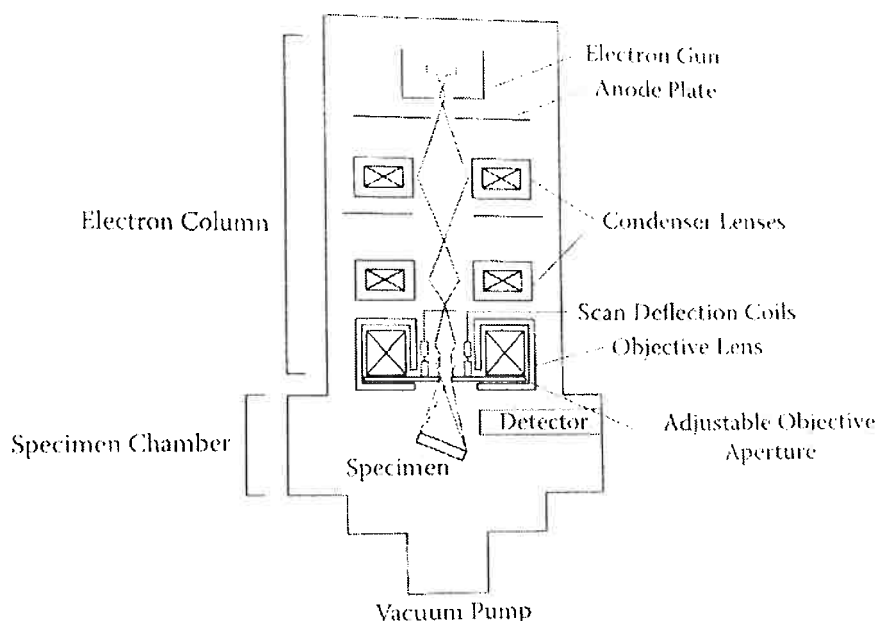


Figura 14.- Representação esquemática do microscópio eletrônico de varredura (ZHANG et al., 2009)

As colisões elásticas do feixe de elétrons mudam a direção do feixe mas não a energia, gerando elétrons retroespalhados. No entanto, as colisões inelásticas acontecem quando os feixes de elétrons interagem com os orbitais dos elementos da amostra, gerando ejeção de novos elétrons definidos como elétrons secundários, radiação de fônons no espectro de raios-x e radiação visível, e outros tipos de interações. Na **Figura 15** se apresenta esquematicamente os efeitos gerados pela interação dos elétrons no material no microscópio eletrônico de varredura. (ZHANG et al., 2009)

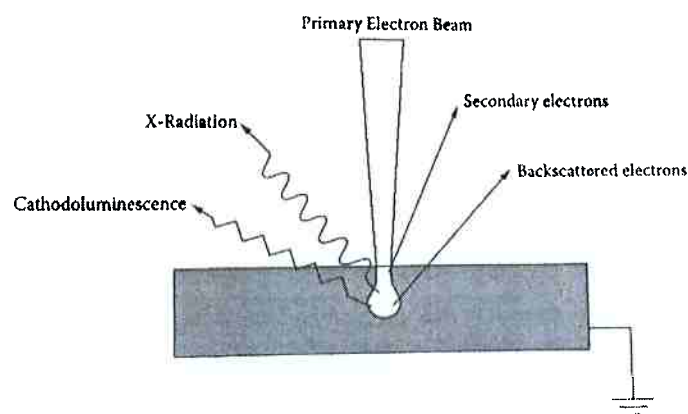


Figura 15.- Representação esquemática dos efeitos gerados no microscópio eletrônico de varredura (ZHANG et al., 2009)

Os elétrons retroespalhados são detectados e geram a imagem com contraste de número atômico dos elementos químicos presentes. Os elétrons secundários são utilizados para gerar alta resolução topográfica da imagem, e a radiação de raios-x e elétrons Auger para identificar a composição química. O fenômeno de luminescência que emite comprimentos de onda no espectro visível, infravermelho e UV são utilizados para determinar energia interna das estruturas dos materiais, os efeitos das impurezas e defeitos cristalinos. (ZHANG et al., 2009)

2.7.3 Difração a laser

A técnica de difração a laser é utilizada para determinar a granulometria das partículas numa amostra. A análise das partículas é feita com um laser de hélio e neônio, e de acordo com o tamanho, forma e índice de refração, quando o laser incide na partícula será absorvido ou disperso. A luz que é dispersada passa pelas lentes de um transformador de Fourier e foca nos anéis receptores localizados a uma distância focal. Os anéis são diodos fotossensíveis

concêntricos ao laser emitido e com distintos diâmetro que estão relacionados com um tamanho determinado de partículas. A luz que não é difratada é focalizada no detector central e a luz difratada é registrada por os anéis detectores. (MEDEIROS et al., 2007) O princípio básico de interação do laser e a amostra é representado na **Figura 16**.

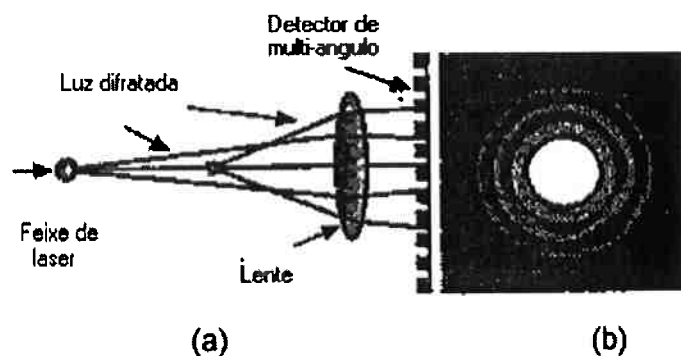


Figura 16.- Representação esquemática do equipamento de difração laser. (MEDEIROS et al., 2007)

2.7.4 Análise termogravimétrica (TGA/DTG)

A análise termogravimétrica (TGA) é uma técnica de caracterização de materiais baseada no estudo da taxa de mudança na quantidade de massa apresentada por uma amostra com a modificação da temperatura em uma atmosfera controlada. A técnica permite determinar a perda ou ganho de massa durante as transformações apresentadas com a mudança da temperatura como oxidação, decomposição, desidratação, presença de material volátil, o efeito de atmosferas corrosivas, entre outros. (ZHANG, et al., 2009)

Gaaz et al. (2016) caracterizaram a haloisita tratada com ácido sulfúrico através de TGA, obtendo as curvas da **Figura 17**, as quais mostram um ponto endotérmico a 482.9, 492.8, 491.7, 475.2 e 469.4°C para a haloisita bruta e tratada a 1h, 3h, 5h e 21h com ácido, respectivamente. As curvas mostram que a área foi diminuindo com o tempo do tratamento ácido, afirmando as mudanças na estrutura. Outra observação foi o aumento da adsorção física da água com o tratamento ácido, devido a maior área de superfície criada pela sílica amorfa resultante da dissolução durante o ataque ácido. A alta temperatura a porcentagem da perda de massa da haloisita tratada foi menor que a haloisita bruta, devido a remoção dos octaedros de alumina durante o tratamento ácido.

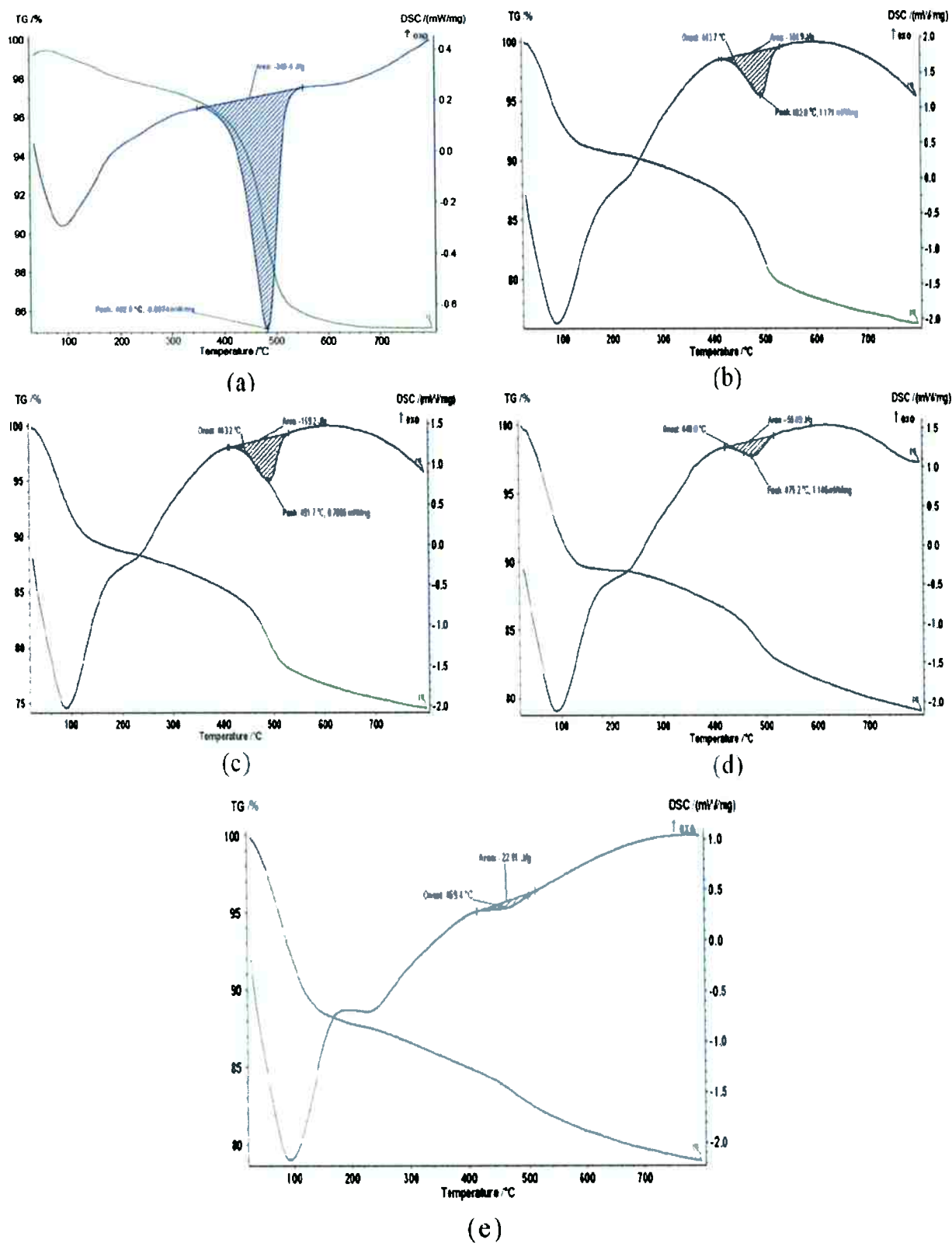


Figura 17.- Curva TGA (a) haloisita bruta (H0); (b-e) H1, H3, H8 e H21, haloisita tratada com ácido a diferentes tempos de tratamento.

2.8 TÉCNICA DE ENCAPSULAMENTO DE INIBIDORES DE CORROSÃO EM NANOCÁPSULAS

A técnica utilizada para o carregamento dos nanotubos é através de ciclos contínuos de vácuo, de uma solução saturada da substância a encapsular junto com um solvente e os nanotubos da haloisita. O princípio do carregamento baseia-se na difusão das moléculas desde o exterior até o interior dos nanotubos, o qual é possível criando um gradiente de concentração ao evaporar o solvente da solução, durante o vácuo. O encapsulamento de substâncias nos nanotubos da haloisita, depende da morfologia das partículas, pH da solução e do solvente. Geralmente, são utilizados solventes com baixa viscosidade para que possam evaporar rapidamente, os mais utilizados são acetona, etanol e água. (ABDULLAYEV et. al, 2011)

No início da aplicação do vácuo começa sair o ar do interior dos nanotubos e quando deixa de sair começa o carregamento pela entrada do inibidor provocado pela diferença de pressão, com duração de 10-30min. Antes de colocar no vácuo é importante fazer dispersão por ultrassom durante 10-20min. (ABDULLAYEV et. al, 2011)

O solvente tem que garantir uma boa solubilidade da substância a carregar e uma boa dispersão das partículas de haloisita. O procedimento é repetido 3-4 vezes para um carregamento eficiente. Depois, os nanotubos são lavados para retirar o excesso nas paredes externas, e por último separados por centrifugação. (ABDULLAYEV et. al, 2011)

Podem ser carregadas substâncias orgânicas e inorgânicas. Existe uma classificação para as substâncias a serem carregadas, segundo o peso molecular: a) baixo peso molecular < 300g/mol, b) médio peso molecular entre 300 e 1000 g/mol e c) alto peso molecular com > 1000 g/mol. (ABDULLAYEV et. al, 2011)

Outra classificação das substâncias a carregar é segundo a interação em: a) componentes com ligações fortes com tetraedro de silício, b) moléculas com fortes interações de dipolo c) sais orgânicos de metais alcalinos que interagem com os aluminatos. (ABDULLAYEV et. al, 2011)

Na **Figura 18** é representado esquematicamente, o processo de carregamento dos nanotubos da haloisita, com a mistura do solvente no vácuo.

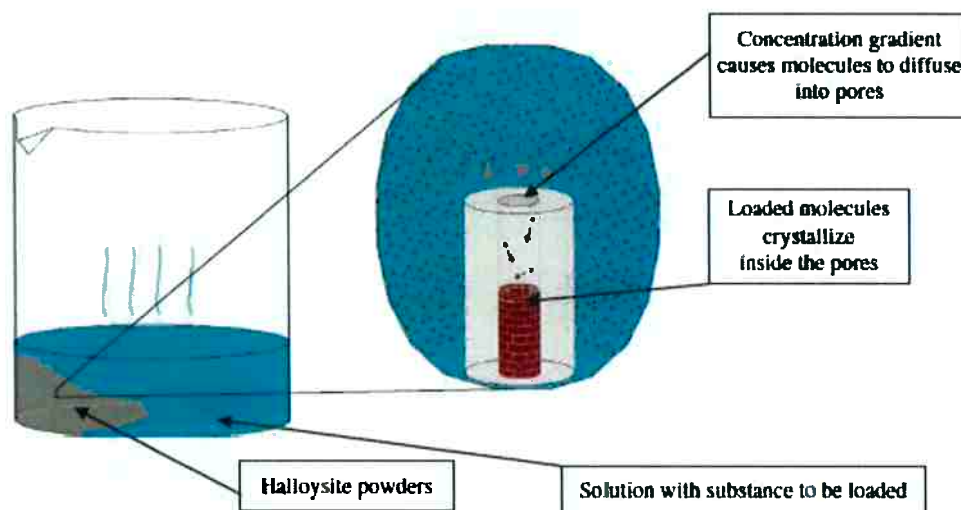


Figura 18- Representação esquemática do carregamento da haloisita. (ABDULLAYEV et. al, 2011)

2.9 TÉCNICAS DE AVALIAÇÃO DO EFEITO AUTORREPARADOR EM TINTAS ADITIVADAS

2.9.1 Espectroscopia de impedância eletroquímica (EIE)

A técnica de espectroscopia de impedância eletroquímica é uma das técnicas mais utilizadas atualmente para obter informação sobre o poder de proteção de revestimentos em substratos metálicos e sobre a velocidade de corrosão, devido a que permite estudar o comportamento de interfaces eletroquímicas, ação de inibidores, entre outros. (BASTOS 1999; MELO 2015)

A diferença de outras técnicas eletroquímicas como os métodos que utilizam corrente contínua, como variação do potencial no tempo de exposição e variação da corrente em função do potencial, não são satisfatoriamente aplicáveis em revestimentos principalmente pela alta resistência da tinta e por serem destrutivos, mudando os processos interfaciais e afetando a aderência e integridade da tinta. (BASTOS, 1999)

Algumas das vantagens da técnica de impedância eletroquímica em comparação com os métodos de corrente contínua são: (WOLYNEC, 2003)

- Utilização de sinais muito pequenos que não perturbam as propriedades do eletrodo,
- Possibilidade de estudar reações e medir taxas de corrosão em meios de baixa condutividade,
- A resistência de polarização e a capacitância da dupla camada podem ser determinadas numa mesma medida.

No entanto, algumas das desvantagens são que somente determina a resistência de polarização e os declives de Tafel têm que ser determinados por outro método e que sua aplicação tem que ser em meios condutores (eletrólito). (WOLYNEC, 2003; MELO 2015)

A técnica de impedância eletroquímica consiste na aplicação de uma pequena perturbação sinoidal superposta ao potencial entre o eletrodo de trabalho e o eletrodo de referência ou superposta à corrente entre o eletrodo de trabalho e o contra-eletrodo. A perturbação aplicada é $\Delta E(\omega) = E_0 \sin(\omega t)$, com resposta senoidal da corrente $\Delta I(\omega) = I_0 \sin(\omega t + \phi)$; ambos com a mesma frequência de perturbação (ω), no entanto, com defasagem na sinal de resposta (ϕ). A impedância que é a medida da capacidade de um circuito elétrico de resistir a passagem da corrente e a sua resistência é calculada pela expressão $Z(\omega) = \Delta E(\omega) / \Delta I(\omega)$, ou também pela expressão $Z(\omega) = (\Delta E_0 / \Delta I_0) e^{j\theta}$, j com o operador de números complexo e $j = \sqrt{-1} = e^{j\theta}$ indica uma rotação θ no sentido anti-horário em relação ao eixo X. Como $e^{j\theta} = \cos\theta + j\sin\theta$, o valor de impedância seria $Z(\omega) = (\Delta E_0 / \Delta I_0)(\cos\theta + j\sin\theta)$. (AOKI, DE MELO 2009)

As representações gráficas dos dados em uma faixa de frequência, são mostrados através de Diagrama de Nyquist e de Bode. A impedância apresenta um módulo que pode ser representado em coordenadas polares ou em coordenadas cartesianas, sendo o eixo X a representação da parte real e o eixo Y a parte imaginária da impedância. (AOKI; DE MELO, 2009) O diagrama de Nyquist é obtido pela representação cartesiana da impedância, no entanto, o diagrama de Bode apresenta o logaritmo do módulo de impedância e o ângulo de fase versus o logaritmo da frequência.

Os dados de impedância podem ser tratados através de circuitos equivalentes, com componentes de um circuito elétrico que simule a resposta de diferentes elementos como: (MELO; 2015)

- Resistores que simulam o comportamento resistivo do eletrodo, eletrólito e polímero.
- Capacitores que simulam o comportamento capacitivo da interface eletrodo/polímero e polímero/eletrólito
- Linhas de transmissão que simulam a impedância de difusão iônica.
- Elementos de fase constante (CPE) que estão associados, em parte, à rugosidade da superfície do eletrodo.
- Elementos de difusão (T)

Como o valor da impedância varia com a frequência é necessário analisar em uma faixa de frequência para identificar os elementos que compõe o circuito. Existem fenômenos que ocorrem a baixa frequência como transporte de massa devido a difusão de reagentes e produtos e fenômenos que acontecem a altas frequências como transferência eletrônica. (MELO; 2015)

Para interpretação dos resultados de revestimentos existem circuitos propostos para revestimentos intactos (**Figura 19**) e para a existência de processo corrosivo na superfície do metal sob o revestimento (**Figura 20**). Os elementos mais importantes são: a resistência da solução (R_s), a resistência da tinta (R_t), a capacidade da tinta (C_t), a capacidade da dupla camada (C_{dc}), a resistência a transferência de carga (R_{tc}) e a impedância de Warburg (W) (BASTOS; 1999)

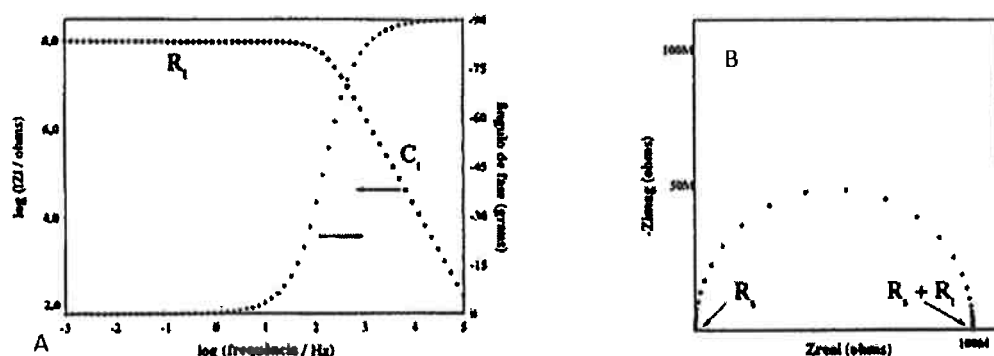


Figura 19 - Representação do diagrama de Bode (A) e o diagrama de Nyquist (B) para um sistema de tinta sem defeito. (BASTOS, 1999)

A **Figura 19** mostra os diagramas de Nyquist e Bode para um sistema de tintas intacto. A resistência da tinta é identificada a baixa frequência e é importante porque mostra o transporte dos íons através do resvestimento. (MELO, 2015) A capacidade da tinta depende de variáveis como a constante dielétrica, a permissividade do vácuo, a área exposta e a espessura da camada; uma variação é indicativa de absorção de água. (BASTOS, 1999)

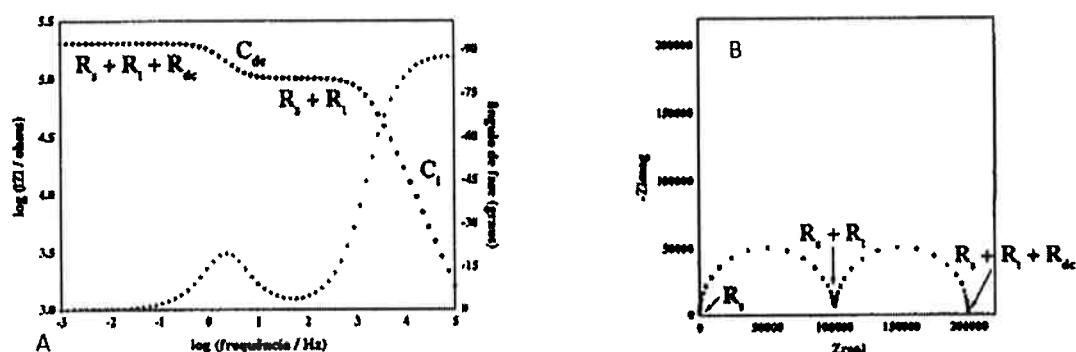


Figura 20 - Representação do diagrama de Bode (A) e o diagrama de Nyquist (B) para um sistema de tinta com defeito. (BASTOS, 1999)

A **Figura 20** mostra os diagramas de Nyquist e Bode para um sistema de tinta com degradação. Ao contrário do sistema de tinta intacto, além de diminuir o valor de impedância pela diminuição do efeito barreira da tinta, também são identificadas outras variáveis como a capacidade da dupla camada que é considerada como a área da superfície de onde se destacou a tinta e a resistência à transferência de carga que permite determinar a velocidade de corrosão. (BASTOS; 1999)

Falcón et al: (2015) utilizaram a técnica de espectroscopia de impedância eletroquímica para estudar a liberação do inibidor de corrosão carregado na haloisita a pH 2, 6.2 e 9 em diferentes tempos de exposição do metal (1h, 2h, 3h, 5h, 18h, 36h e 48h) e, para avaliar o efeito de autorreparação de tinta alquídica aditivada com a mesma haloisita, sobre substratos de aço carbono 1020. Os resultados de liberação do inibidor indicaram que a pH = 2 em tempos menores (1h a 5h) a curva de Nyquist mostrou um arco capacitivo com valor de $200 \Omega \text{ cm}^2$, no entanto para maiores tempos de imersão (18h a 48h) o arco aumentou chegando a um valor de $1000 \Omega \text{ cm}^2$. Pelo diagrama de Bode obtiveram elevados ângulos de fase para altas e baixas frequências, confirmando que a baixos pH para longos tempos de exposição o inibidor de corrosão é liberado, gerando proteção. Para o pH 6.2, pela curva de Nyquist obtiveram um

valor de $1700 \, \Omega \, \text{cm}^2$ para tempos menores e $2000 \, \Omega \, \text{cm}^2$ para tempos maiores. Concluindo que a pH neutro o inibidor de corrosão apresenta uma cinética de liberação mais lenta. O mesmo acontece para pH 9, onde o módulo de impedância não aumento significativamente no tempo. Finalmente, apresentaram as curvas de cinética de liberação obtidas pela relação do módulo de impedância para a condição com haloisita carregada com inibidor de corrosão entre o módulo de impedância para a condição com haloisita sem inibidor de corrosão, ambas a uma frequência de 31,55mHz e em função do tempo. As curvas são apresentadas na **Figura 21** onde se observa que a pH 6.2 e 9 a cinética de liberação foi de exponencial, com uma relação entre os módulos maior para tempo de imersão menores em compracao a pH 2, mas que depois se mantém praticamente constante no tempo. Para pH 2 a cinética de liberação foi linear no tempo, mostrando uma maior liberação do inibidor para tempos maiores.

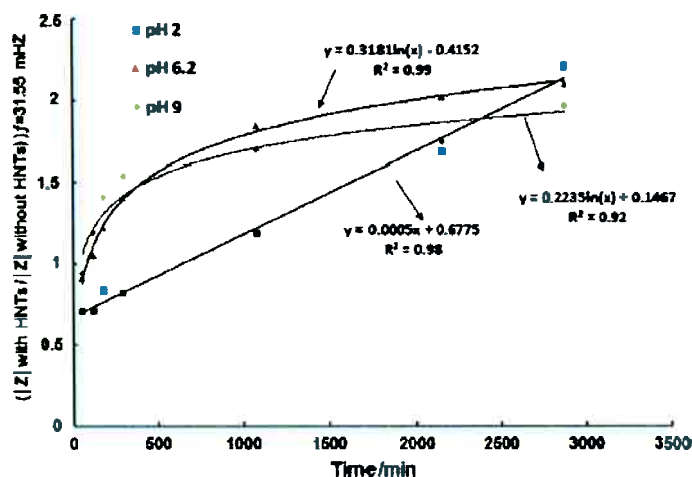


Figura 21 – Curvas de cinética de liberação do inibidor de corrosão dodecilamina carregado em nanotubos de haloisita a diferentes tempos de imersão em solução de NaCl 0.1mol/L a diferentes valores de pH. (FALCON et al., 2015)

No entanto, os resultados da avaliação de autorreparação da tinta são mostrados na **Figura 22**. Observa-se que a tinta sem defeito, aditivada com 10% em massa de haloisita, em comparação com a tinta não aditivada mostrou uma pequena diminuição no valor de impedância, como resultado da modificação das propriedades da tinta, porém em comparação com a tinta com defeito, aquela que apresenta haloista mostrou um poder de proteção maior que a tinta com defeito e sem haloisita. Além disso, observaram que de 4h a 8h de exposição o

valor de impedância da tinta aditivada e com defeito aumentou, mostrando liberação do inibidor de corrosão carregado na haloisita.

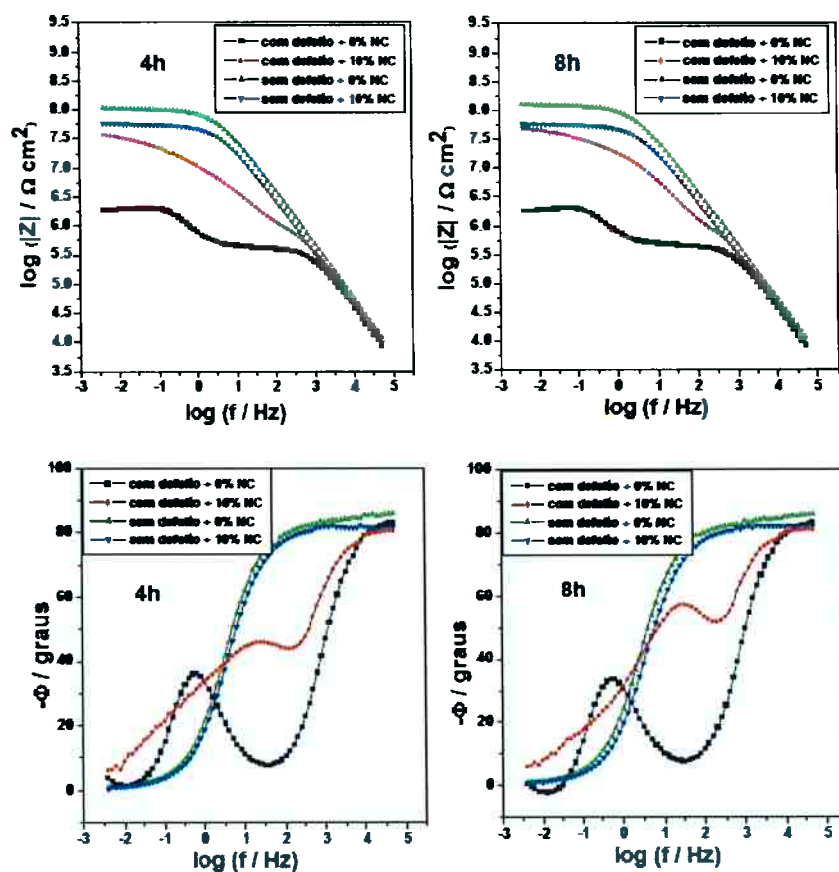


Figura 22 - Diagramas de Bode para tinta alquídica aditivada com 10% em massa de haloisita carregada com inibidor de corrosão dodecilamina, com defeito e sem defeito imerso numa solução de 0.1 mol/L de NaCl por 4 e 8h. (FALCON et al., 2015)

3 MATERIAIS E MÉTODOS

3.1 MATERIAIS E REAGENTES

O argilomineral haloisita utilizado neste estudo foi o lote SEP 10/14-35 da empresa LORAMA Group. Com as seguintes características:

Tabela 1.- Propriedades físicas da haloisita da empresa LORAMA Group (Folha Técnica LORAMA Group)

Propriedades Físicas	
Formula	$\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH})_4 \cdot n\text{H}_2\text{O}$
Densidade	2,54 g/cm ³
Morfologia das partículas	Comprimento 1µm, 0,05µm e 0,015µm diâmetro de lúmen
Tamanho das partículas	90% < 10µm
Área de superfície	65- 70 m ² /g
pH em água	6.4- 7.2
Índice de refração	1.53
Dureza Mohs	2.5

Para o tratamento ácido foi utilizado ácido sulfúrico (H_2SO_4) 2 mol/L e ácido clorídrico (HCl) 4mol/L.

O inibidor de corrosão utilizado foi dodecilamina $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{11}\text{NH}_2$ da Sigma-Aldrich com pureza $\geq 99\%$. Para o carregamento do inibidor de corrosão na haloisita foi utilizado álcool etílico e ácido acético concentrado para dissolução.

O eletrólito utilizado no ensaio de impedância foi de NaCl 0,1 mol/L.

Para o ajuste dos pHs foram utilizadas soluções de ácido clorídrico (HCl) e hidróxido de sódio (NaOH) 0,1 mol/L.

Os corpos de prova utilizados foram chapas de aço carbono ABNT 1020.

As tintas alquídicas utilizadas para pintar os corpos de prova foram Admiral Primer 580 vermelha e 581cinza da Sherwin-Willians.

3.2 MÉTODOS

3.2.1 Preparo do argilomineral haloisita para seu carregamento

3.2.1.1 Técnicas de desagregação dos nanotubos de haloisita

3.2.1.1.1 Moagem de alta energia

Foi utilizado o moinho de alta energia modelo Fritsch Pulverisette 7 do Departamento de Engenharia de Materiais da Universidade de São Paulo, com bolas de alumina de 12,5 mm de diâmetro.

Foram moídas 2.5g de haloisita bruta a diferentes intensidades de moinho: 2, 6 e 8 durante 15min.

3.2.1.1.2 Sonda ultrassônica

A sonda ultrassônica utilizada foi da marca Sonics Vibra Cell modelo DC 750 do laboratório de Eletroquímica e Corrosão do Departamento de Engenharia Química da Universidade de São Paulo.

Foi colocado em um béquer 1g de haloisita em 500ml de água deionizada para cada tratamento no ultrassom com amplitudes de 60%, 80% e 100%. O tratamento foi feito num total de 25min, divididos em intervalos de 5min de ultrassom e 10min de decantação, repetido 5vezes.

3.2.1.2 Tratamento com ácidos

O tratamento ácido da haloisita foi feito com ácido sulfúrico (H_2SO_4) 2 mol/L e ácido clorídrico (HCl) 4 mol/L. Para cada tratamento foram adicionados em um béquer 25g da haloisita bruta e 250 ml do ácido, posteriormente colocado num banho de água nas seguintes condições: com ácido sulfúrico (H_2SO_4) a 75°C por 4h, 6h, 10h e 14h, a 90°C por 4h, 6h, 10h, 14h e 21h e com ácido clorídrico (HCl) a 75°C por 10h, todas com agitação de 200rpm. Posteriormente, a haloisita foi filtrada e lavada cinco vezes com água deionizada até obter pH neutro e por último colocada na estufa a uma temperatura de 60°C.

3.2.2 Técnicas de caracterização dos nanotubos de haloisita antes e depois do tratamento

3.2.2.1 Microscopia eletrônica de varredura (MEV)

A morfologia da haloisita foi estudada através do microscópio eletrônico de varredura marca TESCAN e modelo VEGA 3 do laboratório de Eletroquímica e Corrosão do Departamento de Engenharia Química da Universidade de São Paulo.

Para a preparação da amostra foi feita uma dispersão em água deionizada, posteriormente foi colocada uma gota da dispersão sobre o stub do porta-amostras e por último metalizadas com ouro após secagem completa.

3.2.2.2 Difração a laser

O tamanho de partícula da haloisita bruta e depois da moagem e do tratamento ácido foi determinado no equipamento Malvern ZetaSizer Nano series, modelo ZEN 3690. Para os ensaios foram preparadas soluções de água desionizada contendo 0.5% em massa de haloisita.

3.2.2.3 Difração de raios-X (XRD)

Para determinar a estrutura cristalina da haloisita bruta e depois do tratamento ácido foi utilizada a técnica de difração por raios-x. As curvas de difração por raios-x foram obtidas em um equipamento D8 Advance marca Bruker do Instituto de Geociência da Universidade de São Paulo. Nas análises foram utilizados aproximadamente 50mg de haloisita e uma faixa de varredura de 2° até 90° para 2 θ .

3.2.2.4 Análise termogravimétrica (TGA)

As curvas termogravimétricas foram obtidas em um equipamento Termobalança modelo STA i1500 da Central Analítica do Instituto de Química da Universidade de São Paulo. Nas análises foram utilizados aproximadamente 5-8mg de haloisita bruta e haloisita tratada com ácido sulfúrico a 75°C por 14h e 90°C por 10h. As amostras foram aquecidas a uma temperatura de 30°C até 850°C com uma taxa de aquecimento de 10°C/min, numa atmosfera de N₂ e ar sintético com fluxo de 40ml/min e 60ml/min respectivamente.

3.2.3 Preparo do inibidor de corrosão para poder ser encapsulado

Para o encapsulamento do inibidor de corrosão dodecilamina nos nanotubos de haloisita foi preparada uma solução de álcool etílico absoluto contendo uma concentração de

10 mg de inibidor/mL de solução. Por grama de inibidor foram utilizados 0,2 mL de ácido acético concentrado e ligeiramente aquecido para ajudar a dissolução do inibidor.

3.2.4 Carregamento dos nanotubos de haloisita com inibidor de corrosão dodecilamina

Para o carregamento do inibidor dodecilamina nos nanotubos da haloisita foram colocados em um béquer 20 g de haloisita com 500 ml de solução de álcool etílico com dodecilamina na concentração de 10 mg/mL seguindo a bibliográfica consultada (Falcón et al. 2015). A solução foi transferida a um kitasato conectado a uma bomba de vácuo e mantida a -500mmHg durante 30min até cessar o desprendimento de bolhas de ar e posteriormente foram lavados três vezes com água deionizada. O procedimento foi repetido 4 vezes para aumentar o carregamento, e depois da última lavagem com água deionizada, foram colocados na estufa a 60°C.

3.2.5 Preparo do revestimento aditivado com nanotubos de haloisita contendo dodecilamina

O revestimento aplicado na primeira demão foi preparado misturando o Admiral Primer 580 vermelho (36 % m/m de solvente na tinta) com 5% do diluente aguarrás. Posteriormente foi adicionada à haloisita tratada com H_2SO_4 a 75°C por 14h e a 90°C por 10h num 50/50 e nas proporções de 2% e 5% em base a quantidade de sólidos da tinta.

Com o objetivo de diminuir os aglomerados de haloisita que geram defeitos na tinta, antes de ser adicionada a haloisita foi moída manualmente utilizando um almofariz e pistilo e posteriormente peneirada numa malha de abertura de 0,075mm. A adição foi feita colocando pequenas porções de haloisita por vez com posterior mistura manual, e assim sucessivamente até adicionar toda a quantidade de haloisita desejada homogeneamente distribuída na tinta.

3.2.6 Preparo dos corpos de prova para a aplicação dos revestimentos contendo nanotubos de haloisita com dodecilamina.

Foram jateados 35 corpos de prova com um perfil de rugosidade desejado entre 50-60µm com granalha de aço angular G-25.

3.2.7 Determinação da rugosidade dos corpos de prova jateados

As medidas de rugosidade dos corpos jateados foram feitas utilizando um medidor de rugosidade marca Mitutoyo modelo Sj-310, em cinco pontos diferentes da chapa, como são representados na seguinte figura.

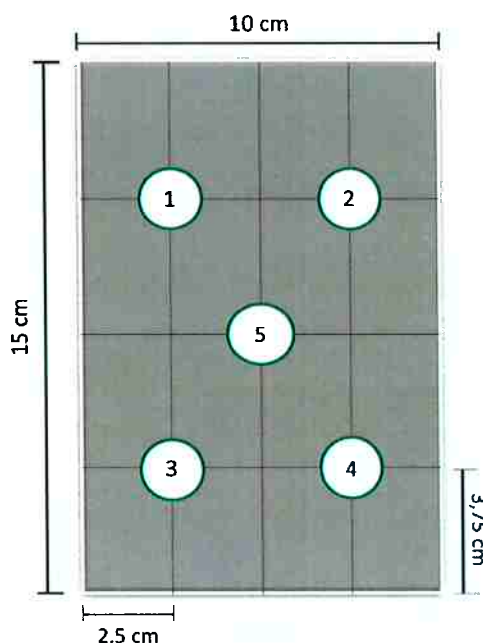


Figura 23 - Representação dos pontos da chapa onde foram realizadas as medidas de rugosidade

3.2.8 Aplicação do revestimento contendo nanotubos de haloisita com dodecilamina sobre os corpos de prova.

As camadas de tinta alquídica foram aplicadas nos corpos de prova utilizando um pincel de cerdas sintéticas de tamanho 1". Foram pintados sete corpos de prova para cada uma das seguintes condições:

Tabela 2 – Sistema de revestimento aplicado nas chapas de aço carbono ABNT 1020

Condição	1 Camada	2 Camada	Siglas
1	Sem haloisita	Sem haloisita	A00
2	2% haloisita sem inibidor encapsulado	Sem haloisita	A2TSI
3	2% haloisita com inibidor encapsulado	Sem haloisita	A2TCI
4	5% haloisita sem inibidor encapsulado	Sem haloisita	A5TSI
5	5% haloisita com inibidor encapsulado	Sem haloisita	A5TCI

A primeira demão aplicada foi com espessura de camada úmida de $280\mu\text{m}$, depois de 16h de secagem a temperatura ambiente foi aplicada a segunda demão com a tinta Admiral Primer 581cinza (35 % m/m de solvente na tinta) sem haloisita em uma espessura de camada úmida de $120\mu\text{m}$.

3.2.9 Determinação da espessura das camadas úmida e secas de tinta

As medidas da espessura da camada úmida aplicada foram feitas utilizando um pente na parte superior, o meio e a parte inferior da chapa.

As medidas da espessura das camadas secas da tinta foram feitas utilizando o equipamento Dualscope MP40 marca Fischer, em nove pontos da chapa representados na seguinte figura.

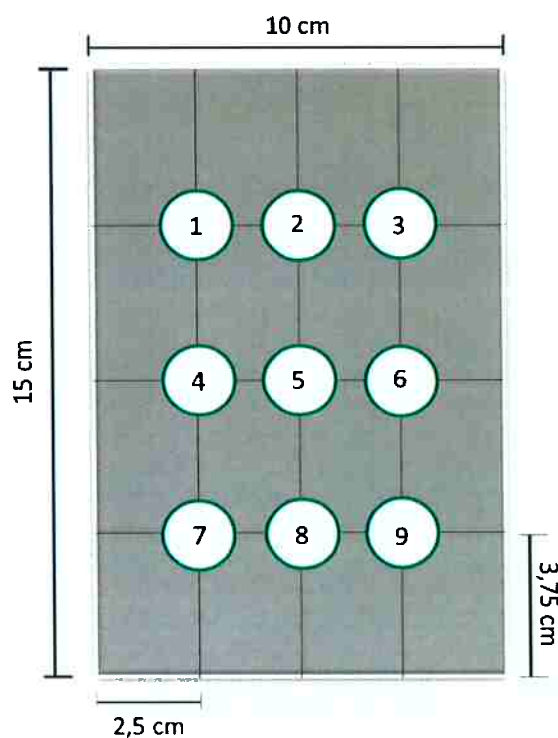


Figura 24 - Representação dos pontos da chapa onde foram realizadas as medidas de espessura de camada seca.

Segundo a norma ABNT NBR 10443 devido ao perfil de rugosidade dos corpos de prova deve ser utilizado um fator de redução de $25\mu\text{m}$ na espessura total seca.

3.2.10 Medida de aderência da tinta no corpo de prova

As medidas de aderência da tinta nos corpos de prova pintados foram feitas pelo método pull-off utilizando o equipamento PATTI Quantum Digital, e segundo a norma ABNT NBR 15877. O pistão utilizado foi o F-8, os stubs metálicos de 2,54 cm de diâmetro e o adesivo epóxi bicomponente da marca J-B Weld. Os stubs foram fixados no centro da chapa com o adesivo e após 24h de secagem do adesivo foi utilizado o dispositivo de tração até o material ser desprendido. Na **Figura 25** são representados os tipos de falha que podem acontecer no sistema de pinturas.

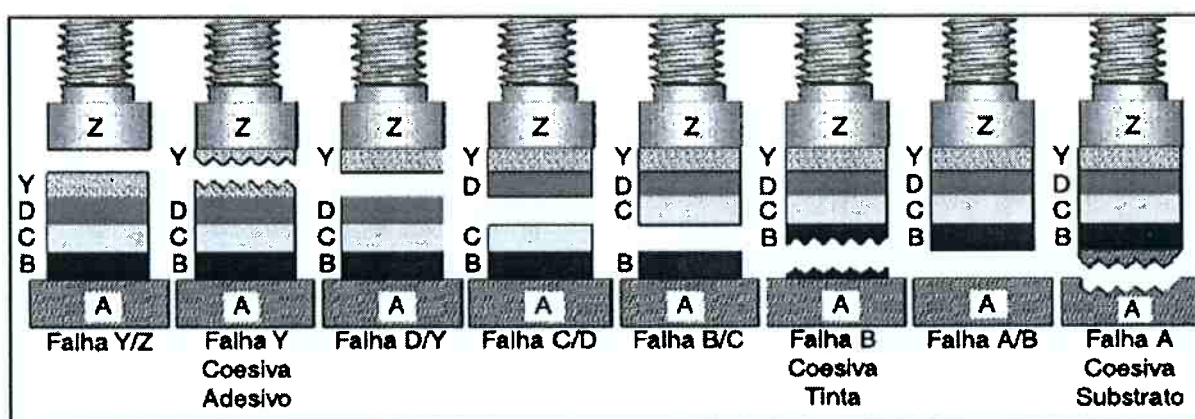


Figura 25 - Desenho esquemáticos dos tipos de falha no sistema de tintas segundo a norma ABNT NBR 15877.

Para o sistema de pintura em estudo a nomenclatura das camadas é: “A” o substrato de aço carbono ABNT 1021, “B” a camada de tinta vermelha, “C” a camada de tinta cinza, “D” o adesivo epóxi e “Z” o stub metálico.

3.2.11 Ensaios Eletroquímicos

3.2.11.1 Método de espectroscopia de impedância eletroquímica (EIS)

O método de espectroscopia de impedância eletroquímica foi utilizado para avaliar a cinética de liberação do inibidor dodecilamina encapsulado nos nanotubos de haloisita e para avaliar o seu desempenho na tinta.

O equipo utilizado foi um potenciostato/galvanostato/ZRA marca Gamry Reference 600 e o software Gamry Framework. Durante a avaliação da cinética de liberação foi utilizada uma célula de três eletrodos, mostrada na seguinte figura.



Figura 26 – Célula de três eletrodos utilizada para avaliar a cinética de liberação do inibidor de corrosão dodecilamina carregado na haloisita

Foi utilizado um eletrodo de referência de $\text{Ag/AgCl/KCl}_{\text{sat}}$, um contra eletrodo de platina e uma chapa de aço carbono com área de exposição de $3,14 \text{ cm}^2$ como eletrodo de trabalho. Foi aplicado um potencial de circuito aberto numa solução de NaCl $0,1 \text{ mol/L}$, usando uma perturbação senoidal de potencial de amplitude 10 mV rms e uma faixa de frequências de 50 kHz a 5 mHz com 10 medidas por década de frequência. As medidas foram realizadas a pH 2, 6,2 e 9, e nos seguintes tempos 1h, 5h, 11h, 24h e 48h. Os ensaios foram realizados no metal sem haloisita e contendo 1% em massa de haloisita bruta com e sem inibidor e haloisita tratada com H_2SO_4 2 mol/L nas seguintes condições: a 75°C por 4h, 6h, 10h e 14h e a 90°C por 4h, 6h e 10h, todas contendo inibidor de corrosão dedecilamina.

Para avaliar o desempenho da haloisita adicionada na tinta foram feitas duas condições: sem defeito e com defeito mecânico provocado. O defeito foi realizado com uma microbroca manual com tamanho de $200 \mu\text{m}$ como mostrada na **Figura 27**.



Figura 27- Microbroca manual utilizada para realização do defeito na tinta.

A área de exposição foi delimitada por um tubo de vidro com área de 5,43 cm² e fixado na chapa revestida com cola de silicone de cura neutra. Para o ensaio foi utilizada uma solução de 0,1 mol/L de NaCl, um eletrodo de referência de Ag/AgCl/KCl_{sat} e um contra eletrodo de platina.

Na condição sem defeito a faixa de frequência analisada foi de 100kHz a 10mHz, com perturbação senoidal de 15mV rms e na condição com defeito a faixa de frequência foi de 50kHz a 5mHz, com perturbação senoidal de 10mV rms, ambas com 10 medidas por década de frequência e potencial de circuito aberto.

3.2.12 Ensaios acelerados de corrosão em câmara de névoa salina

O equipamento utilizado foi da marca BASS do Laboratório de Química Tecnologia Geral do Departamento de Engenharia Química da USP e segundo a norma ASTM B117, nas seguintes condições: 50g/L de NaCl, a uma temperatura de 35°C e pH entre 6,5 a 7,2. Foram colocadas um total de 15 corpos de prova, 3 para cada uma das condições avaliadas e com defeito artificial de 8 cm feitos com um estilete. As bordas dos corpos de prova foram protegidas com fita de PVC e expostos durante 264h. Na **Figura 28** é representado os corpos de prova dentro da câmara de névoa salina.



Figura 28 - Foto dos corpos de prova dentro da câmara da névoa salina.

4 RESULTADOS E DISCUSSÕES

4.1 RESULTADOS DAS TÉCNICAS DE CARACTERIZAÇÃO DOS NANOTUBOS DE HALOISITA ANTES E DEPOIS DOS TRATAMENTOS MECÂNICOS E QUÍMICOS

4.1.1 Microscopia eletrônica de varredura (MEV)

4.1.1.1 Microscopia eletrônica de varredura da haloisita moída no moinho de alta energia

Na **Figura 29** se apresentam as imagens obtidas por MEV da haloisita bruta e depois de moagem a intensidades 2, 6 e 8 por 15min. Na **Figura 29(a)** que corresponde a haloisita bruta se observam os nanotubos formando aglomerados de aproximadamente 5 μ m, nas imagens seguintes se observa o efeito da intensidade de moagem nos aglomerados iniciais, onde se observa que com o aumento da intensidade de moagem há uma aparente destruição dos nanotubos da haloisita. Na **Figura 29(b)** que corresponde a haloisita moída na intensidade 2 ainda são visíveis nanotubos, embora, a maior intensidade os nanotubos deixam de ser visíveis e na **Figura 29(d)** que corresponde a haloisita moída a intensidade de 8 se forma uma massa sem nanotubos visíveis da haloisita.

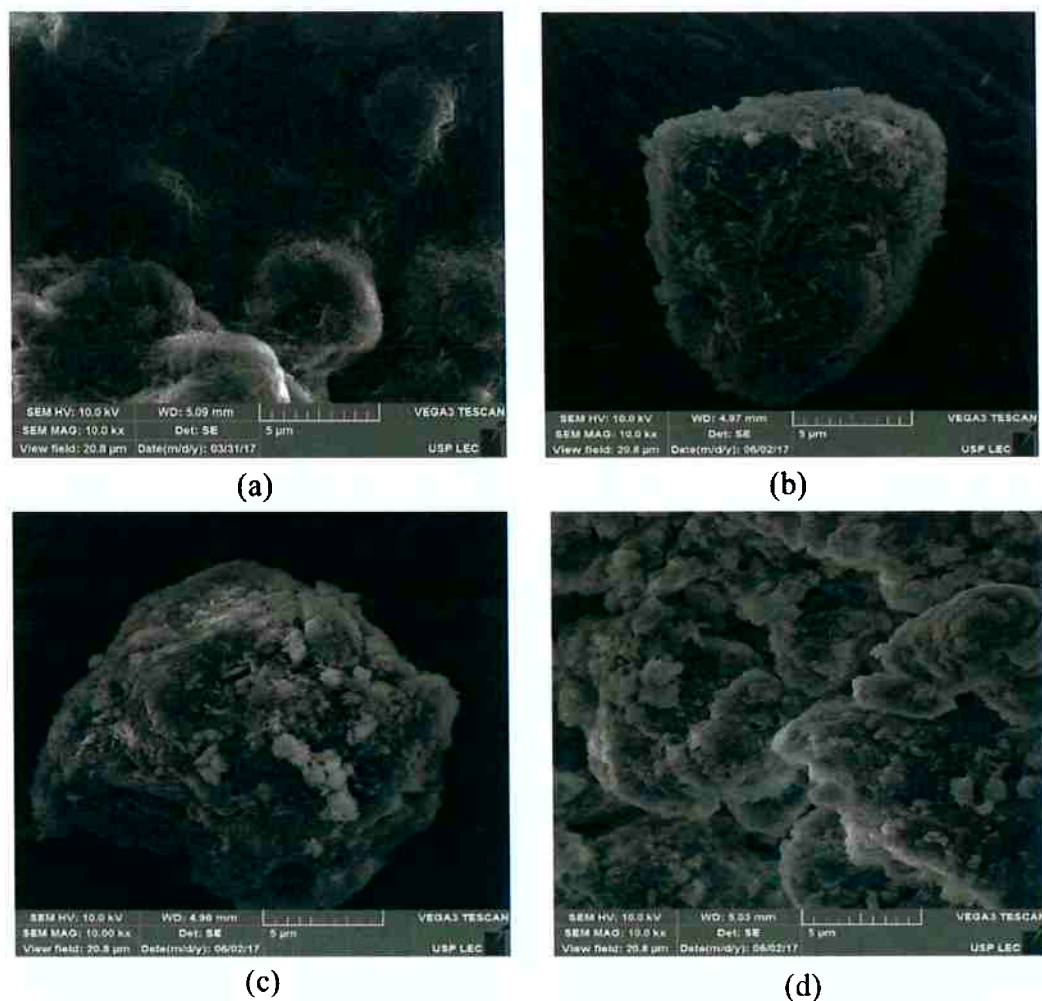


Figura 29.- Imagens por MEV da haloisita bruta (a) e depois da moagem de alta energia durante 15min com diferentes intensidades 2(b), 6(c) e 8(d).

4.1.1.2 Microscopia eletrônica de varredura da haloisita depois do tratamento no ultrassom

Na **Figura 30** se apresentam as imagens obtidas por MEV da haloisita bruta e depois do ultrassom a diferentes amplitudes de 60%, 80% e 100% durante 25min e sem posterior processo de secagem. Se observa que com o aumento da amplitude da frequência do ultrassom os nanotubos da haloisita bruta deixam de formar os aglomerados, apresentando uma melhor dispersão.

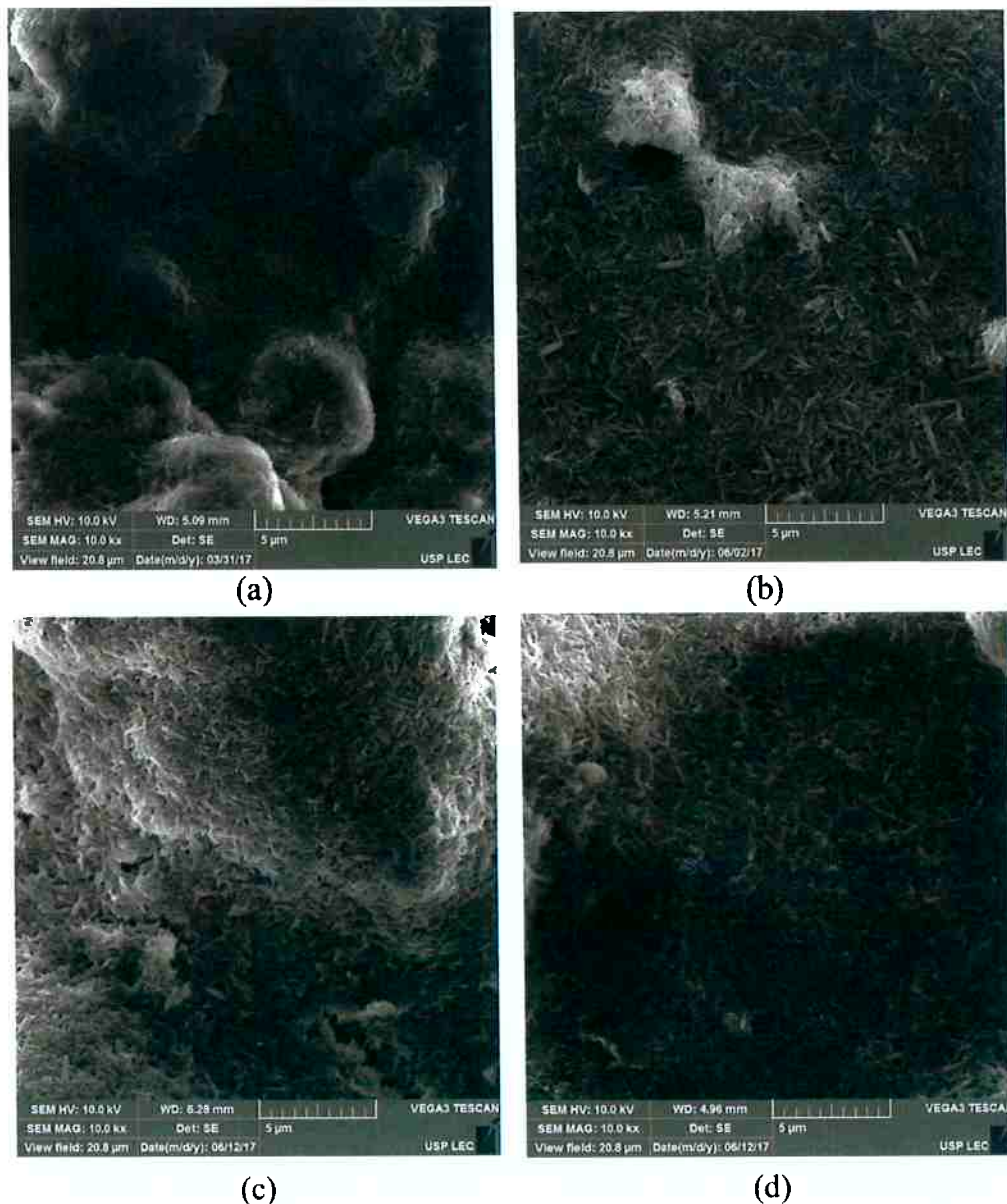


Figura 30 - Imagens por MEV da haloisita bruta (a) e depois da sonda ultrassônica durante 25min a diferentes amplitudes 60%(b), 80%(c) e 100%(d), sem o processo de secagem

4.1.1.2. Microscopia eletrônica de varredura da haloisita depois de moagem e ultrassom

Com o objetivo de identificar a aparente destruição dos nanotubos de haloisita depois de moagem de alta energia, as amostras foram colocadas por 25 min no ultrassom a uma amplitude de 100%. Adicionalmente, para verificar o efeito do processo secagem na aglomeração da haloisita depois dos tratamentos mecânicos (moagem e ultrassom) as amostras

analisadas foram dispersas em água deionizada (**Figura 31**) e depois de secagem na estufa a 40°C (**Figura 32**).

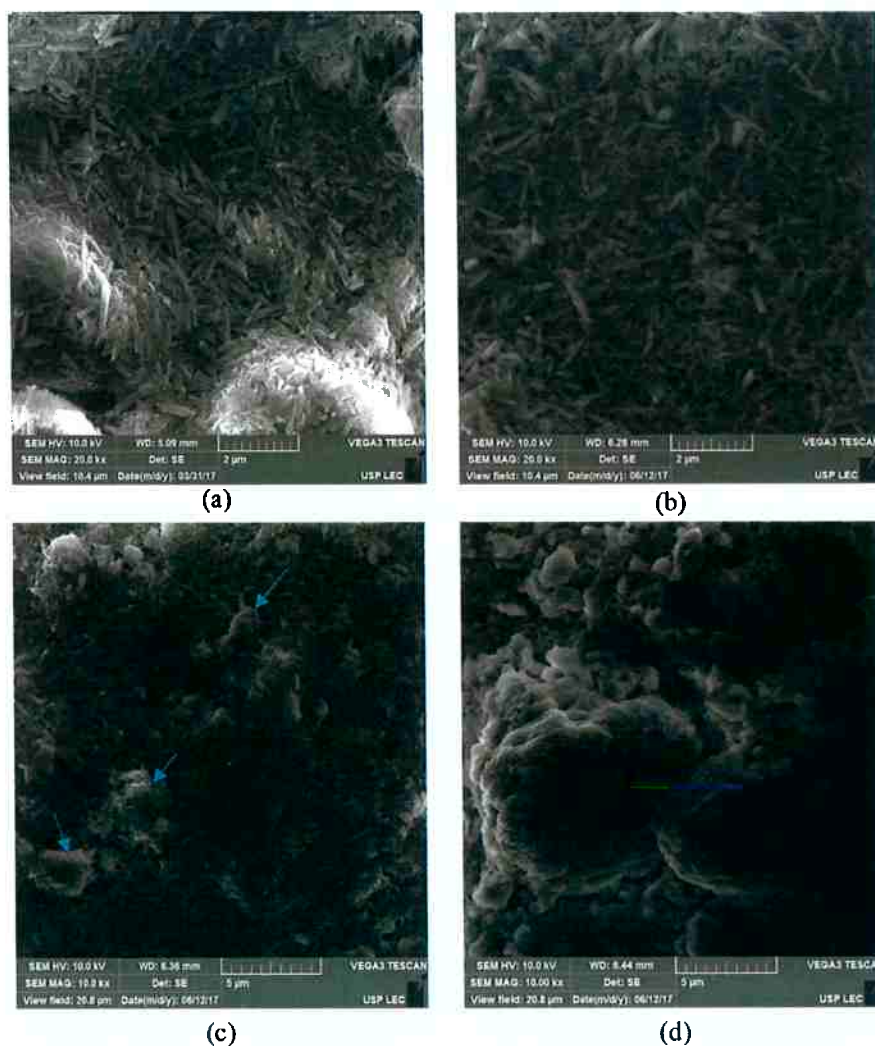


Figura 31 - Imagens por MEV da haloisita bruta (a) e a diferentes intensidades no moinho de alta energia com 25 min de ultrassom e sem o processo de secagem: 2(b), 6(c) e 8(d).

Na **Figura 31(b)** que corresponde a haloisita moída a intensidade 2 se observa que devido ao tratamento no ultrassom o aglomerado da **Figura 29(b)** desaparece, podendo-se observar mais claramente os nanotubos. O mesmo acontece com o aglomerado da haloisita moída na intensidade 6 (**Figura 31(c)**), que em comparação com a haloisita moída na intensidade 2, além de observar-se ainda nanotubos de haloisita, é possível observar uma massa compacta de nanotubos destruídos, que estão indicados por setas. Finalmente, na

Figura 31(d) se verifica que na maior intensidade de moagem os nanotubos de haloisita foram totalmente destruídos.

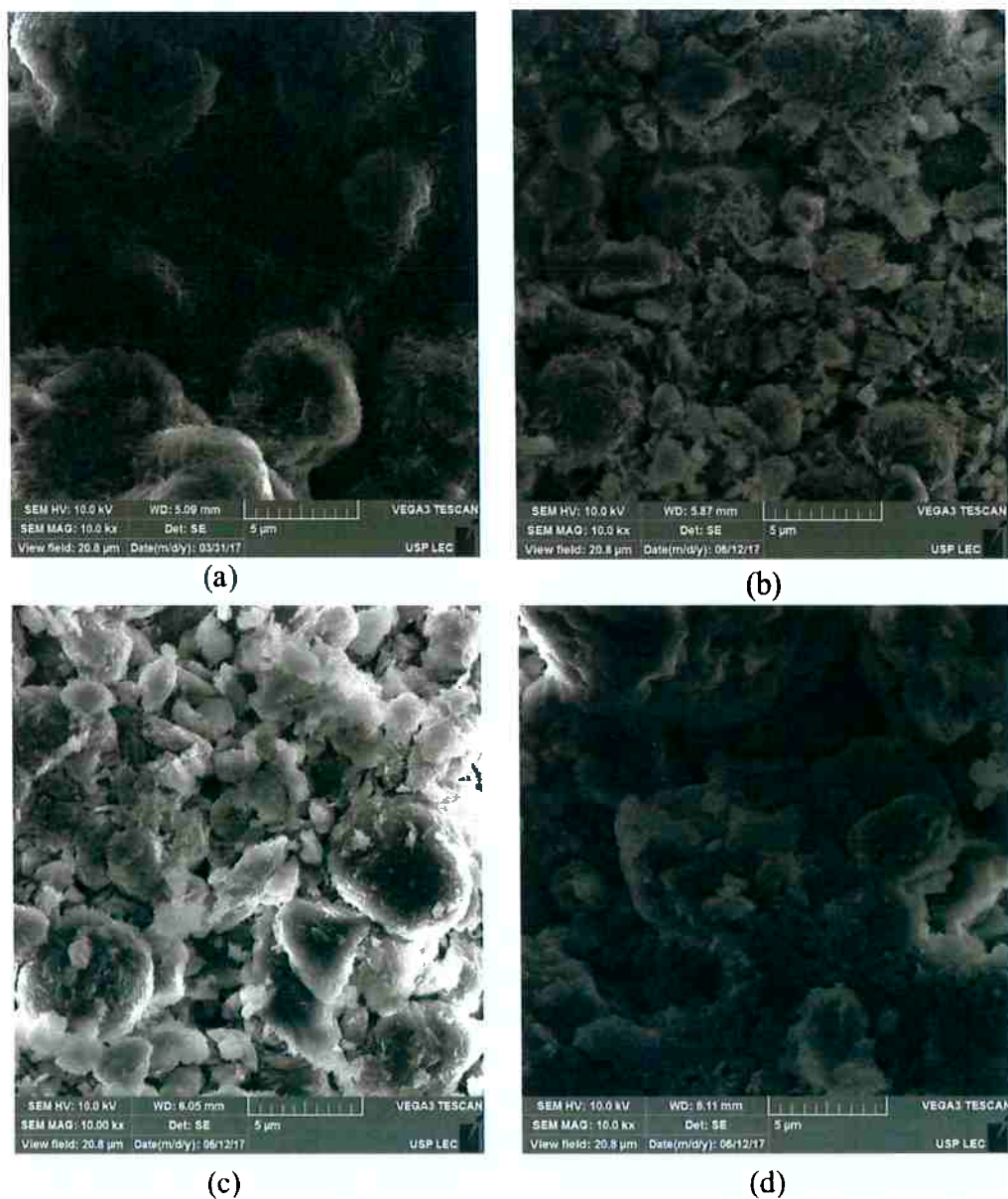


Figura 32 - Imagens por MEV da haloisita bruta (a) e em diferentes intensidades no moinho de alta energia e 25 min de ultrassom em amplitude de 100% e posterior secagem à 40°C: 2(b), 6(c) e 8(d)

Na **Figura 32** se observa que independentemente do processo de moagem e ultrassom, durante a secagem, a haloisita volta a formar aglomerados. Inclusive na condição de moagem na intensidade 2 que foi verificada na **Figura 31(b)** que ainda apresenta nanotubos de haloisita.

Em resumo, o tratamento de moagem de alta energia nas intensidades 6 e 8 não é satisfatório pois leva à destruição dos nanotubos de haloisita. Por outro lado, a moagem à intensidade 2 só depois do tratamento no ultrassom é possível observar os nanotubos, e, em comparação com a haloisita bruta, os comprimentos dos nanotubos não resultam modificados. Adicionalmente, depois do processo de secagem (necessário para o posterior carregamento da haloisita com inibidor de corrosão) a haloisita aglomera de novo, por isso o tratamento de moagem e ultrassom nesta etapa do trabalho onde ainda não foi feito o tratamento ácido e o carregamento com inibidor de corrosão, não gera resultados vantajosos na desaglomeração da haloisita. Deve-se ressaltar que esse tratamento ajuda a separar as partículas de haloisita facilitando o tratamento e o carregamento do inibidor, mas deve ser repetido após a secagem final da haloisita já carregada.

4.1.1.3 Microscopia eletrônica de varredura da haloisita depois do tratamento ácido

Na **Figura 33** são apresentadas as imagens obtidas por MEV da haloisita tratada a 75°C com ácido sulfúrico por 4h, 6h, 10h e 14h.

Nas imagens se observa a mudança na morfologia dos nanotubos de haloisita conforme aumenta o tempo de tratamento ácido, principalmente, as diferenças começam a ser mais notórias depois de 10h de tratamento (**Figura 33(d)**) onde ainda é visível a estrutura tubular da haloisita mas começa a aparecer partículas que segundo o publicado pelo autor Abdullayev et al. (2012) são de sílica (SiO_2) que resulta do processo de remoção de alumina dos nanotubos de haloisita, como resultado do colapso da estrutura tubular e que geralmente são removidas durante o processo de lavagem depois de tratamento ácido. Algumas partículas são identificadas na **Figura 33(d)** e **(e)** por setas. Além disso, na **Figura 33(e)** é possível observar que alguns nanotubos de haloisita apresentam uma superfície externa com poros devido ao tratamento ácido, mas ainda conserva a estrutura tubular.

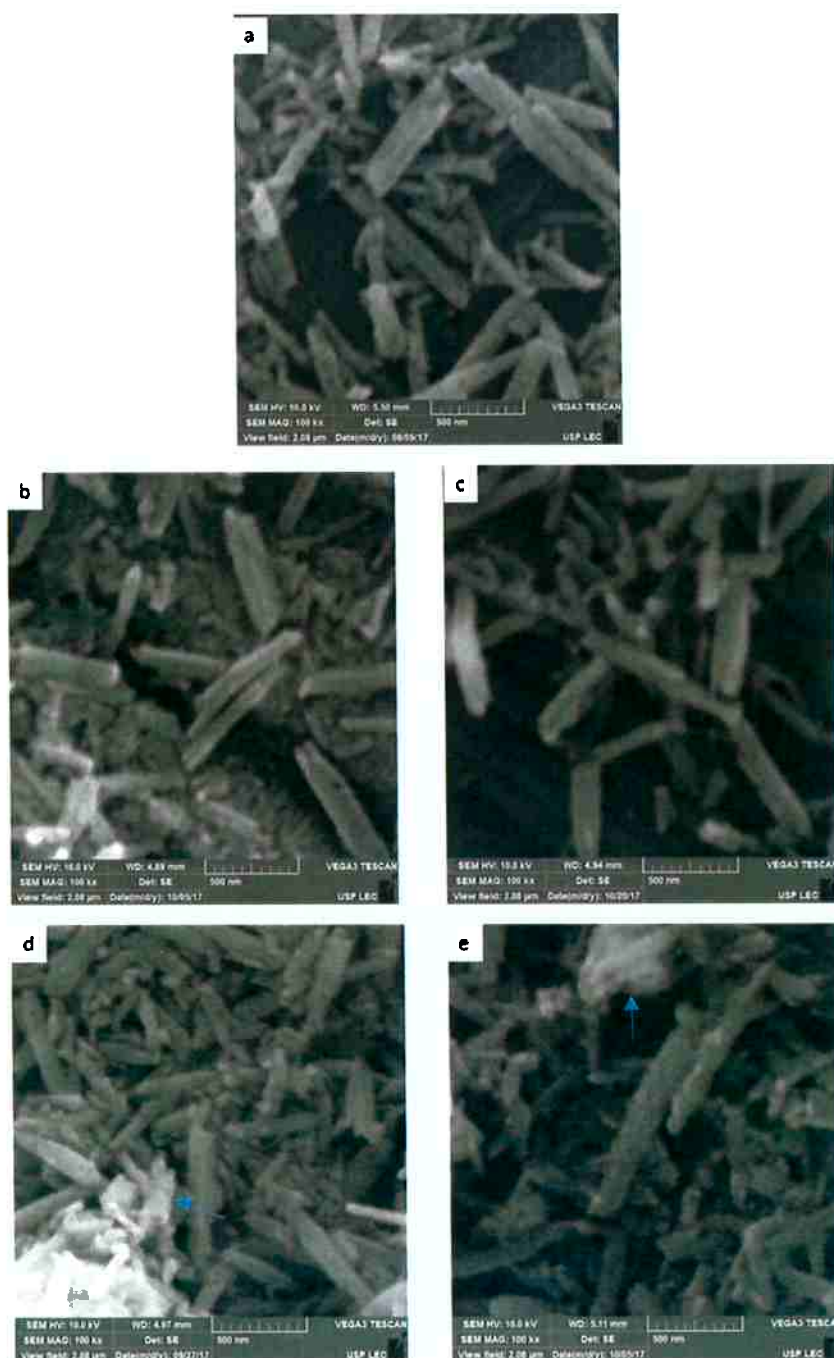


Figura 33- Imagens obtidas por MEV da haloisita bruta (a) e tratada com ácido sulfúrico (H_2SO_4) a 75°C por 4h (b), 6h (c), 10h (d) e 14h (e).

Na **Figura 34** são apresentadas as imagens obtidas por MEV da haloisita tratada com ácido sulfúrico a 90°C por 4h, 6h, 10h, 14h e 21h.

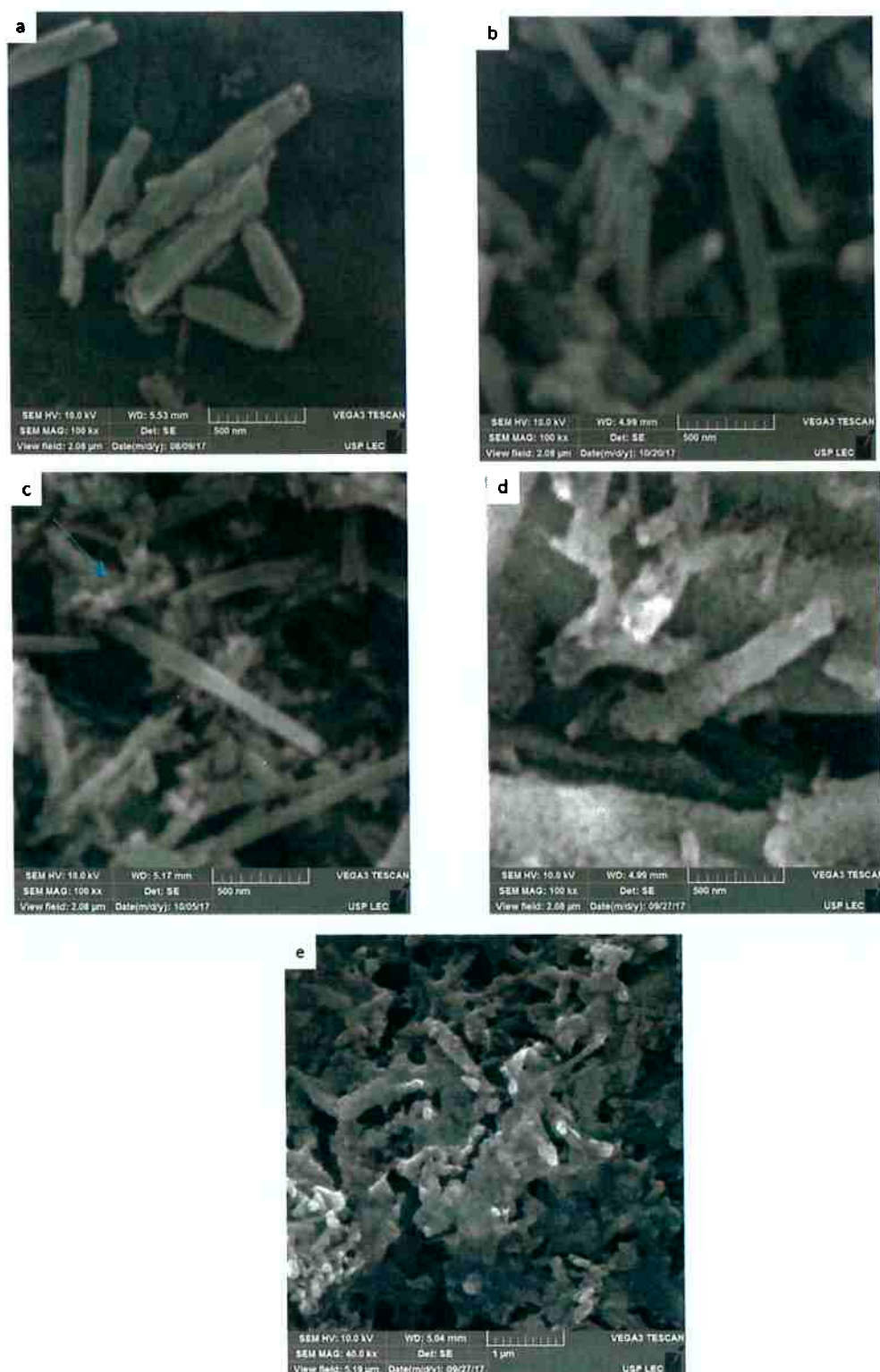


Figura 34 - Imagens obtidas por MEV da haloisita tratada com ácido sulfúrico (H_2SO_4) a 90°C por 4h (a), 6h (b), 10h (c), 14h (d) e 21h (e).

Na **Figura 34** se observa a mudança da morfologia da haloisita conforme aumenta o tempo de tratamento com ácido sulfúrico a 90°C, sendo as primeiras mudanças identificadas a 10h de tratamento onde partículas de SiO₂ começam a ser observadas e indicadas pelas setas, embora ainda sejam visíveis os nanotubos. Na **Figura 34(d)** que corresponde a 14h de tratamento ácido se observa como a haloisita apresenta maior quantidade de porosidades com início de desaparecimento da estrutura tubular, muito mais marcada em comparação com o tratamento ácido feito a 75°C durante o mesmo intervalo de tempo. Finalmente, na **Figura 34(e)** é mostrada a haloisita depois de 21h de tratamento, onde se evidencia a destruição total dos nanotubos de haloisita, não é visível nenhuma estrutura tubular já que os nanotubos colapsaram pela remoção da alumina. Esse resultado coincide com o reportado por Gaaz et al. (2016), os quais realizaram o tratamento com ácido sulfúrico 3mol/L a 90°C por 21h.

4.1.2 Determinação de tamanho de partícula por difração laser

4.1.2.1 Determinação de tamanho de partícula por difração laser da haloisita moída no moinho de alta energia

Com o objetivo de avaliar a influência do processo de moagem da haloisita no tamanho de partícula, as amostras foram analisadas utilizando difração laser. A **Figura 35** mostra os gráficos de distribuição volumétrica e a curva do valor acumulado em função do diâmetro da partícula para haloisita bruta e moída nas intensidades de 2, 6 e 8. Nesse caso, o tamanho de partícula que o equipamento registra como diâmetro de partícula esférica é considerado como o comprimento dos nanotubos de haloisita, que quando giram em três dimensões se comportam como partícula esférica.

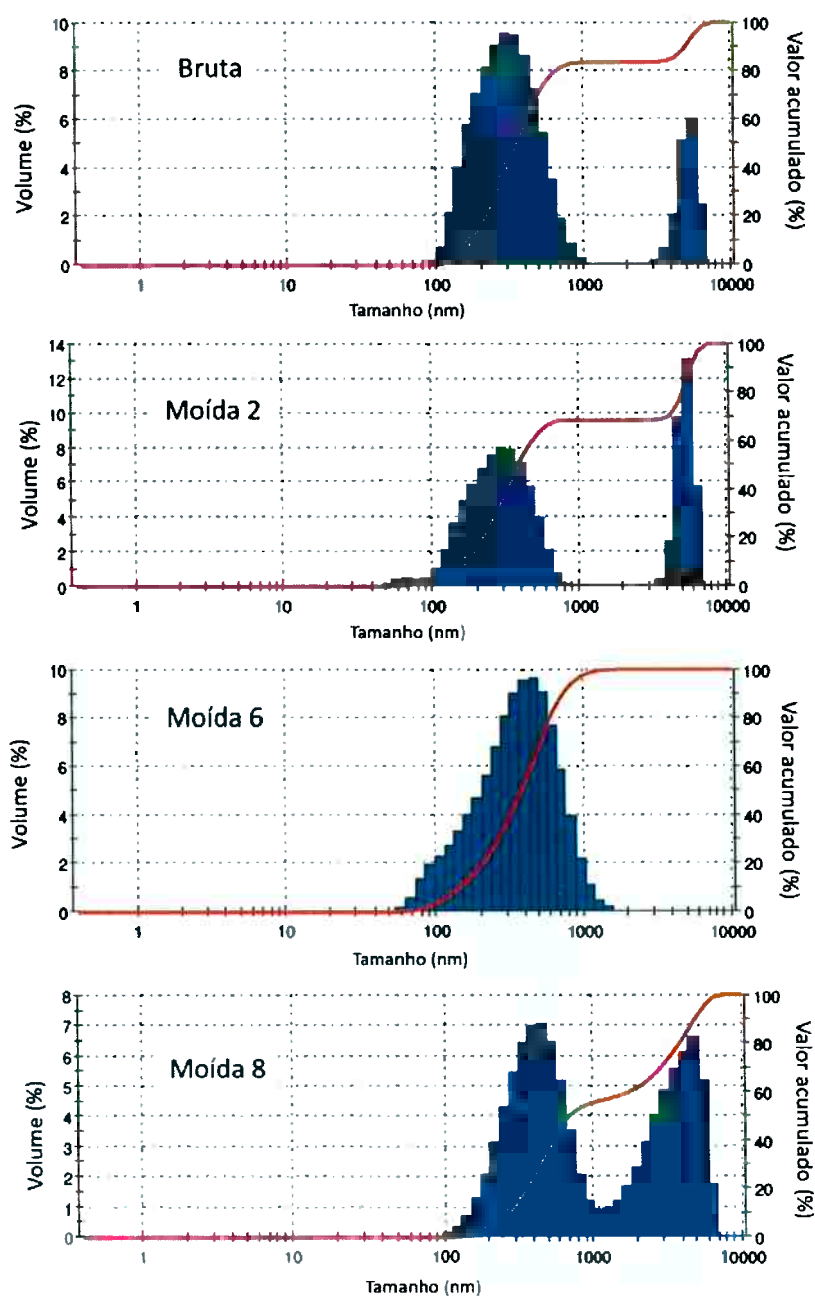


Figura 35 - Distribuição volumétrica e curva de valor acumulado em função do tamanho de partícula para haloisita bruta e moída no moinho de alta energia a intensidade de 2, 6 e 8.

Os valores de distribuição volumétrica e o valor médio de partícula para cada amostra em estudo são mostrados na **Tabela 3**.

Tabela 3 - Valores de distribuição volumétrica e tamanho médio de partícula para haloisita bruta e moída a diferentes intensidades.

Amostra	d (nm)	% Vol.	Tamanho médio (nm)
Bruta	327,3	83,7	274,4
	5189	16,3	
Moída 2	67,32	1,2	316,2
	304,3	67,6	
	5348	31,2	
Moída 6	406,6	100	306,9
Moída 8	443,7	56,3	403,5
	3651	43,7	

Os resultados da **Figura 35** junto com os valores da **Tabela 3** mostram que a haloisita apresenta principalmente duas porcentagens volumétrica, sendo a maior a que representa os comprimentos dos nanotubos e o restante corresponde a aglomerados com valores entre 3-5 μ m. Se observa para a haloisita bruta que um 83,7% das partículas apresenta um tamanho de 327,3nm que corresponde ao tamanho das partículas individuais de haloisita e um 16,3% um tamanho de 5189nm que corresponde aos aglomerados. Isto coincide com os valores reportados por Abdullayev et al. (2012) que considera que partícula com diâmetro entre 200-300nm são partículas individuais de haloisita e as maiores a 400nm correspondem a aglomerados. Outros valores reportados por Abdullayev et al. (2008) mostram que para 6 amostras diferentes de haloisita os valores médios de partículas estão entre 200nm e 450nm. Outras observações reportaram um valor médio de 315nm (BHANOT; JENNINGS, 1976) e $365,6 \pm 17,4$ nm (LONG et al. 2017) como tamanho individual de nanotubos de haloisita. Os valores obtidos para haloisita bruta coincidem com o observado através de microscopia eletrônica de varredura (**Figura 34**), onde a maioria dos nanotubos de haloisita são menores que 500nm.

Os resultados do tamanho de partícula para haloisita moída a intensidade 2 mostram um tamanho médio entorno aos valores citados anteriormente para partículas de haloisita individuais e que foram observados através de microscopia eletrônica de varredura (**Figura 29**). A haloisita moída a intensidade 2 mostrou que um 31,2% das partículas apresentam um tamanho de 5348nm que corresponde aos aglomerados e que em comparação a haloisita bruta

aumentaram, o que pode ser atribuído a uma maior aglomeração entre as partículas causada durante o processo de moagem de alta energia. A haloisita moída a intensidade 6 mostrou por distribuição volumétrica que o 100% das partículas está entorno a 406nm, para um tamanho médio de partícula de 306,9nm. Esse valor em comparação com a haloisita bruta mostra um aumento do tamanho médio o que pode significar início de aglomeração (**Figura 31**). Embora o valor obtido está dentro da faixa de tamanho de partícula individual reportado em outros trabalhos (ABDULLAYEV ET AL. 2008, 2012; BHANOT; JENNINGS; 1976) através de microscopia eletrônica de varredura foi observado o início da destruição dos nanotubos de haloisita e formação de aglomerados. Por último, para haloisita moída a intensidade 8 mostra uma distribuição de tamanho de partícula mais ampla em comparação com a haloisita bruta e com valores de 56,3% das partículas entorno a 443,7nm e 43,75% com 3651nm. Ambos indicam a formação de aglomerados em comparação da haloisita bruta cujo 83,7% das partículas apresentam um tamanho de 327,3nm. O valor médio de partícula foi de 403,5nm que já é considerado como aglomerado (ABDULLAYEV et al. 2012) e que também foi confirmado através de microscopia eletrônica de varredura (**Figura 29**).

4.1.2.2 Determinação de tamanho de partícula por difração laser da haloisita depois do tratamento ácido

Com o objetivo de avaliar a efeito do tratamento ácido no tamanho de partícula da haloisita foi utilizado a difração laser. Na **Figura 36** se apresentam a distribuição volumétrica em função do tamanho de partícula da haloisita bruta e depois de tratamento ácido a 75°C por 4h, 6h, 10h e 14h e a 90°C por 4h, 6h, 10h, 14h e 21h. Na **Tabela 5** são mostrados os valores da porcentagem volumétrica e do tamanho de partícula médio para cada condição em estudo.

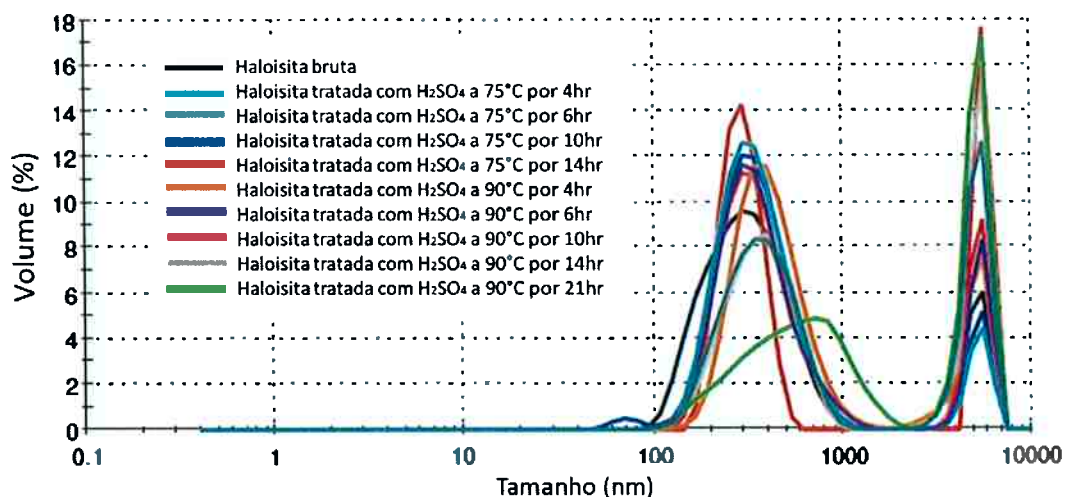


Figura 36 - Distribuição volumétrica de tamanho de partícula por difração laser da haloisita bruta e depois de tratamento com ácido sulfúrico a diferentes temperaturas e tempos.

Tabela 5 - Valores de distribuição volumétrica e tamanho médio de partícula para haloisita bruta e depois de tratamento com ácido sulfúrico em diferentes condições.

Condição	d (nm)	% Vol.	Tamanho médio (nm)
Bruta	327,3	83,7	274,4
	5189	16,3	
75°C 4h	354	88,7	316,2
	5256	11,3	
75°C 6h	382,4	65	330,8
	5140	35	
75°C 10h	362	85,7	329,2
	5304	12,7	
75°C 14h	404,7	69,4	357,1
	5444	30,6	
90°C 4h	427	77,7	393
	5001	22,3	
90°C 6h	368	80	339,5
	5332	20	
90°C 10h	361,2	77	345,6
	5290	23	
90°C 14h	388,1	62,9	356,2
	5290	37,1	
90°C 21h	607,6	53,4	433,4
	5175	46,6	

As curvas da **Figura 36** junto com os valores reportados na **Tabela 5** mostram que a haloisita tratada com ácido apresenta a maior porcentagem volumétrica das partículas entorno de 250-400nm que corresponde a nanotubos de haloisita individual e o resto das partículas com tamanhos de 5 μ m que correspondem a aglomerados que também são formados na haloisita bruta. Os tamanhos médios de partícula para todas as partículas a exceção da tratada a 90°C por 21h, mostraram um tamanho entorno a 300nm que coincide com o os valores reportados em outros trabalhos. (BHANOT, JENNINGS, 1976; ABDULLAYEV et al. 2008 e 2012; LONG et al. 2017). O fato que o tamanho médio das partículas de haloisita tratada com ácido não apresentou variações mostra que a estrutura tubular não foi modificada e que ainda contem nanotubos como foi confirmado através de microscopia eletrônica de varredura. A exceção foi a haloisita tratada a 90°C por 21h que apresentou uma distribuição mais ampla em comparação as outras haloisitas e com um 53,4% das partículas entorno a 607,6nm, para um tamanho médio de 433,4nm, o que significa que a estrutura tubular da haloisita foi modificada e que também foi confirmado através de microscopia eletrônica de varredura (**Figura 34**).

4.1.3 Difração de raios-X (XRD)

O método de difração de raios-x foi utilizado para estudar a estrutura cristalina da haloisita bruta e depois do tratamento com ácido sulfúrico a diferentes condições de tempo e temperatura. Na **Figura 37** são mostradas as curvas de difração para condição em estudo.

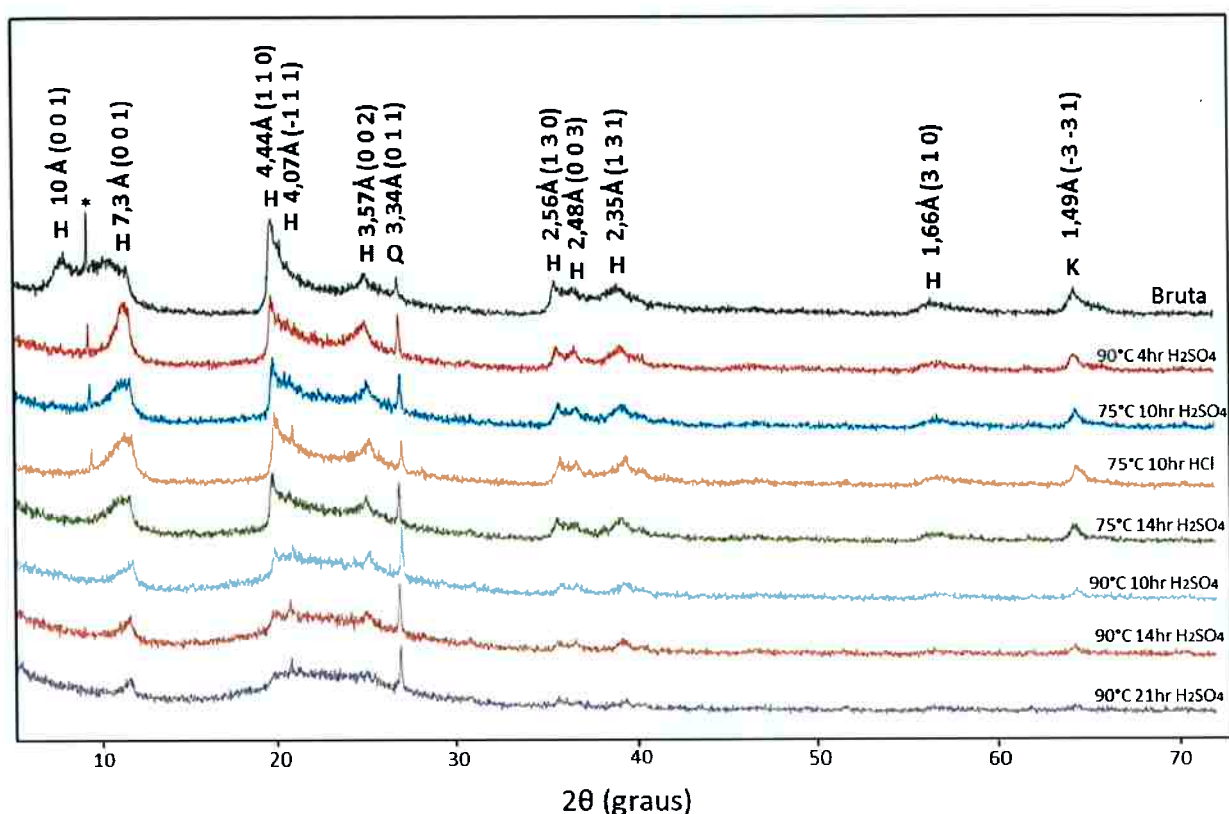


Figura 37 - Difração de raios-x para haloisita bruta e tratada com ácido em diferentes condições. H haloisita, Q quartzo, K caulinita.

Na **Figura 37** se observa o difractograma para haloisita bruta e a identificação dos picos com os planos correspondentes. O primeiro pico identificado a um valor 2θ de 8.9° corresponde a um valor d de 10\AA característico do pico (001) da haloisita hidratada também chamada de haloisita- 10\AA . (WANG et al. 2006; ZHANG et al. 2012; VASUTOVA et al. 2013) O pico seguinte corresponde a uma impureza que não foi identificada e que não corresponde aos picos usualmente identificados na haloisita pura. Posteriormente foi identificado a um valor 2θ de 12.4° o plano de (001) que corresponde a haloisita não hidratada também chamada haloisita- 7\AA . (WANG et al. 2006; ABDULLAYEV et al. 2012; ZHANG et al. 2012; VASUTOVA et al. 2013; FALCON et al. 2015; GAAZ et al. 2016) Os outros picos identificados da haloisita foram: a um valor de 2θ de 20.2° o plano (110) (MEHMEL 1935 FALCON et al. 2015;), a 21.2° o plano (-111) (MEHMEL, 1935), a 25.1° o plano (002) (DE SOUZA 1928; BOBOS et al. 2001; ZATTA et al. 2011; ZHANG et al. 2012; FALCON et al. 2015) a 35.1° o plano (130), a 36.2° o plano (003), a 38.5° o plano (131) (BOBOS et al. 2001;

(WORASITH et al. 2011; ABDULLAYEV et al. 2012), e a 55.2° o plano (310). (MEHMEL, 1935)

Também foi identificada caulinita a um valor 2θ de 62.7° e plano (-3-31) e quartzo a 26.9° e plano (011). (WORASITH et al. 2011; FALCON et al. 2015)

Os difractogramas da haloisita tratada com ácido também são mostrados na **Figura 37**, e em comparação com a haloisita bruta a primeira diferença em comum para todos os tratamentos foi o desaparecimento do pico correspondente à haloisita 10\AA , ou haloisita hidratada o que confirma que o tratamento ácido tira as moléculas de água localizadas entre as camadas da estrutura tubular. O tratamento ácido realizado a 90°C por 4h com ácido sulfúrico mostra uma diminuição na intensidade dos picos característicos da haloisita, além de apresentar de forma mais marcada o pico correspondente ao quartzo (011), em comparação a haloisita bruta, o que indicava que existe modificação a nível da estrutura cristalina dos nanotubos com formação de uma pequena quantidade de SiO_2 .

Os tratamentos ácidos a 75°C por 10h foram realizados utilizando sulfúrico 2 mol/L e ácido clorídrico 4mol/L com o objetivo de comparar o efeito do tratamento com o tipo de ácido. Os resultados de difração por raios-x para esses tratamentos mostram uma mudança na estrutura cristalina da haloisita bruta, mas em comparação com a tratada com ácido sulfúrico a 90°C por 4h mostram certa semelhança, como se a diminuição da temperatura de 90°C a 75°C fosse compensada pelo aumento do tempo de tratamento de 4h a 10h. A única diferença visível resulta no pico correspondente a haloisita 7\AA , sendo que para o tratamento a 75°C por 10h existe uma diminuição na intensidade do sinal registrado. As curvas obtidas para os tratamentos realizados a 75°C por 10h com diferentes ácidos, mostraram resultados semelhantes na estrutura cristalina da haloisita com exceção do pico do quartzo (011) que mostra uma menor intensidade na haloisita tratada com ácido clorídrico, o que indica que para as mesmas condições de tratamento a remoção de alumina e formação de nanopartículas de quartzo por colapso dos nanotubos é mais rápido para o ácido sulfúrico que para o ácido clorídrico. Em função dessas observações e levando em consideração o tempo como variável importante do processo, foi escolhido para esse trabalho o ácido sulfúrico para os posteriores tratamentos, além de ser o ácido maioritariamente utilizado na maioria das publicações

referentes ao tema. (ABDULLAYEV 2012, ZHANG et al. 2012; FALCON et al. 2015; GAAZ et al. 2016)

Posteriormente foi analisada a haloisita tratada a 75°C por 14h com ácido sulfúrico, onde se observa que em comparação aos outros tratamentos discutidos o pico da impureza não identificada na haloisita bruta desapareceu por completo. Além de mostrar ainda uma maior modificação na estrutura de haloisita, mas conservando picos característicos como (001), (110), (-111), (002), (130), (003) e (131) que indicam a existência da estrutura tubular. Também é observado um aumento do pico correspondente ao quartzo, o que indica maior formação de SiO₂.

Os últimos três tratamentos foram feitos com ácido sulfúrico a 90°C, o tratamento realizado durante 10h mostra diminuição na intensidade dos picos correspondentes a haloisita mais ainda mostra a existência de estrutura tubular nos picos (001), (110), (-111), (002), (130), (003) e (131). Existe também uma tendência de desaparecimento do pico de caulinita e um aumento na intensidade do pico do quartzo. A 14h de tratamento é observada ainda uma mudança mais acentuada e por último a 21h de tratamento se observa um desaparecimento da maioria dos picos correspondentes a haloisita o que indica destruição total da estrutura tubular com remoção de alumina e formação de SiO₂, mostrando o pico do quartzo ainda mais marcado. Isto confirma o observado nas **Figuras 33 e 34** através de microscopia eletrônica de varredura onde não foram observados nanotubos de haloisita.

É importante destacar que a impureza não identificada na haloisita bruta desaparece a 10h de tratamento a 90°C, no entanto a 75°C desaparece por completo para 14h de tratamento.

4.1.4 Análise termogravimétrica (TGA)

As curvas obtidas por análise termogravimétrica para a haloisita bruta e depois do tratamento químico com ácido sulfúrico a 75°C por 14h e a 90°C por 10h são mostradas na **Figura 38 e 40**. As curvas da **Figura 38** correspondem a perda da massa em uma faixa de temperatura de 30-850°C, onde foram identificadas 3 regiões indicadas na curva da haloisita bruta. Na **Tabela 6** são mostradas as faixas de temperaturas e a perda de massa correspondente para cada condição da haloisita analisada.

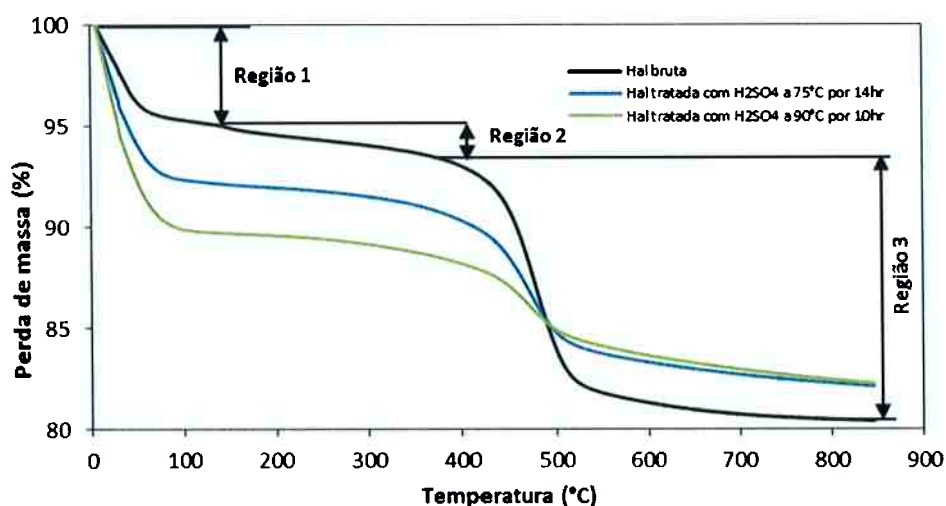


Figura 38 - Curva termogravimétrica de perda de massa para haloisita bruta e tratada com ácido sulfúrico a 90°C por 10h e a 75°C por 14h

Tabela 6 – Porcentagem de perda de massa em determinados intervalos de temperatura para haloisita bruta e tratada com ácido sulfúrico a 90°C por 10h e a 75°C por 14h

Região	Faixa de temperatura	% Perda de massa		
		Hal bruta	Hal 75°C 14h	Hal 90°C 10h
1	30-150	4,2%	9,0%	11,8%
2	150-380	2,6%	-	-
3	380-850	12,8%	8,6%	5,8%
	Total	19,6%	17,6%	17,6%

A primeira região identificada acontece entre 30-150°C e corresponde a perda da massa devido à água fisicamente adsorvida na superfície (PANDA et al., 2010; CHENG et al., 2010; RYBINSKI et al., 2012; FALCON et al., 2015; DUCE et al., 2015) para a haloisita bruta a perda foi de 4,2%, para a haloisita tratada com ácido a 75°C por 14h foi de 9% e a tratada a 90°C por 10h foi de 11,8%. É possível observar que o tratamento ácido da haloisita aumenta a água fisicamente adsorvida em comparação com a haloisita bruta, devido a que durante o tratamento ácido são formadas partículas de sílica amorfa (SiO_2) que aumentam a área de superfície específica e portanto, maior quantidade de água é adsorvida. (PANDA et al., 2010). Em comparação do tratamento ácido realizado a 75°C por 14h e o realizado a 90°C por 10h, o último mostra uma maior quantidade de água fisicamente adsorvida o que indica o

efeito da temperatura do tratamento na modificação da haloisita, aumentando a formação de sílica.

A segunda região identificada acontece entre 150°C-380°C e corresponde a perda de água estrutural, intercalada dentro da estrutura da haloisita por ligações de hidrogênio (FALCON et al. 2015; DUCE 2015) essa segunda perda é identificada unicamente na haloisita bruta com uma perda de 2,6%. O fato de não ser detectada na haloisita tratada com ácido sulfúrico, indica que o ácido tira a água entre as camadas (DUCE et al., 2015) Na **Figura 39** são representadas as curvas derivadas da perda de massa em função da temperatura (DTG), as quais indicam as temperaturas de início e fim das reações que acontecem, além de representar a temperatura do ponto máximo de reação. Na curva da haloisita bruta da **Figura 39** são representadas essas temperaturas e na **Tabela 8** são mostrados os valores para cada pico. Nessa curva é mais facilmente identificada a perda da massa estrutural que unicamente acontece na haloisita bruta num intervalo de temperatura de 124,8°C a 167,8°C.

Por último, a região 3 mostrada na **Figura 38** corresponde a reação de desidroxilação, que normalmente inicia a 400°C e finaliza a 700°C aproximadamente como é mostrada na **Tabela 8** (DUCE et al., 2015). A desidroxilação da haloisita acontece pela condensação dos grupos hidroxila da camada interna de hidróxido de alumínio. (DUCE et al., 2015). A perda da massa nessa região diminui para a haloisita tratada com ácido em comparação com a haloisita bruta devido a que os grupos hidroxilos da camada octaédrica $[AlO_6]$ foram removidos pela dissolução do Al^{3+} durante o tratamento ácido. Em comparação dos dois tratamentos realizado a 75°C por 14h e a 90°C por 10h, o último apresenta uma menor perda nessa região o que sugere que o tratamento é mais agressivo e remove maior quantidade de AlO_6 .

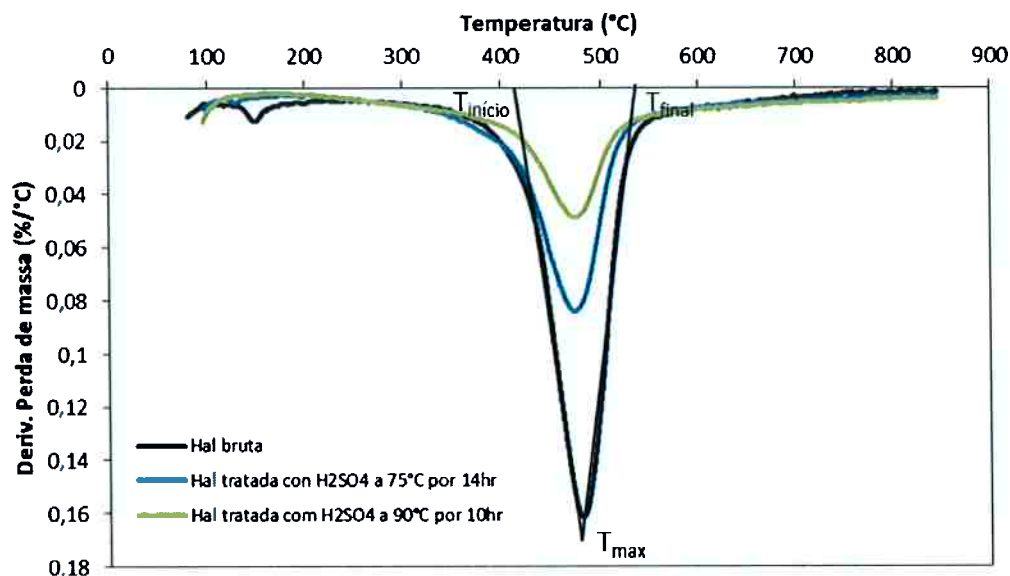


Figura 39 - Curvas derivadas da perda de massa em função da temperatura (DTG) para haloisita bruta e tratada com ácido a 75°C por 14h e 90°C por 10h.

Tabela 7 – Valores das curvas derivadas da perda de massa em função da temperatura (DTG) para haloisita bruta e tratada com ácido a 75°C por 14h e 90°C por 10h.

	T_{\max} (°C)	$T_{\text{início}}-T_{\text{final}}$ (°C)
Hal bruta	150,6	124,8-167,8
	480,3	420-550
Hal 75°C 14h	471,7	400-530
Hal 90°C 10h	474,6	390-530

A **Figura 39** confirma as conclusões realizadas da curva de perda de massa, mostra a faixa em que acontece cada uma das reações e em função da área abaixo da curva do pico correspondente a desidroxilação se confirma que o tratamento ácido está removendo material do interior dos nanotubos de haloisita e como consequência aumentando o lúmen, devido a que a haloisita bruta apresenta maior quantidade de grupos hidroxila e que conforme vai sofrendo tratamento ácido vai reduzindo.

4.2 AVALIAÇÃO POR EIE DA CINÉTICA DE LIBERAÇÃO DO INIBIDOR DODECILAMINA ENCAPSULADO EM NANOTUBOS DE HALOISITA BRUTA E TRATADA EM DIFERENTES VALORES DE PH

4.2.1 Cinética de liberação do inibidor encapsulado dentro dos nanotubos da haloisita para diferentes pHs

Uma vez finalizada a etapa de caracterização da haloisita tratada com ácido sulfúrico em diferentes condições, aquelas que não apresentaram destruição dos nanotubos foram carregadas com dodecilamina e expostas junto com o metal a um meio agressivo de NaCl 0,1 mol/L para avaliar o poder de liberação. Devido ao grande número de condições nas qual foi tratada a haloisita, os ensaios de cinética de liberação iniciaram com soluções a pH 2, sendo o pH no qual ocorre a maior liberação do inibidor e que posteriormente foi demonstrado comparando com os resultados obtidos para pH 6.2 e 9, ser a melhor condição de liberação aquela em pH 2. Na **Figura 40** são apresentadas as curvas de cinética de liberação para cada condição de tratamento ácido, construído pela relação de módulo de impedância obtido para haloisita carregada com inibidor de corrosão entre o módulo de impedancia para a condição de haloista sem inibidor de corrosão, ambos valores para uma frequência de 31,55mHz, e em função do tempo de imersão (1h, 5h, 11h, 24h e 48h).

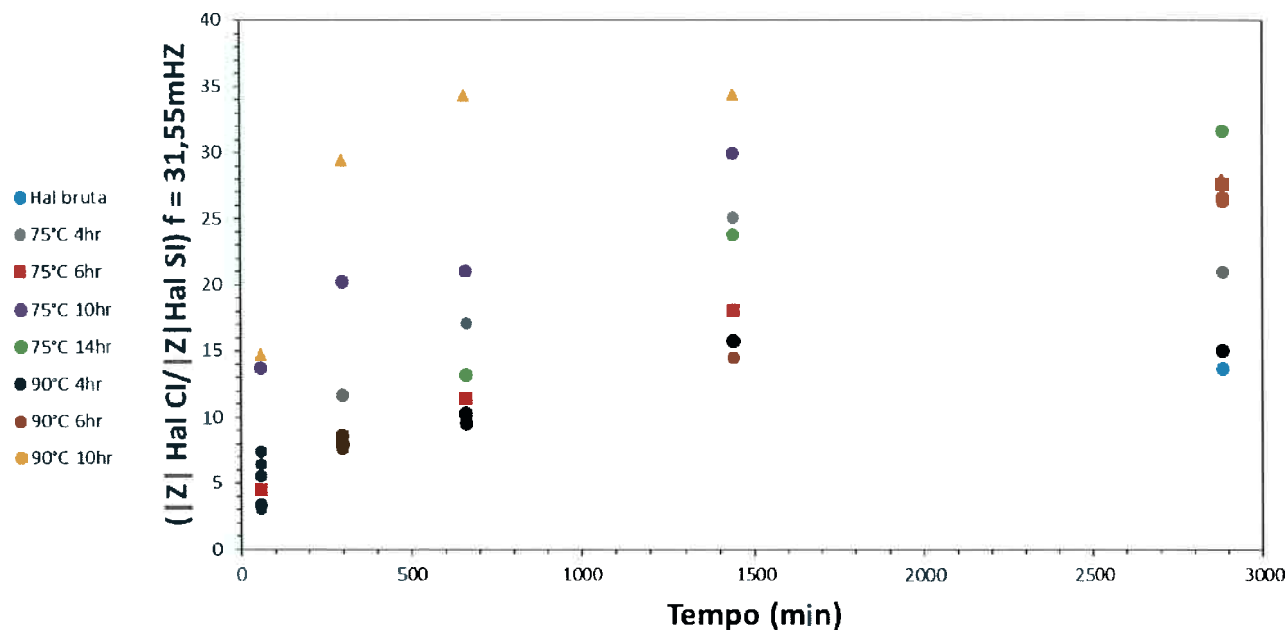


Figura 40 - Curvas de cinética de liberação do inibidor de corrosão dodecilamina carregado na haloisita tratada com ácido sulfúrico em diferentes condições de tempo e temperatura, e colocados em 1% numa solução de NaCl 0,1 mol/L a pH = 2 e a diferentes tempos de imersão em um substrato de aço carbono ABNT 1020

Na **Figura 40** se observam diferentes comportamentos de cinética de liberação do inibidor, tanto para haloisita bruta como haloisita tratada ambas carregadas com inibidor de corrosão. Se evidencia que algumas condições de tratamento ácido mostram uma cinética muito semelhante a haloisita bruta o que indica que a remoção do lúmen não foi suficiente para aumentar a carregamento. Entre as condições que destacam, a haloisita tratada a 90°C por 10h com ácido sulfúrico foi a condição que apresentou uma liberação inicial mais rápida em comparação as outras condições. No gráfico se observa que essa condição depois de 11h de imersão apresenta um máximo de liberação. Por outro lado, a cinética de liberação da haloisita tratada a 75°C por 14h mostra uma tendência linear em função do tempo e que embora não seja a condição que nos tempos iniciais apresentou a maior liberação, é uma das cinéticas que se mantém aumentando com o tempo, mostrando um maior valor de liberação após 48h de imersão em comparação as outras com a mesma tendencia. Essas duas condições foram analisadas com maior detalhe e também a pH 6,2 e 9.

Na **Figura 41, 42 e 43** são apresentados os diagramas obtidos por espectroscopia de impedância a eletroquímica do aço carbono imerso numa solução de NaCl 0,1mol/L contendo

1% em massa de haloisita tratada a 75°C por 14 h, carregada com inibidor de corrosão dodecilamina a pH 2, 6.2 e 9, respectivamente, e a diferentes intervalos de tempo.

Na **Figura 41 (a)** é apresentado o diagrama de Nyquist onde se observa que os diâmetros dos arcos capacitivos vão aumentando conforme aumenta o tempo de imersão, desde 1250 $\Omega \cdot \text{cm}^2$ para 1h até um valor de 13750 $\Omega \cdot \text{cm}^2$ depois de 48h. No diagrama de Bode (**Figura 41(b)**) de $\log |Z|$ versus $\log f$, se observa que o comportamento a altas frequências é igual para todos os tempos de estudo, embora, a baixa frequência se distingue o efeito do inibidor de corrosão, ocorrendo um aumento de uma ordem de grandeza desde 1h até 48h de imersão. No diagrama de Bode do ângulo de fase versus $\log f$ (**Figura 41 (c)**) se observa que conforme aumenta o tempo, o máximo ângulo de fase se desloca para maiores valores com o passar do tempo. O comportamento observado nos gráficos mostra que em pH 2 a cinética de liberação do inibidor na haloisita aumenta com o tempo e garante uma boa proteção do aço.

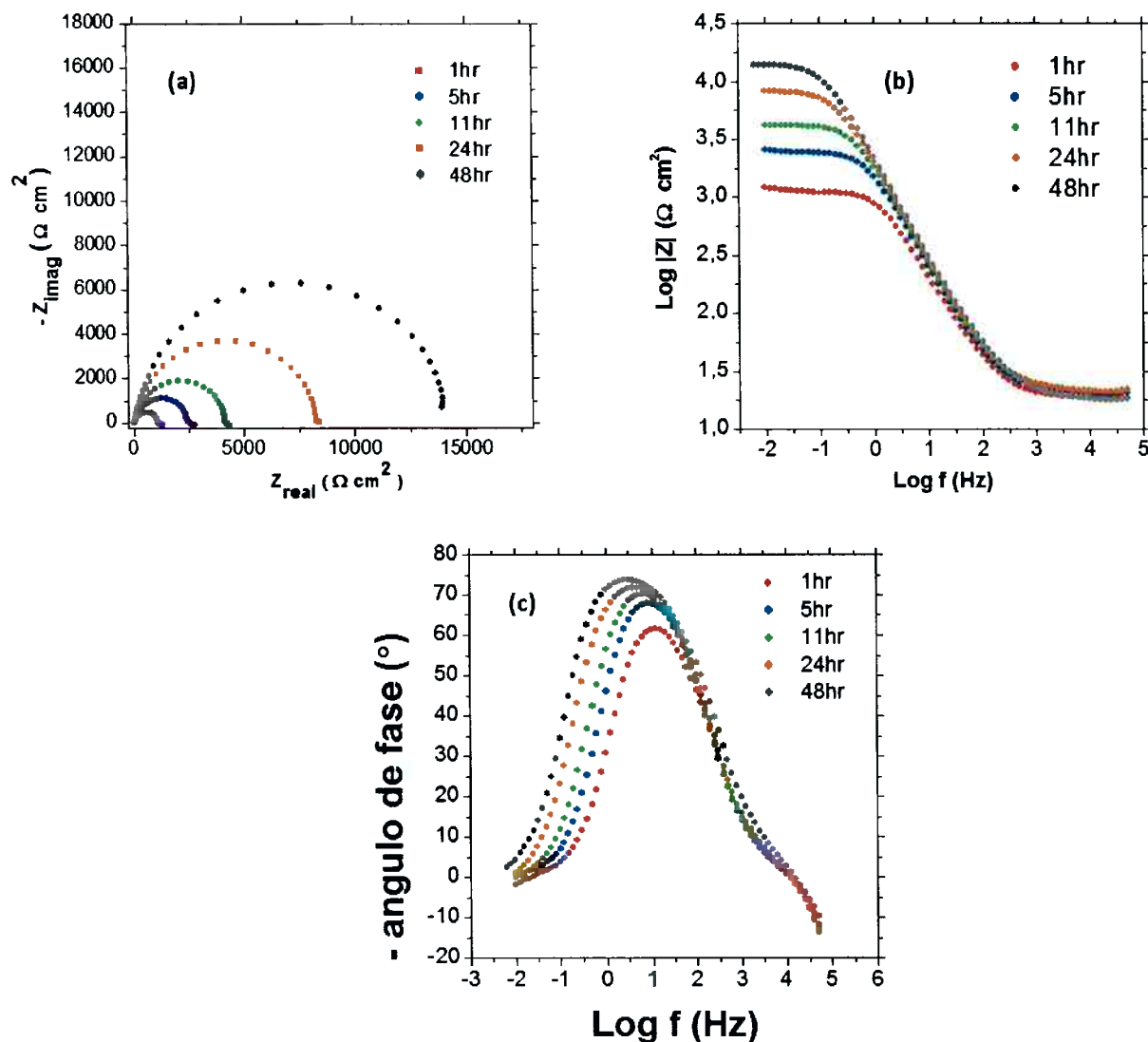


Figura 41 - Diagramas de EIE ((a) Diagrama de Nyquist, (b) e (c) Diagrama de Bode) do aço carbono a diferentes tempos de imersão numa solução de NaCl 0,1 mol/L a pH = 2 e contendo 1% de haloisita tratada com ácido sulfúrico a 75°C por 14h e carregada com inibidor de corrosão dodecilamina.

Na **Figura 42 (a)** é apresentado o diagrama de Nyquist para a pH 6.2 onde se observa que o arco capacitivo aumenta muito pouco no tempo, sendo nos primeiros tempos de imersão de aproximadamente $3300 \Omega \cdot \text{cm}^2$ e a 48h de imersão $3900 \Omega \cdot \text{cm}^2$. No diagrama de Bode de $\text{log } |Z|$ versus $\text{log } f$ na **Figura 42 (b)**, se observa que as curvas apresentam praticamente o mesmo comportamento a frequências altas e baixas. No diagrama de Bode de ângulo de fase (**Figura 42 (c)**) se observa um pequeno aumento do ângulo máximo desde 1h até 11h de

imersão e que depois se mantem igual para 24h e 48h. Esse comportamento indica que o inibidor de corrosão contido na haloisita a pH 6.2 não é liberado como sim acontece a menores valores de pH.

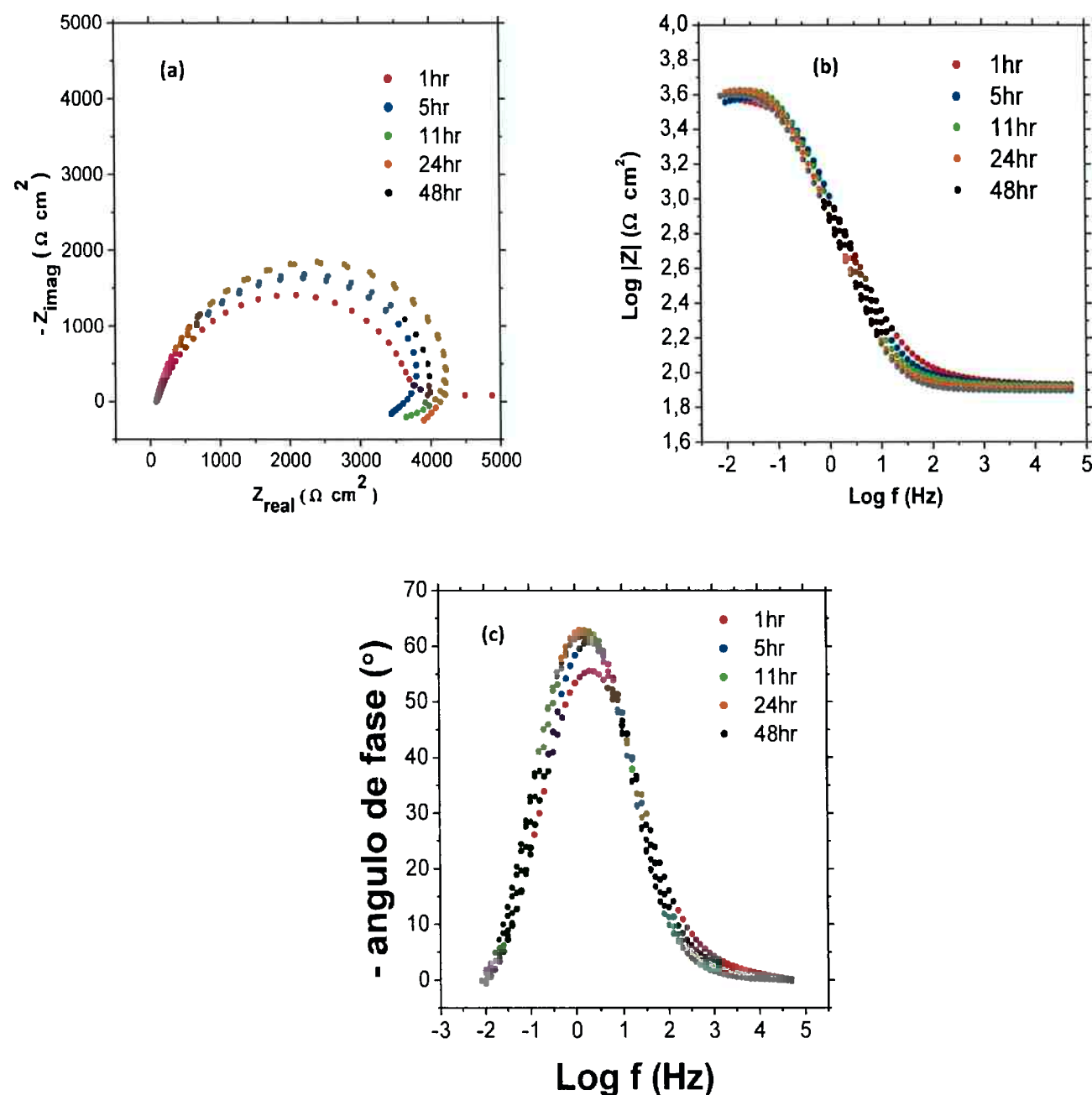


Figura 42 - Diagramas de EIE ((a) Diagrama de Nyquist, (b) e (c) Diagrama de Bode) do aço carbono a diferentes tempos de imersão numa solução de NaCl 0,1 mol/L a pH = 6.2 e contendo 1% de haloisita tratada com ácido sulfúrico a 75°C por 14h e carregada com inibidor de corrosão dodecilamina.

Na **Figura 43** são apresentados os diagramas de Nyquist e Bode para pH 9, onde se observa que o módulo de impedância não muda ao longo do tempo, sendo esse comportamento igual para todos os tempos de estudo e como também foi discutido para pH 6.2.

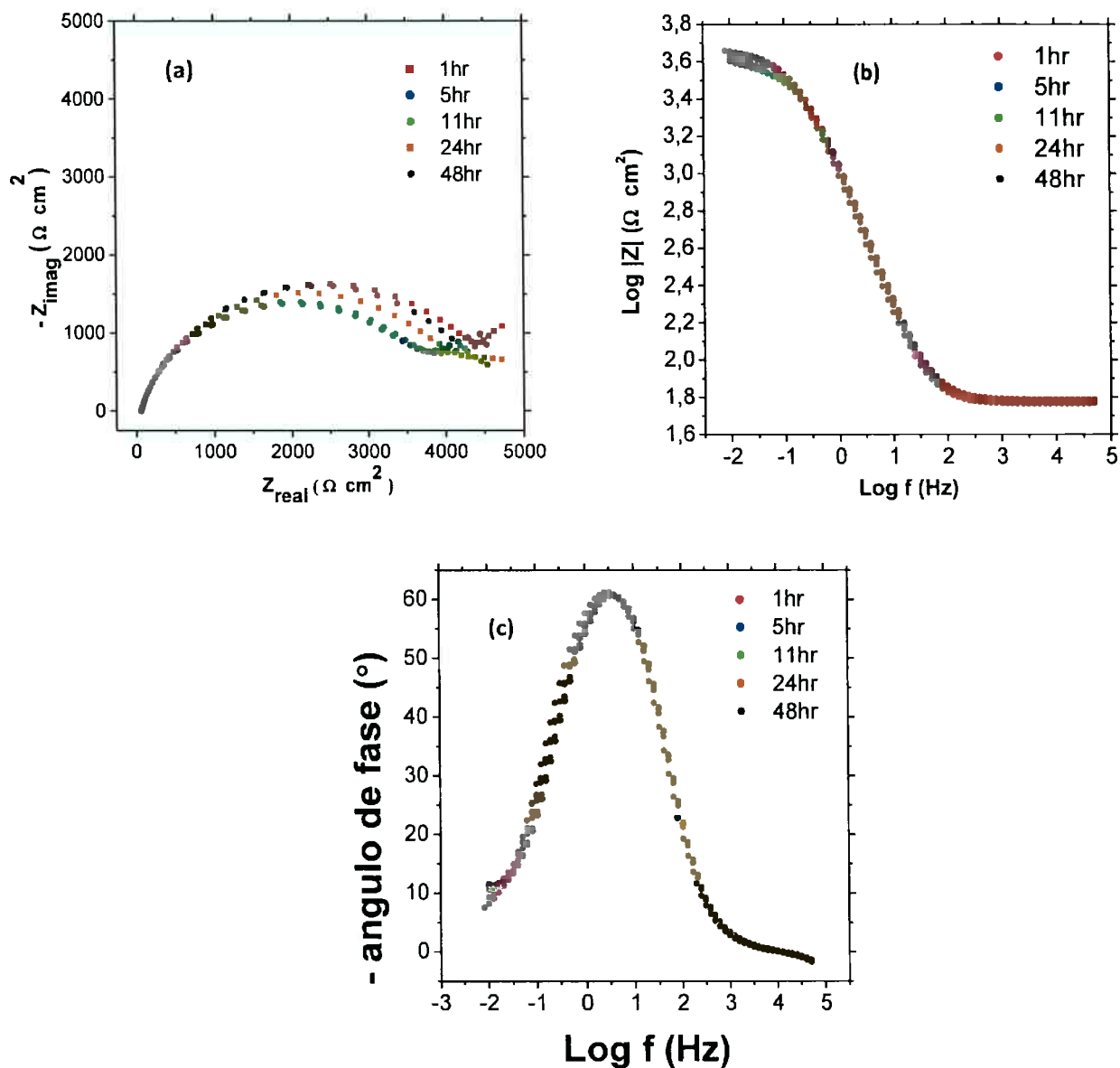


Figura 43 - Diagramas de EIE ((a) Diagrama de Nyquist, (b) e (c) Diagrama de Bode) do aço carbono a diferentes tempos de imersão numa solução de NaCl 0,1 mol/L a pH = 9 e contendo 1% de haloisita tratada com ácido sulfúrico a 75°C por 14h e carregada com inibidor de corrosão dodecilamina.

Na **Figura 44, 45 e 46** são apresentados os diagramas obtidos por espectroscopia de impedância a eletroquímica do aço carbono imerso numa solução de NaCl 0,1mol/L contendo 1% em massa de haloisita tratada a 90°C por 10h, carregada com inibidor de corrosão dodecilamina a pH 2, 6.2 e 9, respectivamente, e a diferentes intervalos de tempo.

Na **Figura 44(a)** é apresentado o diagrama de Nyquist a pH 2 onde se observa um aumento do arco capacitivo, sendo a 1h de imersão de aproximadamente 7500 $\Omega \cdot \text{cm}^2$ e que vai aumentando até depois de 24h apresenta um arco capacitivo de 12500 $\Omega \cdot \text{cm}^2$ e que se mantém igual após 48h de imersão. O diagrama de Bode do $\log |Z|$ versus $\log f$ (**Figura 44(b)**) mostra também o aumento a baixas frequências desde 1h até 48h de imersão. Na **Figura 44 (c)** que corresponde ao diagrama de Bode de ângulo de fase versus $\log f$ se observa que o ângulo de fase máximo é deslocado depois de 1h para valores maiores. Em comparação com o comportamento da haloisita tratada com ácido a 75°C por 14h, no mesmo pH 2 (**Figura 41**) se observam que a haloisita tratada em ambas condições, apresentam depois de 48h de imersão praticamente o mesmo valor de arco capacitivo, mas a haloisita tratada a 90°C por 10h alcança esses valores muito mais rápido que a haloisita tratada a 75°C por 14h que aumenta significativamente conforme transcorre o tempo.

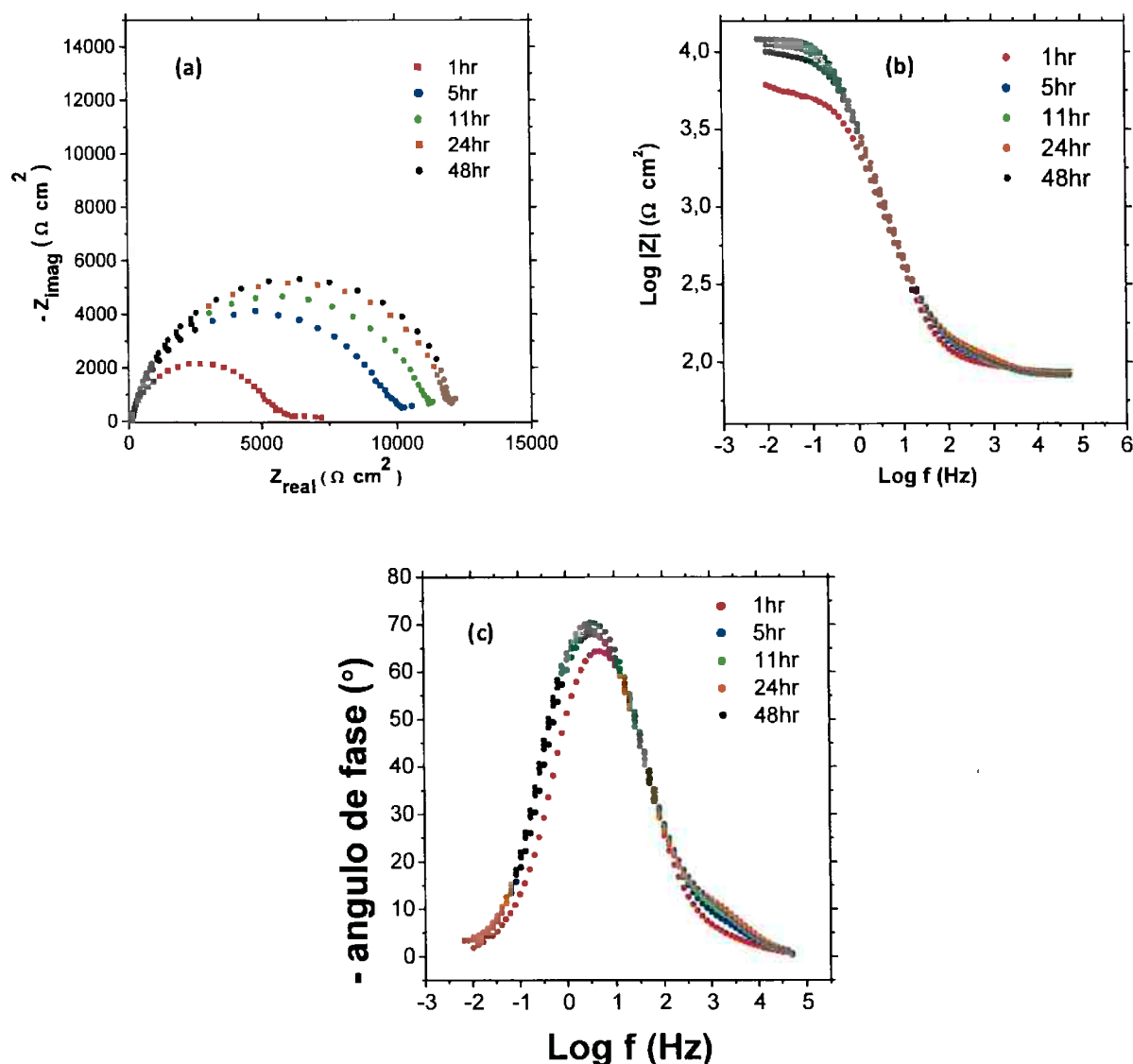


Figura 44 - Diagramas de EIE ((a) Diagrama de Nyquist, (b) e (c) Diagrama de Bode) do aço carbono a diferentes tempos de imersão numa solução de NaCl 0,1 mol/L a pH 2 e contendo 1% de haloisita tratada com ácido sulfúrico a 90°C por 10h e carregada com inibidor de corrosão dodecilamina.

Na **Figura 45(a)** é mostrado o diagrama de Nyquist para pH 6.2, onde se observa que existe um aumento não muito significativo do arco capacitivo, sendo a 1h de $3000 \Omega \cdot \text{cm}^2$ e após 48h de $4500 \Omega \cdot \text{cm}^2$. Nos diagramas de Bode, na **Figura 45(b) e (c)** se observa o comportamento de 1h para 48h de imersão que se mantém praticamente igual. O mesmo é observado para haloisita tratada com ácido a 75°C por 14h a pH 6.2, o que indica que não existe uma aparente liberação do inibidor de corrosão.

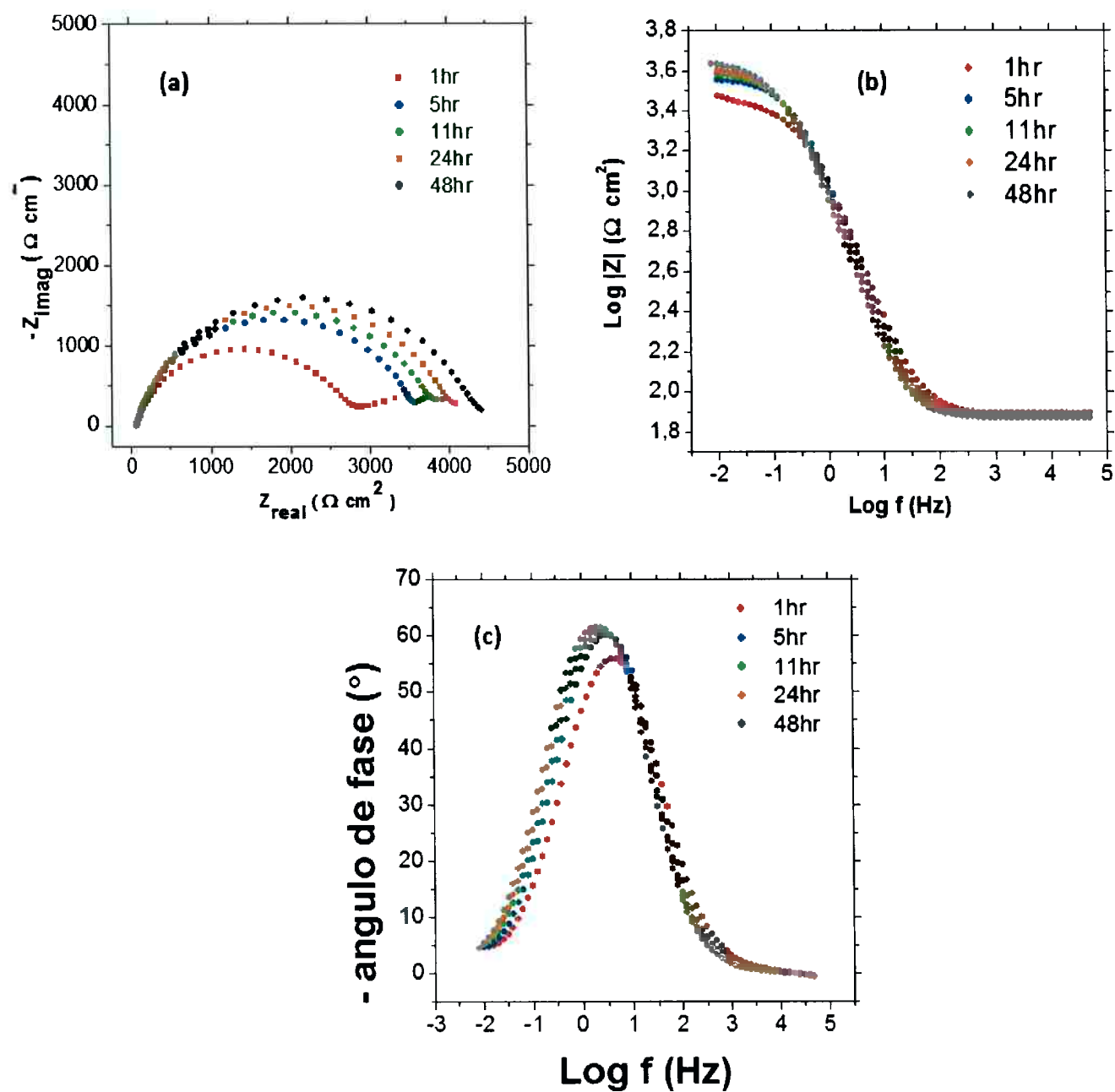


Figura 45 - Diagramas de EIE ((a) Diagrama de Nyquist, (b) e (c) Diagrama de Bode) do aço carbono a diferentes tempos de imersão numa solução de NaCl 0,1 mol/L a pH 6.2 e contendo 1% de haloisita tratada com ácido sulfúrico a 90°C por 10h e carregada com inibidor de corrosão dodecilamina.

Na **Figura 46 (a)** é mostrado o diagrama de Nyquist para pH 9, onde se observa que o arco capacitivo aumentou desde $4500 \Omega \cdot \text{cm}^2$ a 1h para $9500 \Omega \cdot \text{cm}^2$ a 48h. Esse aumento mostra uma aparente liberação do inibidor mais ainda não é tão significativa quanto o mostrado para pH 2. No diagrama de Bode da **Figura 46(b)** se observa também esse comportamento. Na **Figura 46 (c)** se observa que no diagrama de ângulo de fase não existe mudança significativa do ângulo de fase máximo. Esse comportamento coincide com o observado na haloisita tratada com ácido a 75°C por 14h no mesmo pH.

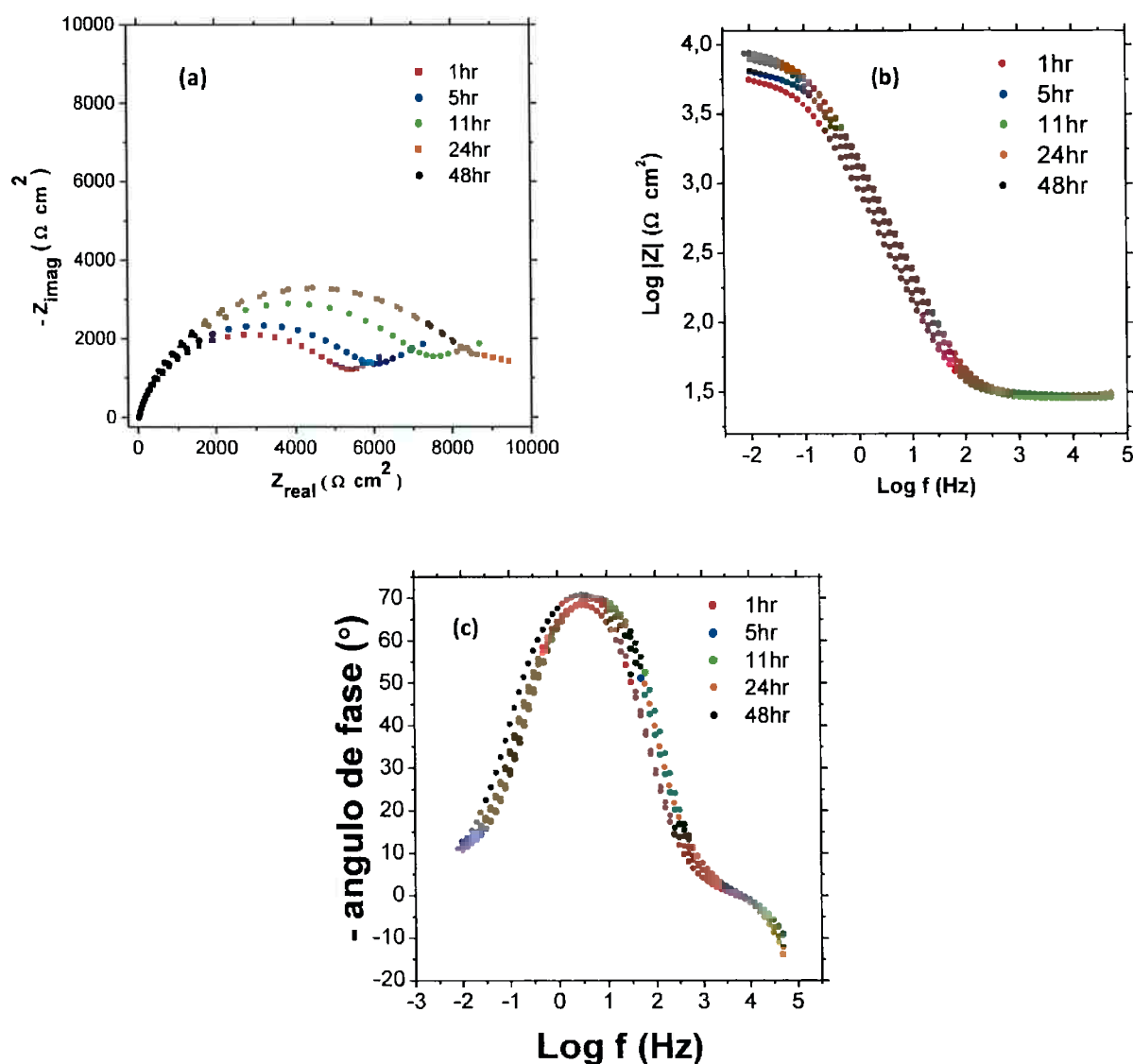


Figura 46 - Diagramas de EIE ((a) Diagrama de Nyquist, (b) e (c) Diagrama de Bode) do aço carbono a diferentes tempos de imersão numa solução de NaCl 0,1 mol/L a pH = 9 e contendo 1% de haloisita tratada com ácido sulfúrico a 90°C por 10h e carregada com inibidor de corrosão dodecilamina.

Uma vez finalizado o estudo da cinética de liberação nas duas condições de tratamento ácido, foi observado que embora ambas haloisitas tratadas em diferentes condições (75°C por 14h e 90°C por 10h) mostram depois de 48h de imersão os mesmos valores de impedância a pH 2, suas cinéticas de liberação são diferentes, sendo para a haloisita tratada a 75°C por 14h uma liberação que aumenta significativamente com o tempo e a haloisita tratada a 90°C por 10h uma liberação rápida nos primeiros tempos de imersão e que logo se mantém constante. Esses resultados levaram a conclusão de que a combinação das duas cinéticas garante uma ótima proteção ao substrato metálico já que a haloisita tratada a 90°C por 10h protege o metal desde o início e que conforme transcorre o tempo a haloisita tratada a 75°C por 14h vai liberando, garantindo uma proteção rápida e prolongada.

Com o objetivo de mostrar o efeito vantajoso da mistura haloisita tratada nas duas condições, foi feita uma mistura 50/50 de ambas e estudada sua cinética de liberação através de espectroscopia de impedância eletroquímica, nas mesmas condições utilizadas anteriormente.

Na **Figura 47 (a)** é mostrado o diagrama de Nyquist para pH 2 da mistura 50/50 das haloisitas tratadas, onde se observa um comportamento combinado de proteção inicial com arco capacitivo de aproximadamente $5000 \Omega \cdot \text{cm}^2$ a 1h, e que conforme aumenta o tempo vai aumentando significativamente, como foi observado na haloisita tratada a 75°C por 14h, até apresentar em 48h um valor de arco capacitivo de aproximadamente $34000 \Omega \cdot \text{cm}^2$. No diagrama de Bode de Log $|Z|$ versus log f (**Figura 47(b)**) se observa um aumento do log $|Z|$ de aproximadamente uma ordem de grandeza. Na **Figura 47(c)** se observa que o ângulo de fase máximo foi aumentando com o tempo.

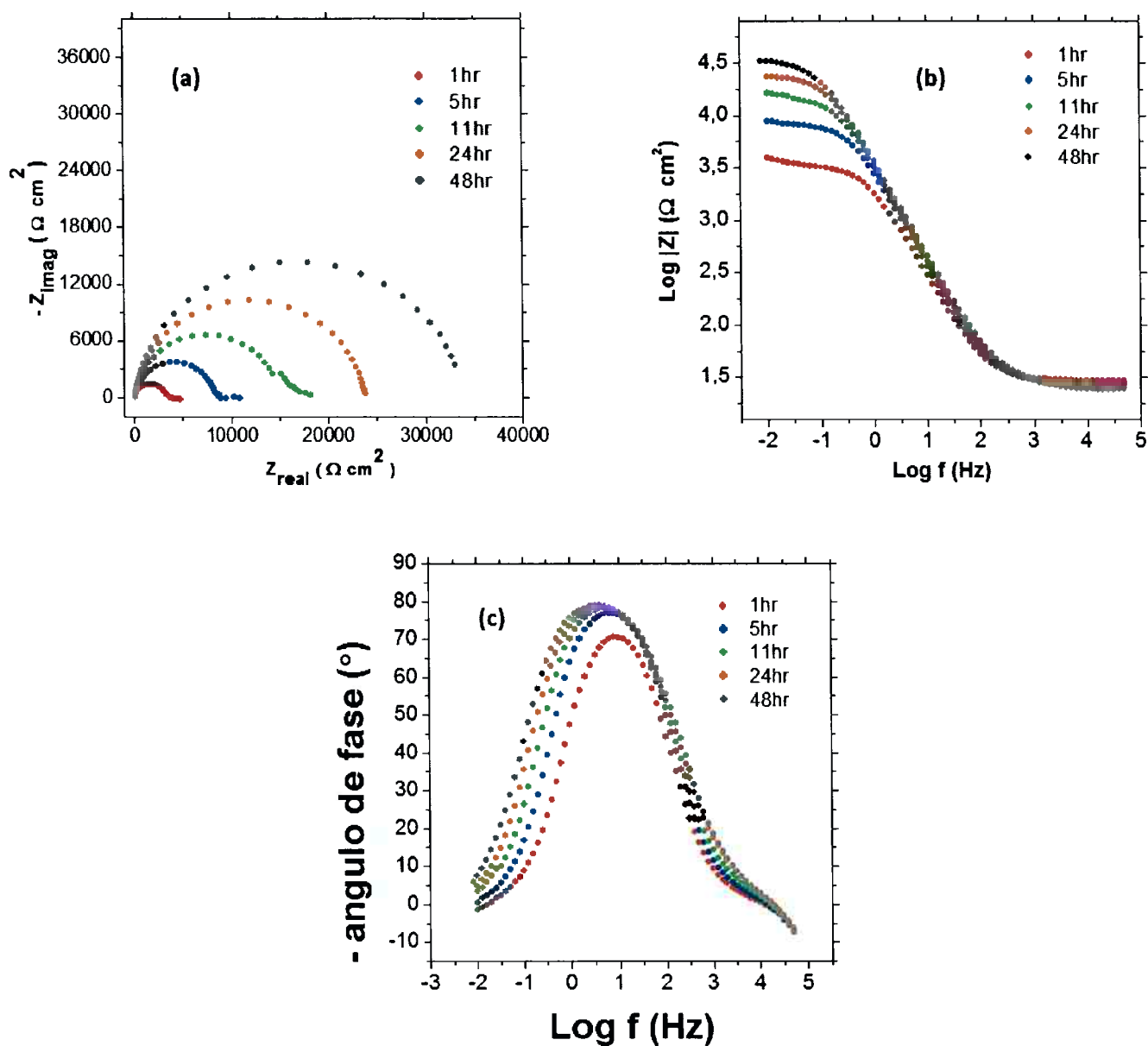
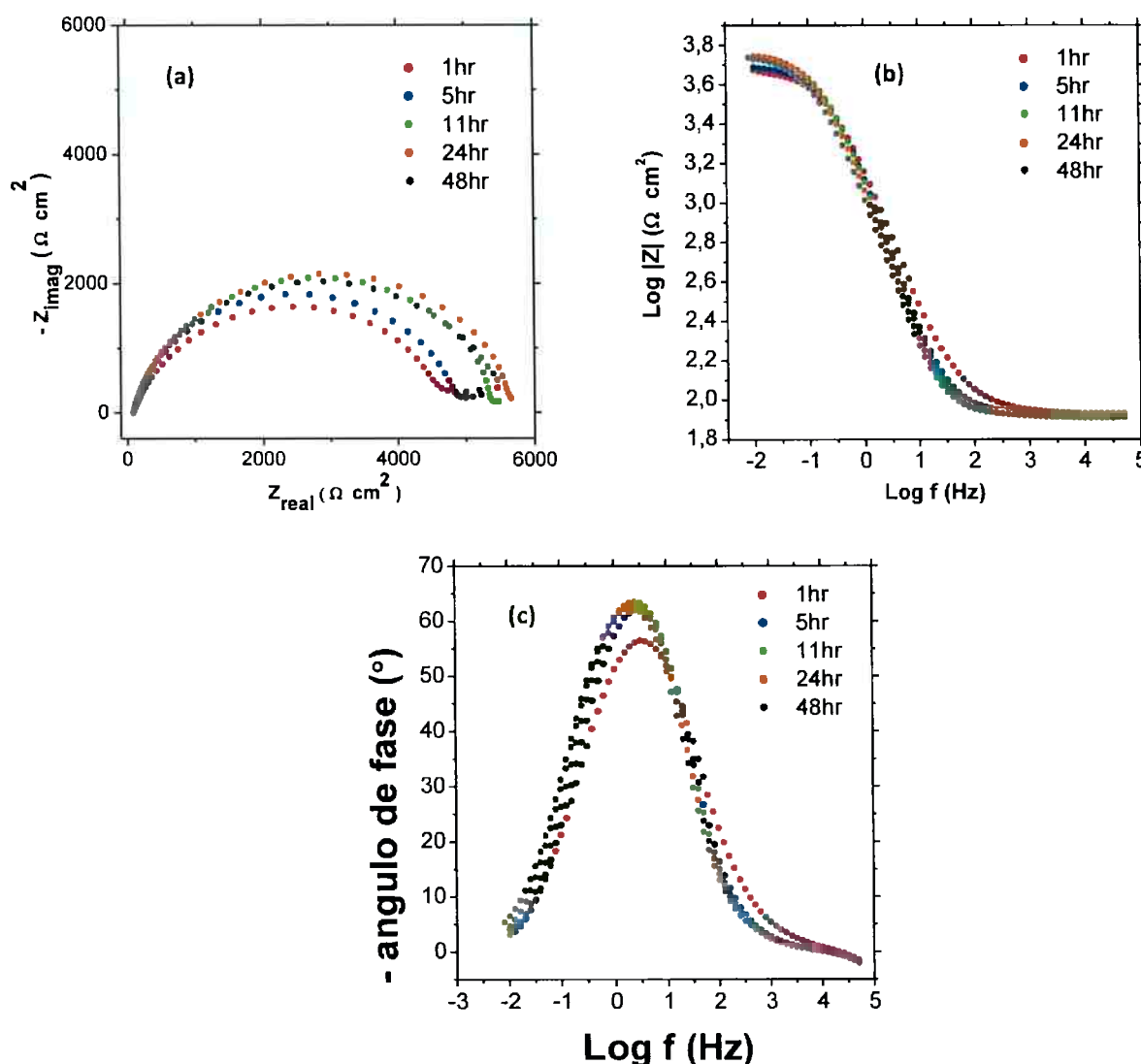


Figura 47- Diagramas de EIE ((a) Diagrama de Nyquist, (b) e (c) Diagrama de Bode) do aço carbono a diferentes tempos de imersão numa solução de NaCl 0,1 mol/L a pH = 2 e contendo 1% da mistura 50/50 da haloisita tratada com ácido sulfúrico a 75°C por 14h e 90°C por 10h carregada com inibidor de corrosão dodecilamina.

Na **Figura 48(a)** é mostrado o diagrama de Nyquist para pH 6.2, onde se observa que o arco capacitivo aumenta muito pouco desde 1h até 48h de imersão. Nas **Figura 48 (b)** se observa que não há mudanças significativas do $\text{log } |Z|$ e na **Figura 48 (b)** se observa que o ângulo de fase máximo só muda depois de 1h e que logo se mantém igual. Em conclusão pode

se dizer que a pH 6.2, a haloisita tratada em nenhuma das condições, nem na mistura 50/50



delas é observada uma liberação significativa do inibidor de corrosão dodecilamina.

Figura 48- Diagramas de EIE ((a) Diagrama de Nyquist, (b) e (c) Diagrama de Bode) do aço carbono a diferentes tempos de imersão numa solução de NaCl 0,1 mol/L a pH = 6.2 e contendo 1% da mistura 50/50 da haloisita tratada com ácido sulfúrico a 75°C por 14h e 90°C por 10h carregada com inibidor de corrosão dodecilamina.

Finalmente na **Figura 49** é mostrado o diagrama de Nyquist e Bode para pH 9 da mistura, onde se observa o mesmo comportamento que em pH 6.2. O arco capacitivo não muda significativamente com o decorrer do tempo.

Os comportamentos observados a pH 6.2 e 9, são os esperados devido a que no mesmo pH as haloisitas individuais tratadas a 75°C por 14h e a 90°C por 10h não mostraram liberação significativa do inibidor, portanto na mistura acontecerá o mesmo.

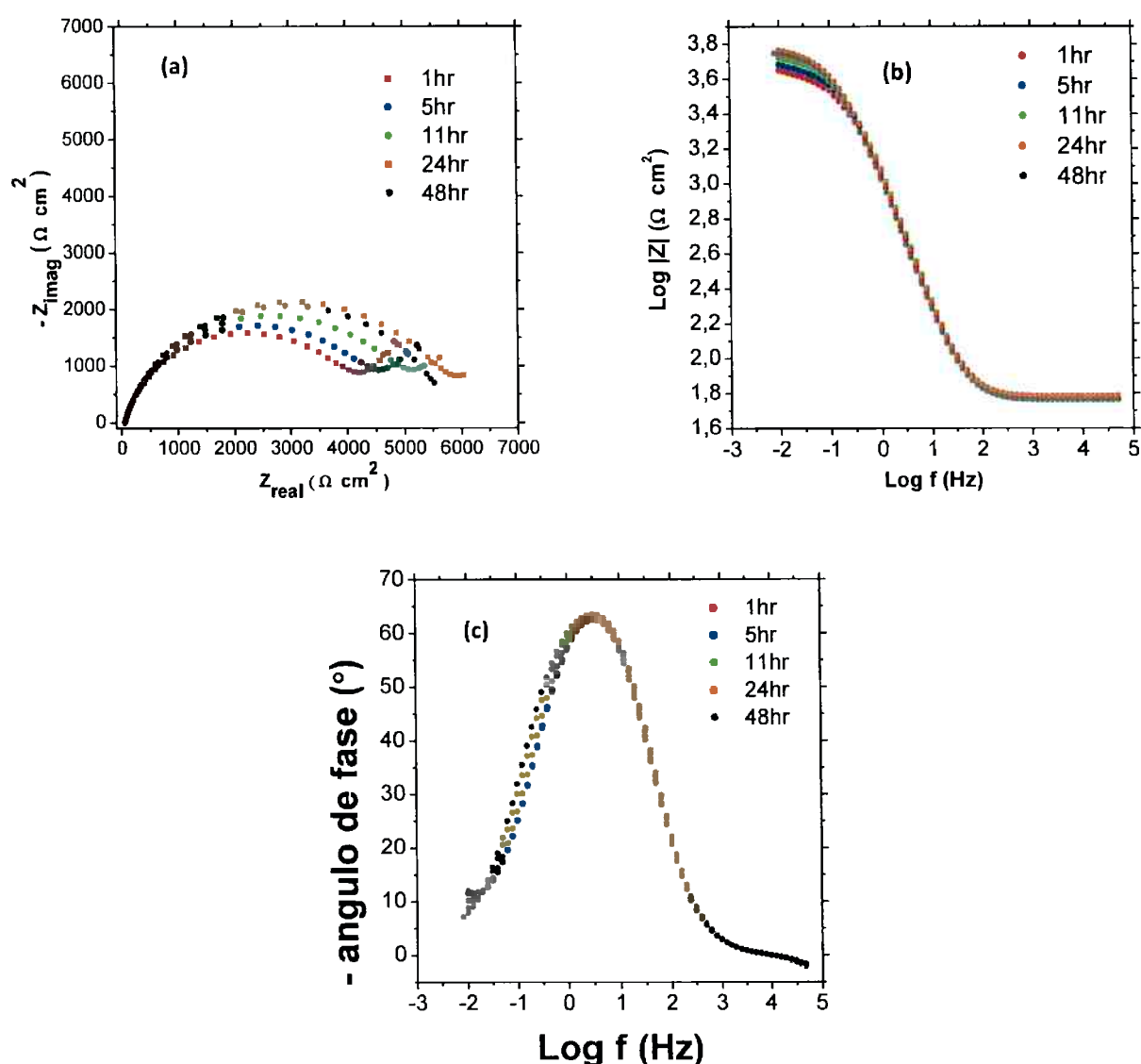


Figura 49 - Diagramas de EIE ((a) Diagrama de Nyquist, (b) e (c) Diagrama de Bode) do aço carbono a diferentes tempos de imersão numa solução de NaCl 0,1 mol/L a pH = 9 e contendo 1% da mistura 50/50 da haloisita tratada com ácido sulfúrico a 75°C por 14h e 90°C por 10h carregada com inibidor de corrosão dodecilamina

A curva de cinética de liberação também foi realizada para a mistura 50/50 das duas condições escolhidas de haloisita tratada. Na **Figura 50** se apresenta o gráfico com as cinéticas a pH 2, 6.2 e 9, da haloisita tratada a 75°C por 14h, a 90°C por 10h e a mistura 50/50, junto com o melhor ajuste de linha de tendência.

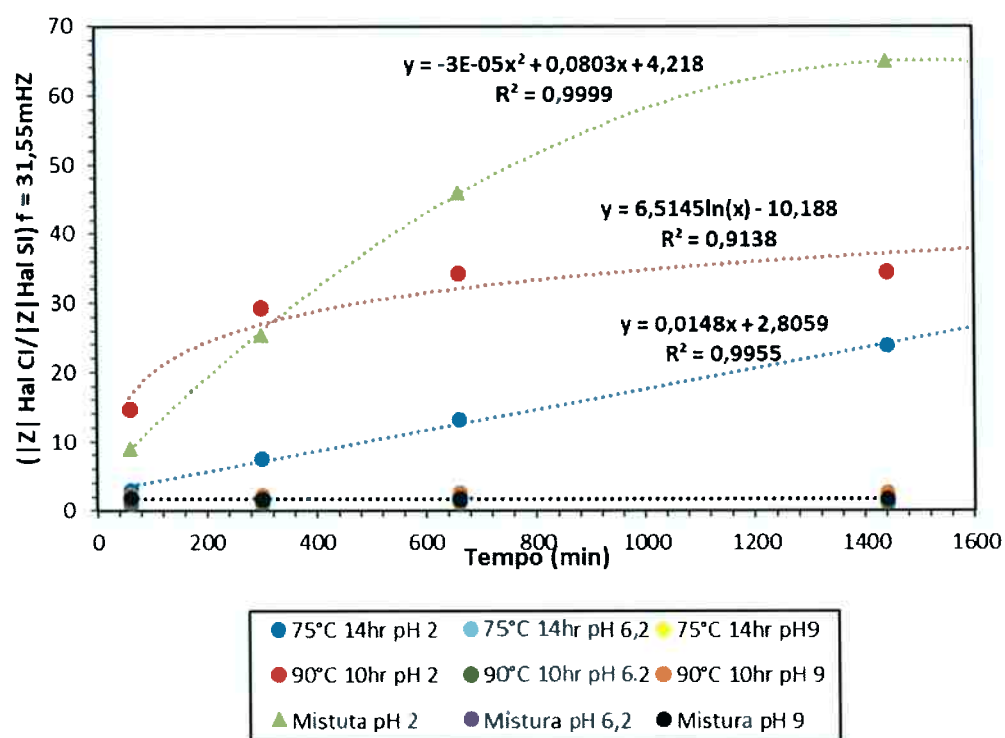


Figura 50 – Curvas de cinética de liberação a pH 2, 6.2 e 9 para haloisita tratada com ácido a 75°C por 14h, a 90°C por 10h e a mistura 50/50 dessas condições.

Na **Figura 50** se observa que a cinética de liberação é muito maior em pH 2 para todas as condições, em comparação aos pH 6.2 e 9, que devido as diferenças nas escalas de valores parece indicar que o valor fosse zero no tempo, mas como foi verificado através das curvas de impedância, o aumento não é tão significativo como em pH 2.

Como foi representado anteriormente, a haloisita tratada a 75°C por 14h apresenta uma tendência linear na sua cinética de liberação, enquanto a haloisita tratada a 90°C por 10h apresenta uma tendência logarítmica, com maior aumento inicial e que depois se mantém no tempo e finalmente a cinética da mistura mostra uma combinação das duas anteriores, com altos valores já registrados após apenas 1h de imersão e que depois continua aumentando com

o tempo, e a tendência que mais se ajusta com esse comportamento foi polinomial de segunda ordem.

Adicionalmente foi realizado um registro fotográfico da área do metal exposto depois de 48h de imersão, tanto para o metal sem proteção para pH 2, 6.2 e 9 e com haloisita contendo inibidor de corrosão dodecilamina na condição de tratamento ácido 90°C por 10h, 75°C por 14h e 50/50 de mistura.

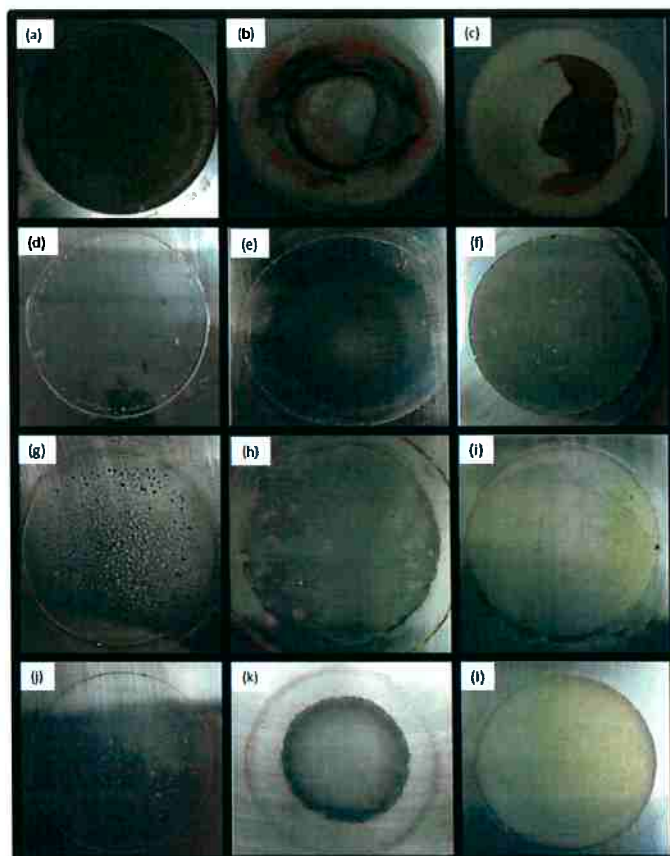


Figura 51 - Fotos da área exposta do aço carbono 1020 depois de 48h numa solução de NaCl 0,1 mol/L em diferentes condições: Metal a pH 2 (a) 6.2 (b) e 9 (c). 1% em massa de haloisita tratada a 90°C por 10h contendo dodecilamina a pH 2(d), 6.2 (e) e 9 (f). 1% em massa de haloisita tratada a 75°C por 14h contendo dodecilamina a pH 2 (g), 6.2 (h) e 9 (i). 1% em massa da mistura 50/50 da haloisita tratada a 75° por 14h e 90°C por 10h contendo dodecilamina a pH 2 (j), 6.2 (k) e 9 (l).

Na **Figura 51** se observa que área exposta do metal sem presença de haloisita a pH 2 apresenta corrosão, igual que a pH 6.2 e 9 com formação de produto de corrosão (**Figura 51 (a-c)**). Posteriormente se observa que quando o metal é exposto com haloisita tratada a 90°C por 10h contendo inibidor, a pH 2 (**Figura 51 (d)**) a nível de corrosividade observado para o

metal no mesmo pH diminui significativamente, mostrando poucos pontos de início de corrosão. Para pH 6.2 e 9 (**Figura 51 (e-f)**) também se observa uma aparente melhoria em comparação com o metal nos mesmos pH, embora e como foi observado nos resultados de impedância não ocorra uma liberação do inibidor tão significativa quanto em pH 2. Para a haloisita tratada a 75°C por 14h contendo inibidor de corrosão, se observa que a pH 2 (**Figura 51 (g)**) também existe melhoria em comparação ao metal no mesmo pH, embora como a liberação é mais lenta ao longo do tempo, contrário ao caso da tratada a 90°C por 10h, se observa que os pontos de início de corrosão após 48h de imersão são maiores. A pH 6.2 e 9 se observa o mesmo comportamento que para a tratada a 90°C por 10h, devido ao anteriormente discutido. Por último, a área exposta contendo a mistura se observa que a pH 2 (**Figura 51 (j)**) é uma combinação das **Figuras 51 (d) e (g)**, já que devido a proteção inicial proporcionada por a haloisita tratada a 90°C por 10h os pontos na área exposta são menores em comparação ao observado para o metal contendo a haloisita tratada a 75°C por 14h, além disso, contem 50% de essa última haloisita o que garante uma maior proteção a tempos maiores a 48h que o metal da **Figura 51 (d)** não vai apresentar porque a haloisita já liberou todo o inibidor. Para pH 6.2 e 9 (**Figura 51 (k) e (j)**) se observa o mesmo comportamento que nos casos anteriores.

4.3 DETERMINAÇÃO DA RUGOSIDADE DOS CORPOS DE PROVA JATEADOS

Os perfis de rugosidade obtidos nas chapas de aço carbono ABNT 1020, depois do jateamento são mostrados na **Tabela 8**. O perfil desejado era de 50-60 μ m, e pelos valores de rugosidade média se comprova que todas as chapas estão dentro do limite.

Tabela 8 - Rugosidade das chapas de aço carbono 1020 depois do jateamento

Chapa	Rugosidade em 5 pontos da chapa (μ m)					Rugosidade média (μ m)	Desvio Padrão (μ m)
	1	2	3	4	5		
1	57,821	53,328	57,275	63,305	60,402	58	4
2	60,699	54,529	54,276	62,45	56,91	58	4
3	60,968	53,714	55,216	50,995	52,43	55	4
4	60,293	59,122	58,452	57,364	56,386	58	2
5	51,095	52,104	54,066	57,516	51,14	53	3
6	52,969	57,758	58,338	52,138	52,498	55	3
7	53,642	56,790	53,853	53,912	52,355	54	2

8	50,456	52,677	56,283	50,758	57,413	54	3
9	54,6	51,566	58,55	52,031	55,488	54	3
10	56,19	51,539	58,385	57,609	60,367	57	3
11	56,859	58,762	53,082	59,898	53,08	56	3
12	58,449	56,194	58,58	54,484	55,007	57	2
13	53,433	52,209	50,343	60,824	53,659	54	4
14	57,099	51,328	56,067	58,861	56,467	56	3
15	53,066	54,475	54,835	59,221	50,504	54	3
16	57,836	59,759	54,273	56,758	59,703	58	2
17	59,226	60,079	55,466	55,177	58,235	58	2
18	58,139	52,745	54,641	59,849	55,869	56	3
19	52,918	54,574	50,958	59,349	55,229	55	3
20	59,832	50,77	56,883	60,033	51,367	56	4
21	53,692	56,523	57,57	53,193	55,819	55	2
22	60,508	51,311	52,511	54,341	57,852	55	4
23	59,332	56,156	60,614	55,996	56,912	58	2
24	54,248	59,089	58,548	60,301	59,496	58	2
25	57,655	59,456	52,642	60,2	58,044	58	3
26	56,468	53,301	60,549	53,667	53,95	56	3
27	57,731	51,933	55,775	56,083	59,386	56	3
28	60,501	59,154	60,958	55,586	57,963	59	2
29	57,063	55,039	58,005	51,971	50,523	55	3
30	50,861	55,857	52,584	56,068	56,033	54	2
31	57,371	56,714	58,197	59,582	57,296	58	1
32	56,193	57,962	58,717	57,129	57,307	57	1
33	54,197	62,918	56,919	57,356	56,089	57	3
34	59,254	51,534	55,312	54,292	55,359	55	3
35	52,066	51,524	59,529	55,056	53,559	54	3

4.4 ESPESSURA DA CAMADA SECA

Os valores de espessura da camada seca dos corpos de prova pintados são mostrados na **Tabela 9**, com o correspondente desconto do perfil de rugosidade segundo a norma ABNT NBR 10443.

4.5 ENSAIOS DE ADERÊNCIA DA TINTA ADITIVADA COM NANOTUBOS DE HALOISITA SEM E COM INIBIDOR NOS CORPOS DE PROVA PINTADOS

Na **Figura 52** se apresentam as imagens obtidas pelo método pull-off de avaliação de aderência. Foram fotografados depois do ensaio a área onde aconteceu a falha, tanto no corpo de prova revestido nos diferentes sistemas de pinturas como no resto de tinta que ficou no pino.

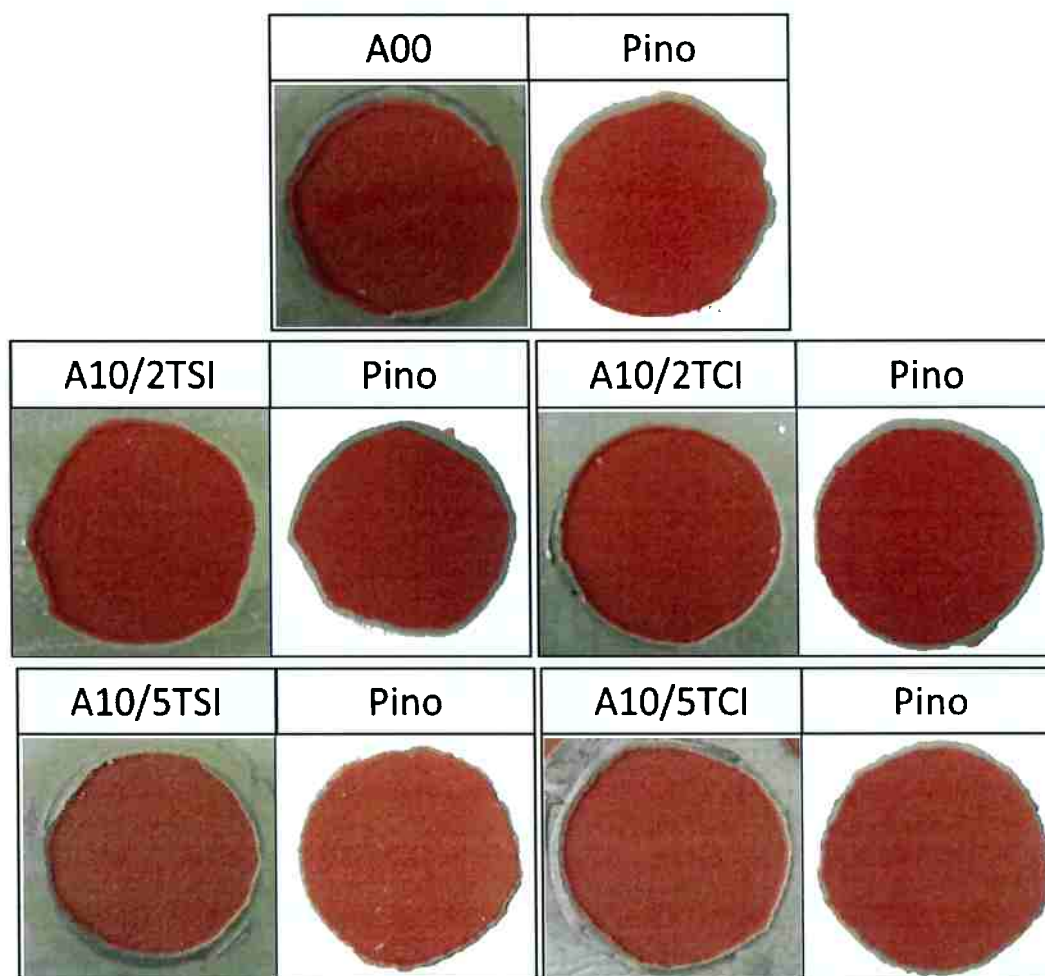


Figura 52 - Imagens das falhas no revestimento dos corpos de prova, nos diferentes sistemas de pintura em estudo obtidos pelo método de pull-off

A análise dos resultados de aderência obtidos por método de pull-off serão utilizando a norma ABNT NBR 15877. Seguindo o esquema dos tipos de falha da norma apresentado na **Figura 25**, o tipo de falha apresentada em todos os corpos de prova independentemente da

condição foi de tipo B coesiva na tinta. A falha ocorreu no meio da primeira camada, tanto para o sistema A00 que não contem nanotubos de haloisita, como no sistema contendo 2% e 5% de haloisita na primeira camada. Esses resultados indicam que a adição de haloisita na tinta não modifica a aderência do sistema de pintura.

4.6 AVALIAÇÃO DO EFEITO REPARADOR DO REVESTIMENTO ALQUÍDICO ADITIVADO COM NANOTUBOS DE HALOISITA COM INIBIDOR DODECILAMINA APLICADO SOBRE AÇO CARBONO ABNT 1020

4.6.1 Método de espectroscopia de impedância eletroquímica (EIS)

Com o objetivo de avaliar o efeito de proteção da haloisita contendo inibidor de corrosão dodecilamina nos sistemas de tinta, foram realizados ensaios de espectroscopia de impedância eletroquímica no sistema de pintura sem haloisita, e contendo 2% e 5% da mistura de haloisita (75°C por 14h e 90°C por 10h) sem inibidor de corrosão como branco e com inibidor de corrosão. Para essas condições foi avaliado o sistema sem defeito e com defeito para observar o efeito self-healing da haloisita. Na **Figura 53 e 54** são mostrados para o sistema contendo 2% e 5% de haloisita os diagramas de Bode de $\text{Log } |Z|$ e ângulos de fase em função do $\text{Log } f$, para 5h, 11h e 24h de imersão numa solução de NaCl 0,1 mol/L.

Na **Figura 53** se observa que o sistema de pintura sem defeito e sem adição de haloisita apresentou um valor de $\text{Log } |Z|$ maior que o apresentado para o sistema sem defeito contendo 2% de haloisita na primeira camada, isso pode ser atribuído à existência de pequenos aglomerados de haloisita que pudessem afetar o comportamento da tinta. Adicionalmente se observa uma diminuição desses valores para ambos sistemas (com e sem haloisita) conforme aumenta o tempo de imersão pela presença do eletrólito agressivo. Para os sistemas com defeito provocado se observa que na tinta sem haloisita ocorre uma diminuição do valor no diagrama de $\text{log } |Z|$ versus $\text{log } f$, de duas ordens de grandeza pela presença do defeito. No sistema contendo 2% de haloisita sem inibidor de corrosão se observa que a baixas frequências apresenta o mesmo comportamento que o sistema com defeito e sem haloisita, devido a que não contem inibidor de corrosão que melhore a proteção. Por último, para o sistema com defeito e contendo 2% de haloisita com inibidor se observa que para um tempo de imersão de 5h apresenta um pequeno aumento no valor do $\text{log } |Z|$ em comparação aos outros dois sistemas com defeitos e conforme aumenta o tempo de imersão, se observa que o valor de $\text{log } |Z|$ vai

aumentando, o que mostra o efeito da saída do inibidor de corrosão no tempo e que garante proteção.

Na **Figura 54** se apresenta o comportamento do sistema contendo 5% de haloisita, onde se observa que o sistema de pintura com 5% de haloisita na primeira camada com e sem inibidor mostrou uma pequena diminuição no $\log |Z|$ em comparação com o sistema sem defeito e sem haloisita, devido ao efeito de incorporação das nanopartículas. Também se observa que para um tempo de 5h e 11h o sistema contendo haloisita com e sem inibidor a baixas frequências apresentam o mesmo valor de $\log |Z|$ o que indica que o inibidor ainda não foi liberado. Posteriormente, para um tempo de 24h se observa um aumento significativo no valor de $\log |Z|$ de aproximadamente uma ordem de grandeza em comparação com o sistema com defeito e sem haloisita, o que indica a liberação do inibidor. O sistema contendo 5% de haloisita sem inibidor mostrou uma diminuição no valor de $\log |Z|$ com o tempo de imersão, no entanto depois de 24h ainda o valor de $\log |Z|$ é maior em comparação com o sistema sem haloisita e com defeito, o que indica que a haloisita gera um efeito no aumento do módulo de impedância, que diminui com o tempo a diferença do sistema contendo 5% de haloisita com inibidor de corrosão e com defeito que vai aumentando devido a liberação da dodecilamina.

Pelos resultados obtidos na **Figura 53 e 54** o sistema cotendo 5% de haloisita apresenta um melhor comportamento de proteção em comparação ao sistema contendo 2% de haloisita, devido que contem maior quantidade de inibidor de corrosão encapsulado.

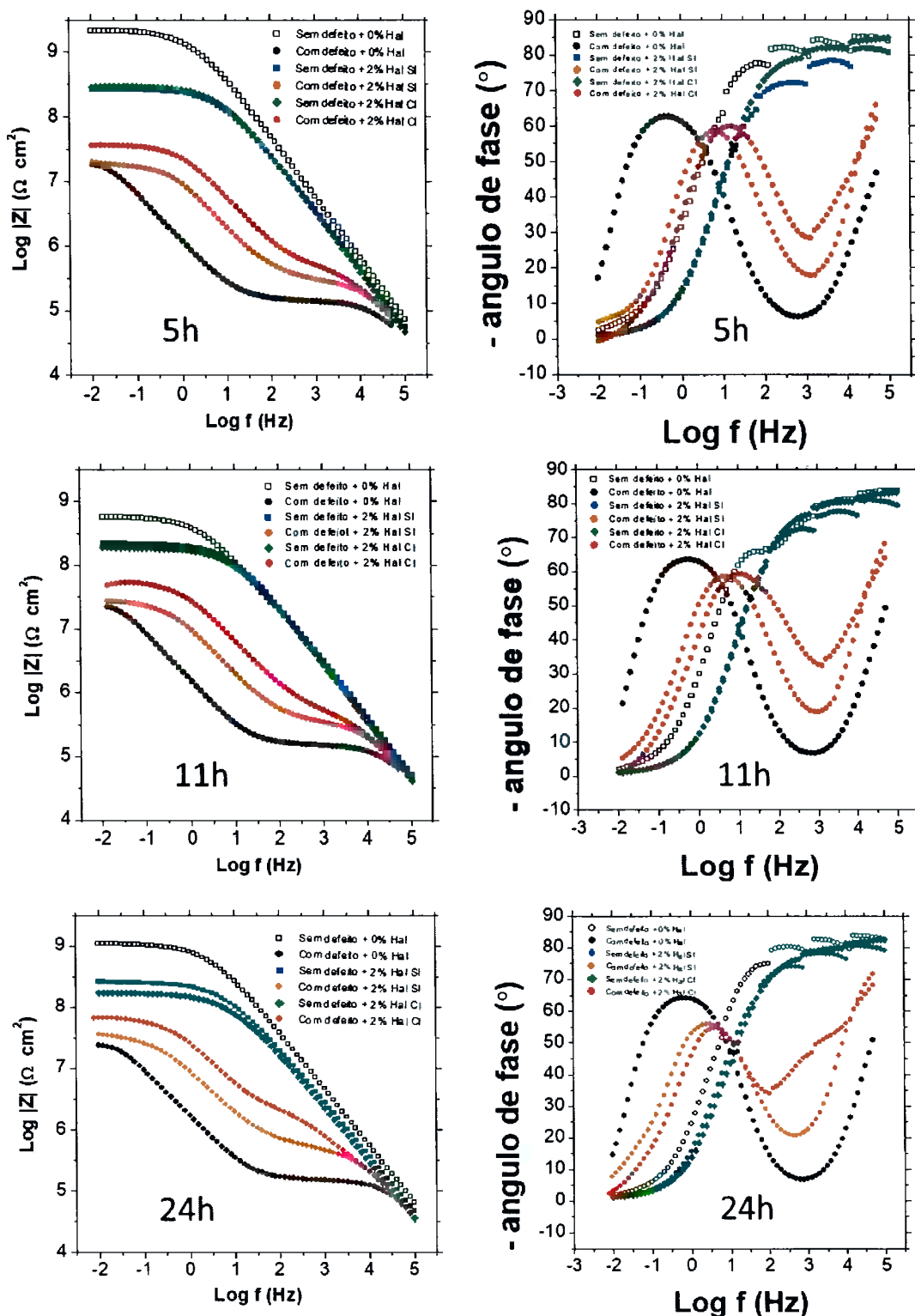


Figura 53 - Diagramas de EIE obtido das chapas de aço carbono 1020 revestidas com duas demãos de tinta alquídica, sem o com adição de 2% de haloisita na primeira camada, com e sem inibidor de corrosão e avaliadas com e sem defeito provocado após 5h, 11h e 24h de imersão numa solução de NaCl 0,1 mol/L

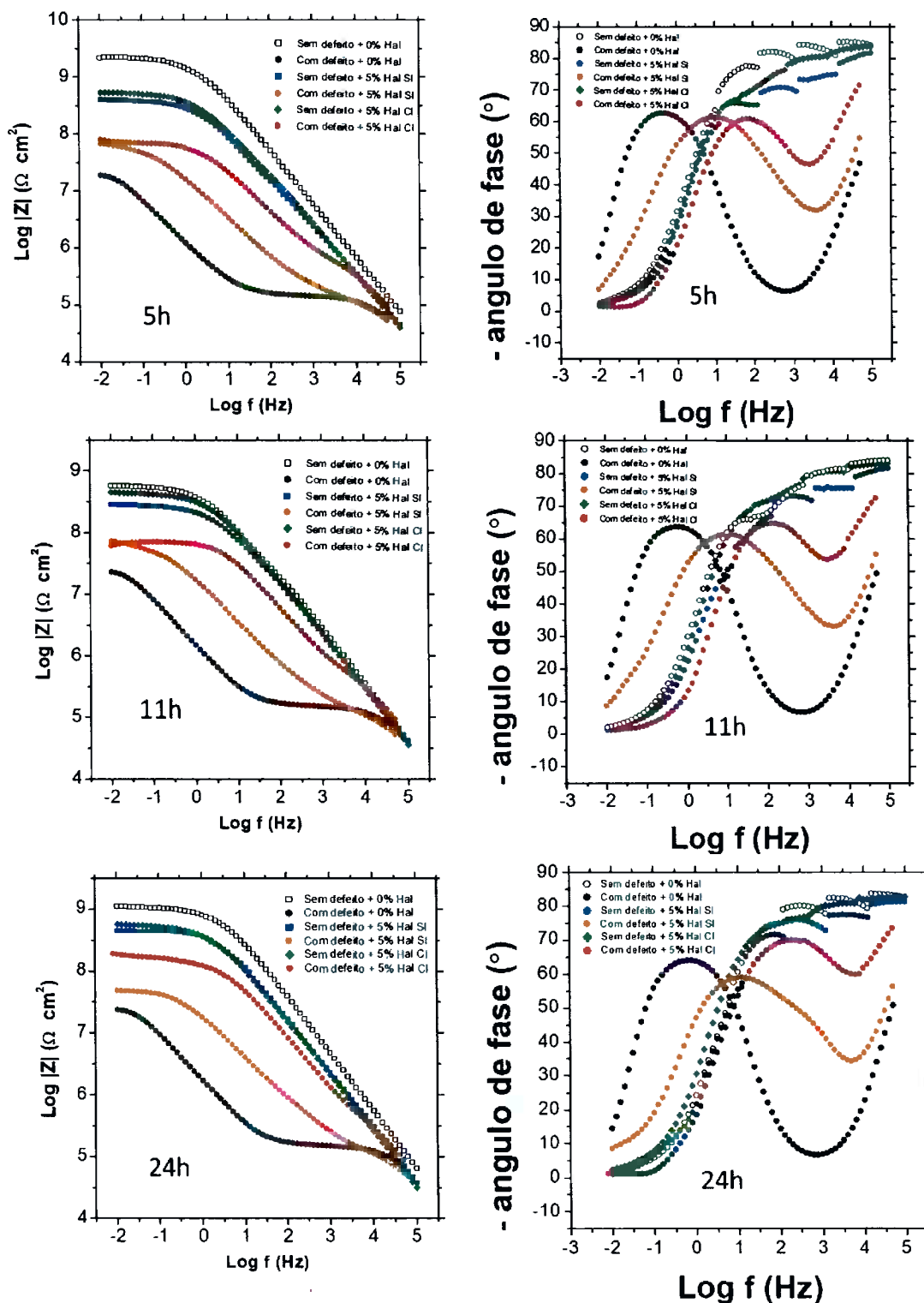


Figura 54 - Diagramas de EIE obtido das chapas de aço carbono 1020 revestidas com duas demãos de tinta alquídica, sem o com adição de 5% de haloisita na primeira camada, com e sem inibidor de corrosão e avaliadas com e sem defeito provocado após 5h, 11h e 24h de imersão numa solução de NaCl 0,1 mol/L

Com o objetivo de mostrar com maior detalhe as mudanças observadas nos gráficos anteriores são apresentados nas **Figura 55** e **56** os gráficos do $\text{Log } |Z|$ para um frequência de 31,5mHz em função do tempo (5h, 11h e 24h) para os sistema de tinta com defeito e sem defeito contendo 0%, 2% e 5% de haloisita sem e com inibidor de corrosão.

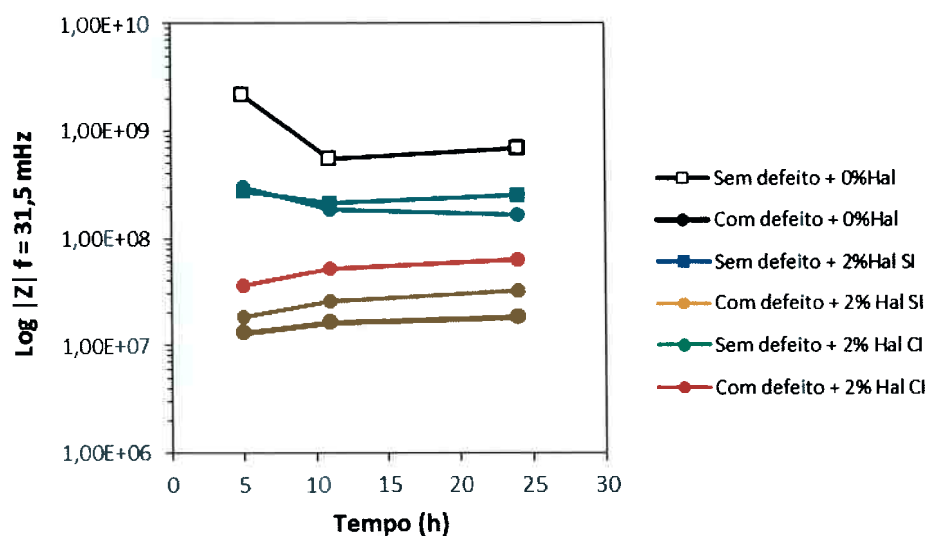


Figura 55 – Gráficos do $\text{Log } |Z|$ obtidos na frequência de 31,5mHz em função do tempo para o sistema de tinta com e sem defeito nas condições sem haloisita e contendo 2% de haloisita sem e com inibidor de corrosão dodecilamina

Na **Figura 55** se observa que o sistema com 0% de haloisita e sem defeito apresentou uma queda no $\text{log } |Z|$ de 5h a 11h de imersão como resultado da penetração do eletrólito nos poros da tinta. Mas ainda esse sistema mostrou um módulo maior em comparação ao sistema aditivado com 2% de haloisita devido a modificação das propriedades da tinta pela formação de aglomerados. Para o sistema com defeito e como foi mostrados através da **Figura 53** se observa que o menor módulo foi apresentado para o sistema com 0% de haloisita, mostrando um aumento do módulo para o sistema que contém 2% de haloisita carregada com inibidor de corrosão, cujo módulo aumentou desde 5h para 11h de imersão. Se bem o gráfico mostra que o sistema com 2% de haloisita carregada com inibidor de corrosão apresenta um módulo maior em comparação ao sistema com 2% de haloisita sem inibidor de corrosão e mais ainda para o sistema com 0% de haloisita, a variação do $\text{log } |Z|$ não foi tão significativa no tempo como foi observada para o sistema com 5% de haloisita e que será apresentado a continuação.

Na **Figura 56** se apresenta o gráfico para 5% de haloisita onde se observa que o sistema sem defeito e com 5% de haloisita sem e com inibidor de corrosão não mostrou um módulo de impedancia tão distante do sistema sem defeito e com 0% de haloisita, o que indica que adição em 5% apresenta uma distribuição mais homogênea na tinta que não muda tanto as suas propriedades, como o sistema com 2% de haloisita. Também se observa que o sistema com defeito e contendo 5% de haloisita com e sem inibidor para 5h e 11h mostra o mesmo módulo de impedancia, embora, para 24h aumenta o módulo no sistema que contém 5% de haloisita carregada com inibidor de corrosão e o módulo de aquele sistema com 5% de haloisita sem inibidor diminui. Se observa então o efeito de liberação do inibidor de corrosão contido na haloisita para o tempo de 24h, no entanto o sistema com haloisita e sim inibidor diminui.

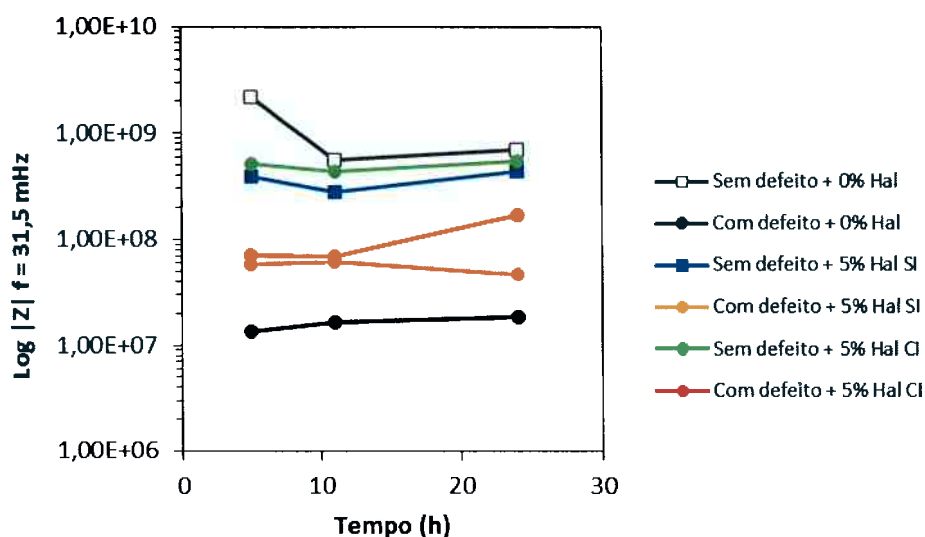


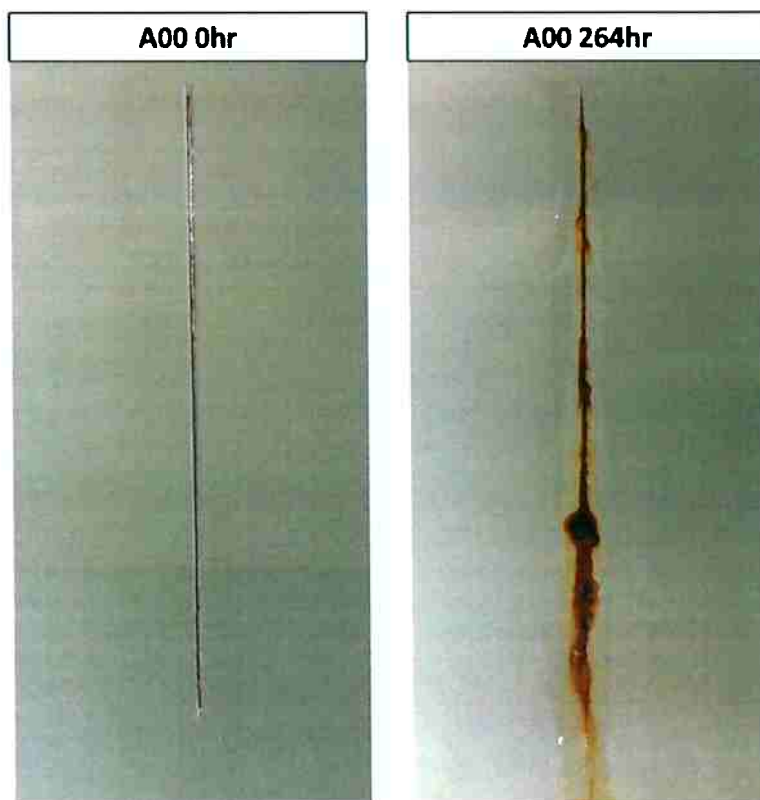
Figura 56 –Gráficos do Log $|Z|$ obtidos na frequência de 31,5mHz em função do tempo para o sistema de tinta com e sem defeito nas condições sem haloisita e contendo 5% de haloisita sem e com inibidor de corrosão dodecilamina

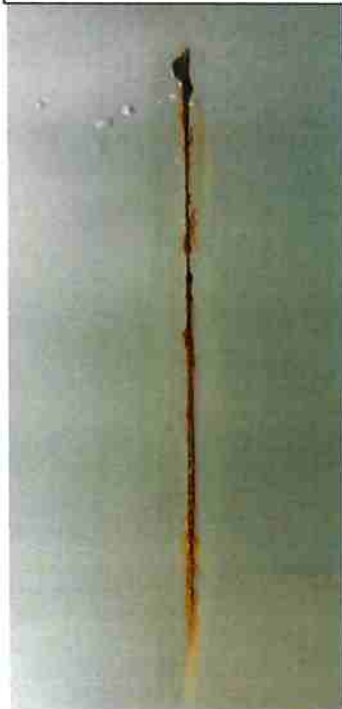
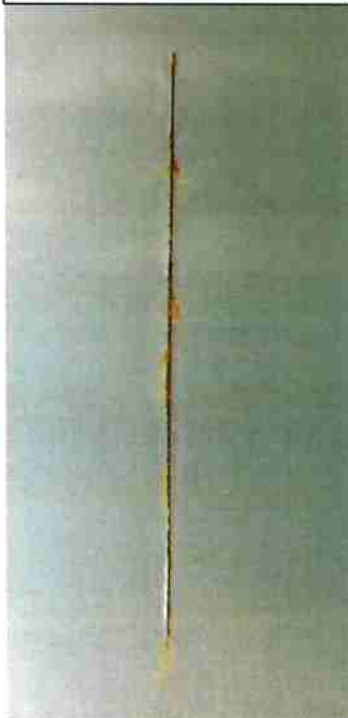
4.6.2 Ensaios acelerados de corrosão em câmara de névoa salina

A **Figura 57** apresenta os resultados obtidos no ensaio de exposição em câmara de névoa salina das chapas de aço carbono 1020, revestidas com tinta alquídicas em duas demãos, sem e com adição de 2% e 5% da mistura de haloisita na primeira camada e com e sem

inibidor de corrosão dodecilamina. As imagens mostram os corpos de prova a 0h quando foi realizado o defeito de 8cm e após de 264h de exposição.

É possível observar que depois de 264h de exposição a chapa sem haloisita formou produto de corrosão entorno ao defeito, além da formação de bolhas em certos pontos de tinta, assim como também foi observado nas chapas contendo 2 e 5% de haloisita na primeira camada e sem inibidor de corrosão. Uma diferença significativa foi observada nas chapas contendo 2 e 5% de haloisita com inibidor de corrosão que após 264h de exposição apresentaram uma melhor proteção, o que confirma o observado nos resultados de espectroscopia de impedância eletroquímica, que conforme aumenta o tempo o inibidor é liberado e protege a área exposta.



A10/2TSI 0hr**A10/2TSI 264hr****A10/2TCI 0hr****A10/2TCI 264hr**

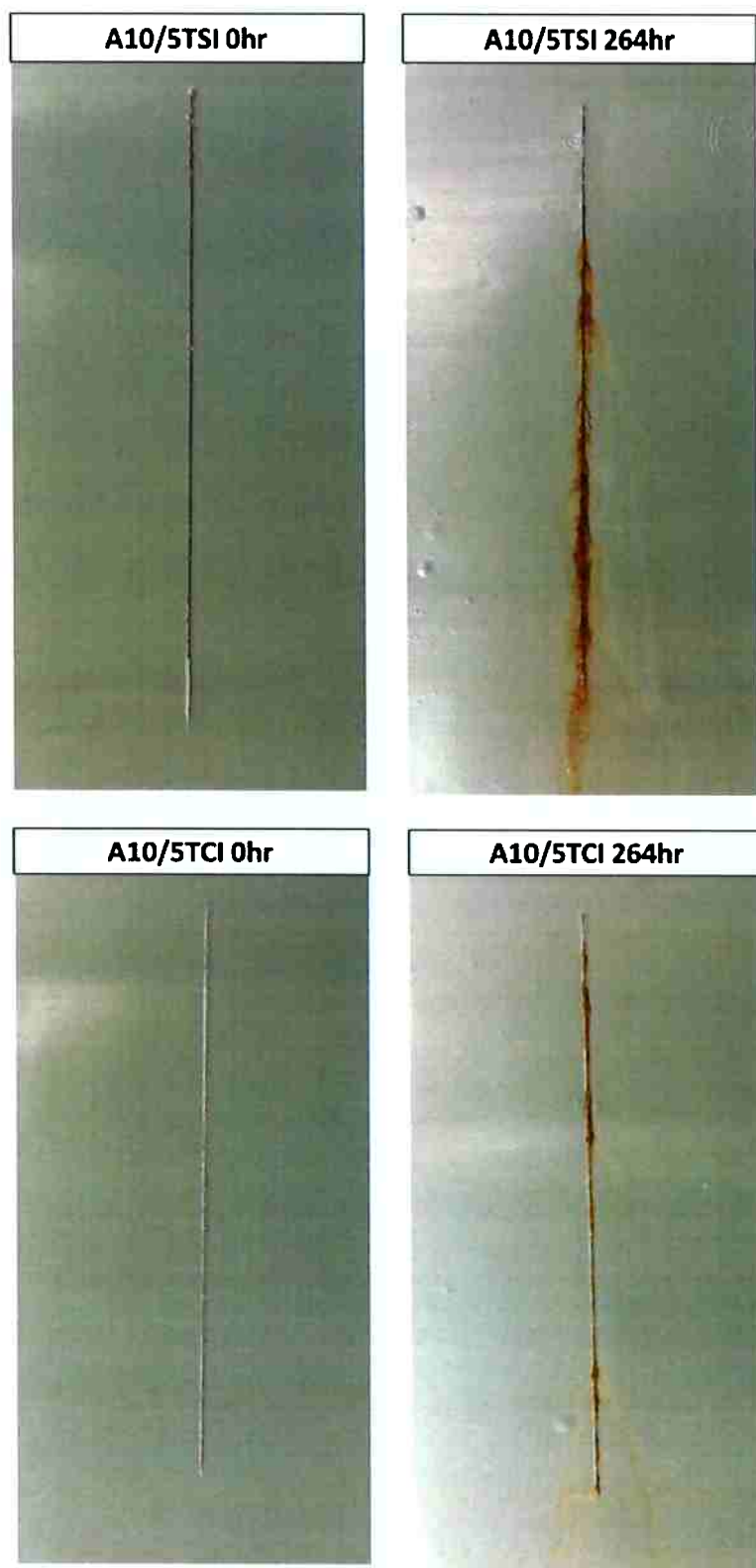


Figura 57 - Imagens dos copos de prova expostos por 264h na câmara de névoa salina, em diferentes condições de revestimento com tinta alquídica e com defeito provocado.

5 CONCLUSÕES

O efeito do tratamento mecânico da haloisita por moagem de alta energia, mostrou através de microscopia eletrônica de varredura que com o aumento da intensidade de moagem os nanotubos de haloisita foram destruídos, sendo isso observado inicialmente na intensidade de moagem 6 e majoritariamente na haloisita moída na intensidade de moagem 8.

O efeito do tratamento de dispersão da haloisita utilizando sonda ultrassônica, mostrou através de microscopia eletrônica de varredura que com o aumento da amplitude da sonda se observou uma melhor dispersão. No entanto, foi demonstrado que o efeito de dispersão unicamente é obtido quando a haloisita esta em solução e que depois da secagem volta a formar aglomerados. Como a haloisita precisa estar seca para o tratamento ácido e para o carregamento do inibidor, os tratamentos de dispersão por ultrassom não resultaram vantajosos na etapa inicial do tratamento.

Por microscopia eletrônica de varredura foi avaliado o efeito na morfologia do tratamento ácido da haloisita, onde se observou que com o aumento do tempo e a temperatura, a remoção do lumen é intensa causando o colapso da estrutura tubular da haloisita. Os tratamentos ácidos feitos a 90°C mostraram destruição dos nanotubos a partir de 14h e destruição total após 21h; no entanto, o tratamento feito a 75°C por 14h mostrou que a morfologia tubular da haloisita ainda se mantém.

Por difração a laser foi determinado o tamanho de partícula da haloisita moída, onde se obteve que a maiores intensidades de moagem existem tamanhos de partículas maiores em comparação à bruta devido a formação das novas partículas menores obtidas pela destruição dos nanotubos.

Por difração laser também foi determinado o tamanho de partícula da haloisita tratada com ácido sulfúrico a diferentes tempos e temperaturas, onde se obteve que o tamanho de partícula se manteve igual, indicando unicamente remoção do lumen interno sem afetar a superfície externa. À exceção da haloisita tratada a 90°C por 21h cuja destruição total dos nanotubos é refletida numa distribuição mais ampla dos tamanhos de partículas, como resultado da formação de novas partículas de diferentes tamanhos, o que também foi observado por microscopia eletrônica de varredura.

Os difratogramas obtidos por difração de raios-x mostraram que com o aumento do tempo do tratamento ácido e a temperatura, existe uma diminuição dos picos característicos da estrutura tubular da haloisita e aumento do pico corresponde ao quartzo como resultado das partículas formadas por remoção do lumem da haloisita e colapso da estrutura.

Os resultados obtidos da análise termogravimétrica mostraram que existem três regiões de perda de massa com o aumento da temperatura, que correspondem à perda da água fisicamente absorvida, a água estrutural e por último à desidroxilação. Se observou que a haloisita bruta apresenta maior perda de massa por desidroxilação em comparação com a haloisita tratada com ácido sulfúrico a 90°C por 10h e 75°C por 14h, as quais apresentaram uma menor perda devido a que uma quantidade importante já foi removida durante o tratamento ácido. Além disso, a perda de massa pela água fisicamente absorvida é maior na haloisita tratada com ácido em comparação com a bruta devido à formação de maior área de superfície.

A cinética de liberação do inibidor de corrosão dodecilamina carregada nos nanotubos de haloisita foi maior a pH 2 em comparação aos pH 6.2 e 9. As curvas de cinética de liberação para haloisita tratada em diferentes condições de tempo e temperatura, mostraram que a haloisita tratada a 90°C por 10h mostrou uma liberação de tipo exponencial com grande liberação inicial e que a haloisita tratada a 75°C por 14h mostrou uma liberação linear do inibidor ao longo do tempo. Devido aos dois comportamentos, foi escolhida uma mistura de 50/50 de ambas haloisitas para garantir uma proteção rápida do metal mais também uma proteção por mais longo tempo.

Os resultados de espectroscopia de impedância eletroquímica mostraram o comportamento de liberação do inibidor de corrosão, da haloisita tratada a 90°C por 10h apresentando valores de módulo de impedância altos desde tempos iniciais, no entanto, a haloisita tratada a 75°C por 14h mostrou um aumento nos módulos de impedância ao longo do tempo. As curvas de impedância para a mistura 50/50 de ambas haloisita mostrou uma cinética de liberação polinomial de segunda ordem com o efeito combinado de proteção imediata e prolongada.

A adição da haloisita em 2% e 5% na primeira camada do sistema de pinturas alquídicas aplicados sobre corpos de prova de aço ABNT 1020 não modificou a aderência da tinta, apresentando a falha coesiva na tinta de tipo B.

Os resultados de espectroscopia de impedância eletroquímica utilizados para avaliar o efeito self-healing das tintas mostraram que sistemas contendo 2% e 5% da mistura das haloisitas tratadas apresentam aumento do módulo de impedância ao longo do tempo devido a liberação do inibidor em comparação com o sistema sem haloisita e com haloisita sem inibidor nas mesmas condições. O comportamento de proteção foi mais significativo para o sistema contendo 5% da mistura de haloisita.

Os resultados dos ensaios acelerados de corrosão em câmara de névoa salina mostraram proteção para os sistemas de pintura contendo 2 e 5% de haloisita carregada com inibidor de corrosão dodecilamina, em comparação ao metal sem haloisita e contendo haloisita sem inibidor de corrosão, mostrando a liberação deste.

6 SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

- Avaliar a cinética de liberação de outros inibidores de corrosão carregados nos nanotubos de haloisita.
- Avaliar o efeito de proteção para diferentes proporções de mistura das haloisitas tratadas a 75°C por 14h e 90°C por 10h.
- Utilizar outras técnicas de caracterização da haloisita como microscopia eletrônica de transmissão para quantificar o diâmetro do lumem e o aumento dele pelos tratamentos ácidos.
- Determinar a quantidades de poros e área específica de superfície da haloisita bruta e a tratada com ácido sulfúrico.

7 REFERÊNCIA BIBLIOGRÁFICAS

- ABDULLAYEV, E.; SHCHUKIN, D.; LVOV, Y. Halloysite Clay Nanotubes as a Reservoir for Corrosion Inhibitors and Template for Layer-by-Layer Encapsulation. **Polym. Mater. Sci. Eng.** 2008, 99, 331-332.
- ABDULLAYEV, E.; JOSHI, A.; WEI, W.; ZHAO, Y.; LVOV, Y. Enlargement of Halloysite Clay Nanotubes Lumen by Selective Etching of Aluminum Oxide. **ACS NANO**. Vol. 6. Nº 8. 7216-7226. 2012.
- ABDULLAYEV, E.; LVOV, Y. Halloysite Clay Nanotubes for Controlled Released of Protective Agents. **Journal of Nanoscience and Nanotechnology**. vol. 11. 10007-10026. 2011.
- AHMAD, Z. (2006). **Principles of Corrosion Engineering and Corrosion Control**. Elsevier Science & Technology Books.
- AOKI, I.V., DE MELO, H.G., Fundamentos da Técnica de Espectroscopia de Impedância Eletroquímica (EIE), **Metalúrgia & Materiais**, v. 66, 9. 201-206, 2009.
- BASTOS, A.A.C. Comportamento anticorrosivo de tintas de base aquosa aplicadas em substratos ferrosos. Tese de Doutorado da Faculdade de Ciencias da Universidade do Porto, Porto, 1999.
- BASTOS A. Estudo eletroquímico da corrosão de aço revestido com a liga $Al_{90}Si_{10}$. Departamento de Química e Bioquímica. Universidade do Porto. 2012.
- BASTOS, A.C.; DIA,S S.A.S.; DIAMANTINO, T.C.; FERREIRA, M. Uma introdução a técnica SVET. **Corros. Prot. Mater.** Vol 32. Nº 2. Lisboa. 2013.
- BASTOS, A.C.; SIMOES, A.M.; FERREIRA, M.G. Corrosion of Electrogalvanized Steel in 0,1M NaCl Studied by SVET. **Portugaliae Electrochimica Acta**. 21. 371-387. 2003.
- BHANOT, M.; JENNINGS, B.R.; Transient Light Scattering from Halloysite Suspensions. **J. Colloid Interface Sci.** 1976, 56, 92-99.
- BOBOS, I.; DUPLAY, J.; ROCHA, J.; GOMES, C. Kaolinite to halloysite-7Å transformation in the kaolin deposit of Sao Vicente de Pereira, Portugal. **Clays and Clay Minerals**, 2001, 49, 596-607.
- BRADFORD, F. (1993) **Corrosion Control**. New York: Van Nostrand Reinhold.
- CHENG, H.; LIU, Q.; YANG, J.; ZHANG, J.; FROST, R. Thermal analysis and infrared emission spectroscopic study of halloysite-potassium acetate intercalation compound. **Thermochimica Acta**, 2010, 511, 124-128.
- DARIVA, C.; GALIO, A. Corrosion inhibitors – Principles, Mechanisms and Applications. Developments in corrosion protection. **InTech**. p.365-379. 2014.

- DE SOUZA, P. **Tecnologia de Argilas**. Edgard Blucher, Ed da Universidade de São Paulo. Vol 1. Sao Paulo. 1975. 255-256.
- DUCE, C.; VECCHIO, S.; GHEZZI, L.; IERARDI, V.; TINE, M. Thermal behavior study of pristine and modified halloysite nanotubes. **J Thermal. Anal. Calorim.**, 2015, 121, 1011-1019.
- FALCON, J.M. Desenvolvimento de diferentes tipos de nanocontainers com inibidor Dodecilamina encapsulado para aditivação de primers com propriedades de autorreparação. Tese de Doutorado. Departamento de Engenharia Química. Escola Politécnica da Universidade de São Paulo. 2015.
- FALCON, J.M.; BATISTA F.F.; AOKI, I.V. Encapsulation of dodecylamine corrosion inhibitor on silica nanoparticles. **Electrochimical Acta**. v. 124, p. 109-118, 2014.
- FALCON, J.M.; OTUBO, L.M.; AOKI, I.V. Highly ordered mesoporous silica loaded with dodecylamine for smart anticorrosion coatings. **Surface & Coatings Technology**. 2015
- FALCON, J.M.; SAWCZEN, T; AOKI, I.V. Dodecylamine-Loaded Halloysite Nanocontainers for Active Anticorrosion Coatings. **Frontiers in Materials**. v. 2, 2015.
- GAAZ, T.; SULONG, A.; KADHUM, A.; NASSIR, M.; AL-AMIERY, A. Impact of Sulfuric Acid Treatment of Halloysite on Physico-Chemic Property Modification. **Materials**. vol. 9. 620. 2016.
- GENTIL, V. (2011). **Corrosão**. 6.ed. Rio de Janeiro: Livros Técnicos e Científicos Editora.
- GRIGORIEV, D.; SHCHUKINA, E.; SHCHUKIN, D. Nanocontainers for Self-Healing Coatings. **Advanced Materials Interfaces**. V.4, 1600318, 2017.
- HE, Y.; ZHANG, C.; WU, F.; XU, Z. Fabrication study of a new anticorrosion coating base on supramolecular nanocontainer. **Synthetic Metals**. v. 212, p. 186-194, 2016.
- LI, Y.; ZHANG, Y.; ZHANG, Y.; SUN, J.; WANG, Z. Thermal behavior analysis of halloysite-dimethylsulfoxide intercalation complex. **J Therm. Anal. Calorim.** 2017, 129, 985-990.
- LONG, Z.; ZHANG, J.; SHEN, Y.; ZHOU, C.; LIU, M. Polyethyleneimine grafted short halloysite nanotubes for gene delivery. **Mater. Sci. Eng. C. Mater. Biol. Appl.** 2017, 81, 224-235.
- LORATA Group. Technical Data Sheet. Halloysite JM1. 2014
- MARTIN, J.M. Adsorción física de gases y vapores por carbones. Univerisdade de Alicante. 1990.
- MEDEIROS, G.S.; PAULO, J.B.A.; VIEIRA, F.A.; JUCÁ, T.D.A. Caracterização granulométrica de partículas de caulim por difração laser. XXII ENTMME/ VII MSHMT. Ouro Preto. 2007.

MEHMEL, M. Über die Struktur von Halloysit und Metahalloysit. **Zeitschrift für Kristallographie**, 1935, 90, 35-43.

MELO, R.; MAIA, F. Avaliação do uso de circuitos equivalente na análise por impedância eletroquímica de revestimentos anticorrosivos. **Revista de Engenharia da Faculdade Salesiana**. n. 02, p. 2-9. 2015

PANDA, A.K.; MISHA, B.G.; MISHA, D.K.; SINGH, R.K. Effect of sulphuric acid treatment on the physico-chemical characteristics of kaolin clay. **Colloid Surf. A physicochem. Eng. Asp.** 2010, 363, 98-104.

PAPINI, C.; MENDES, R. Análise Granulométrica de Pós Metálicos por Difração de Laser Via Seca. Congresso Brasileiro de Engenharia e Ciência dos Materiais. Foz do Iguaçu, Brasil. 2006.

RYBINSKI, P.; JANOWSKA, G.; JOZWIAK, M.; PAJAK, A. Thermal properties and flammability of nanocomposites based on diene rubbers and naturally occurring and activated halloysite nanotubes. **J. Therm. Anal. Calorim.** 2012, 107, 1243-1249.

SHCHUKIN, D.; MOHWALD, H. Surface-Engineered Nanocontainers for Entrapment of Corrosion Inhibitors. **Advanced Functional Materials**. v. 17, p. 1451-1458, 2007.

SHCHUKINA E.; SHCHUKIN D.; GRIGORIEV D. Effect of inhibitor-loaded halloysite and mesoporous silica nanocontainers on corrosion protection of powder coatings. **Progress in Organic Coatings**, 102, p. 60-65, 2017.

VASUTOVA, V.; BEZDICKA, P.; LANG, K.; HADIL, D. Mineralogy of halloysite and their interaction with porphyrine. **Ceramics-Silikaty**, 2013, 57, 243-250.

WANG, A.; KANG, F.; HUANG, Z.; GUO, Z. Preparation of porous carbons from halloysite-sucrose mixture. **Clays and Clay Minerals**, 2006, 54, 485-490.

WOLYNEC, S. **Técnicas Electroquímicas em corrosão**, Editorial da Universidade de São Paulo, São Paulo, Brasil, 2003.

WORASITH, N.; GOODMAN, B.; NEAMPAN, J.; JEYACHOKE, N.; THIRAVETYAN, P. Characterization of modified kaolin from the Ranong deposit Thailand by XRD, XRF, SEM, FTIR and EPR techniques. **Clay Minerals**, 2011, 46, 539-559.

YUAN, P.; TAN, D.; ANNABI-BERGAYA, F. Properties and applications of halloysite nanotubes: recent research advances and future prospects. **Applied Clay Science**. v.112-113, p. 75-93, 2015.

ZATTA L.; FERREIRA, J.; WYPYCH, F. Raw halloysite as reusable heterogeneous catalyst for esterification of lauric acid. **Applied Clay Science**, 2011, 51, 165-169.

ZHANG, S.; LI, L.; KUMAR, A. Materials Characterization Techniques. **CRC Press**. p. 125-131, 177-190, 286-287. 2009.

ZHANG, A.; PAN, L.; ZHANG, H.; LIU, S.; YE, Y.; XIA, M.; CHEN, X. Effects of acid treatment on the physic-chemical and pore characteristics of halloysite. **Colloids and Surfaces: A Physicochem. Eng. Aspects**. 396. 182-188. 2012.