



**José Alberto Almeida
Ribeiro**

**MODIFICAÇÃO DE BENTONITES PARA
REVESTIMENTOS FUNCIONAIS**



**José Alberto Almeida
Ribeiro**

**MODIFICAÇÃO DE BENTONITES PARA
REVESTIMENTOS FUNCIONAIS**

Tese apresentada à Universidade de Aveiro para cumprimento dos requisitos necessários à obtenção do grau de Mestre em Engenharia de Materiais, realizada sob a orientação científica do Doutor João André da Costa Tedim, Investigador Auxiliar do Departamento de Engenharia de Materiais e Cerâmica – CICECO da Universidade de Aveiro

Dedico este trabalho aos meus pais, por serem um dos pilares mais sólidos na minha construção, como ser humano.

o júri

presidente

Prof. Doutora Maria Elisabete Jorge Vieira da Costa
Professora Auxiliar da Universidade de Aveiro

Doutora Svetlana Valerievna Lamaka
Investigadora Auxiliar do Instituto Superior Técnico de Lisboa (arguente principal)

Doutor João André da Costa Tedim
Equiparado a Investigador Auxiliar da Universidade de Aveiro (orientador)

Agradecimentos

Agradeço, em primeiro lugar, ao orientador Dr. João Tedim pelo apoio imensurável que prestou em todos os momentos, na realização deste trabalho. Aos técnicos e engenheiros do DEMaC, destacando a Ana, a Célia e a Maria João.

A todos os colegas de laboratório que, de uma forma, ou de outra, sempre me auxiliaram da melhor maneira. Falo do conhecimento transmitido, bem como na ajuda para a realização das tarefas práticas. Evidencio, deste modo, o Frederico Maia, o Jorge Carneiro, a Alena Kuznetsova, o Kiryl Yasakau e, em especial, a Ana Caetano.

Agradeço à Smallmatek Lda. pela oportunidade de poder trabalhar no grupo, onde me senti bem acolhido e onde se respirava um grande espírito de entreatajuda.

Agradeço aos amigos que mais próximo estiveram nesta caminhada, principalmente ao Filipe Franco e ao Ricardo Laranjeira, e às companheiras Alexandra Cação e Joana Marques, bem como a todos os outros que sempre estão e têm vindo a estar presentes na minha vida.

Por fim, um obrigado especial aos pais e irmã.

palavras-chave

Bentonites, nanocontentores, inibidores de corrosão, proteção ativa, antocianinas, permutadores catiónicos, auto-reparação, revestimentos sol-gel.

resumo

O desenvolvimento de micro/nanocontentores para armazenar uma determinada espécie ativa e libertá-la de forma controlada tem sido utilizado para obter novos revestimentos protetores contra a corrosão de substratos metálicos.

O principal objetivo deste trabalho consistiu na intercalação de inibidores de corrosão e moléculas indicadores de pH (antocianinas) em bentonites, para posterior incorporação em revestimentos híbridos sol-gel, de forma a conferir proteção ativa e agir também como sensor aos referidos revestimentos, quando aplicados a substratos metálicos.

Como inibidores de corrosão usou-se o Ce^{3+} , Zn^{2+} e Ca^{2+} , que se intercalou nas bentonites a partir de sais solúveis destes catiões, enquanto que no caso dos sensores de pH, procedeu-se à extração de antocianinas a partir de mirtilos, tendo-se testado a sua intercalação nas bentonites, na sua forma protonada (condições ácidas). Os materiais obtidos foram caracterizados por DRX, FTIR, TGA, SEM, DLS e potencial zeta.

Em relação aos sensores de pH, verificou-se que os extractos obtidos continham antocianinas mas que a sua intercalação nas bentonites não foi bem sucedida. No entanto, a mudança de cor em solução em função do pH foi observada e correlacionada com dados obtidos por espectrofotometria de UV-Vis. No caso dos inibidores de corrosão, o desempenho das bentonites modificadas envolveu duas partes distintas: estudo de libertação por HPLC e desempenho anti-corrosão avaliado por técnicas electroquímicas (EIS). Os estudos de libertação demonstraram uma libertação controlada de catiões metálicos intercalados. Nos estudos de EIS a presença de bentonites, diretamente dispersas no eletrólito ou incorporadas no revestimento, apresentam efeitos positivos na proteção dos substratos metálicos estudados (liga de alumínio 2024-T3 e cobre).

keywords

Bentonites, nanocontainers, corrosion inhibitors, active protection, anthocyanins, cation exchangers, self-healing, sol-gel coatings.

abstract

The development of micro/nanocontainers for storage and controlled release of active species has been recently used to obtain novel protective coatings against corrosion of metallic substrates.

The main objective of this work consisted of intercalation of corrosion inhibitors and pH indicator molecules (anthocyanins) into bentonites, for subsequent incorporation in hybrid sol-gel coatings, in order to confer active corrosion protection and sensing action.

Ce^{3+} , Zn^{2+} and Ca^{2+} were used as corrosion inhibitors, intercalated in bentonites from soluble salts, while for pH sensors, anthocyanins were extracted from blueberries and intercalated in their protonated form. The resulting materials were then characterized by XRD, FTIR, TGA, SEM, DLS and zeta potential.

The extracts obtained from blueberries contained anthocyanins but their intercalation into bentonites was not successful. However, the color changes obtained in solution as a function of pH was correlated to data obtained from UV-Vis spectrophotometry. In the case of corrosion inhibitors the performance of modified bentonites was evaluated into two parts: release studies by HPLC and anti-corrosion efficiency evaluated by electrochemical techniques (EIS). The release studies showed that the release of cations from bentonites is controlled and EIS studies performed in the presence of bentonites, dispersed in the electrolyte or incorporated in the coating, provided positive effect in the protection of metallic substrates aluminum alloy 2024-T3 and copper.

ÍNDICE

ÍNDICE DE FIGURAS	IV
ÍNDICE DE TABELAS	VIII
ABREVIATURAS	IX
1. Introdução	1
1.1 Objetivos	1
1.2 Estrutura da Tese	1
2. Estado da Arte.....	5
2.1 Contexto	5
2.2 Corrosão	5
2.3 Proteção de Metais	7
2.3.1 Revestimentos de Conversão	8
2.3.2 Revestimentos de Sol-Gel.....	10
2.3.3 Revestimentos com Inibidores de Corrosão.....	13
2.4 Micro/Nanocontentores	15
2.4.1 Relevância da sua Utilização em Diferentes Áreas	15
2.4.2 Princípios de Funcionamento.....	16
2.4.3 Exploração de Permutadores Catiônicos como Reservatórios de Espécies Ativas ..	
.....	16
2.4.4 Inibidores de Corrosão em Revestimentos Sol-Gel.....	18
2.4.5 Mecanismos de Atuação Contra a Corrosão	19
2.5 Materiais.....	21
2.5.1 Smectites (montmorilonite, bentonite).....	21
2.5.2 Espécies Ativas	22
3. Técnicas e Metodologias	27
4. Procedimentos Experimentais	35
4.1 Reagentes.....	35

4.2	Antocianinas.....	35
4.2.1	Extração de Antocianinas.....	35
4.2.2	Antocianinas em Solução.....	37
4.3	Identificação das Bentonites.....	37
4.3.1	Intercalação de Inibidores de Corrosão.....	38
4.3.2	Intercalação de Antocianinas.....	38
4.4	Preparação de Revestimentos Sol-Gel.....	40
4.4.1	Tratamento de Placas Metálicas.....	40
4.4.2	Síntese do Sol-Gel.....	41
4.4.3	Aplicação do Revestimento Sol-Gel.....	42
4.5	Caracterização dos Materiais.....	43
4.6	Desempenho dos Materiais.....	45
4.6.1	Estudos de Libertação de Espécies.....	45
4.6.2	Testes de EIS.....	46
5.	Resultados e Discussão.....	51
5.1	Caracterização dos Materiais.....	51
5.1.1	DRX.....	51
5.1.2	FTIR.....	55
5.1.3	TGA.....	57
5.1.4	SEM.....	59
5.1.5	DLS e Potencial Zeta.....	61
5.2	Desempenho dos Materiais.....	63
5.2.1	Estudos de Libertação de Espécies.....	63
5.2.2	Antocianinas em Solução.....	65
5.2.3	EIS.....	66
5.2.3.1	Liga de Alumínio 2024-T3 – Estudos em Solução.....	67
5.2.3.2	Liga de Alumínio 2024-T3 – Estudos em Revestimentos.....	72

5.2.3.3 Cobre – Estudos em Solução.....	75
5.2.3.4 Cobre – Estudos em Revestimentos.....	80
6. Conclusões e Trabalho Futuro.....	87
Referências Bibliográficas.....	93

ÍNDICE DE FIGURAS

Figura 2.1 – Aspeto típico de estruturas metálicas atacadas pela corrosão (a, b); queda da ponte “Silver Bridge” no estado da Virgínia Ocidental (EUA) em 1967, causada pelo prolongamento da combinação de tensões de tração e ambiente corrosivo sobre uma zona crítica da estrutura (fissura) (c) [2-4].	5
Figura 2.2 – Micrografia eletrónica de transmissão de CCC (“chromate conversion coating”) aplicado sobre a superfície da liga de alumínio AA7075-T6 [8].	9
Figura 2.3 – Materiais de alumínio obtidos após o tratamento de anodização [5].	10
Figura 2.4 – Representação da compatibilidade de revestimento multi-camada com camada intermédia de sol-gel [9].	11
Figura 2.5 – Diferentes formas de interação das fases orgânicas e inorgânicas nos revestimentos híbridos sol-gel. Sem ligações covalentes (a). Com ligações inorgânicas (b). Com ligações orgânicas e inorgânicas (c). Rede entre as fases através de ligações orgânicas entre nanopartículas (d) [11].	12
Figura 2.6 – Esquema relativo à ocorrência de corrosão num substrato metálico revestido.	13
Figura 2.7 – Representação da atuação de materiais de auto-reparação extrínseca, na ocorrência de uma fissura que despoletou o início da corrosão no metal [15].	14
Figura 2.8 – Representação dos nanocontentores incorporados num revestimento de uma placa metálica (a). Início de corrosão provocado por fatores externos (b). Libertação controlada das espécies contidas nos contentores, pela destruição dos mesmos (devido a impactos mecânicos), ou por estímulos químicos (pH, presença de iões e moléculas de água) (c) [16].	15
Figura 2.9 – Esquema relativo ao mecanismo de atuação dos LDHs na proteção contra a corrosão [13].	17
Figura 2.10 – Esquema da formação de empolamentos, causados pela presença de espécies solúveis em água na interface revestimento/metal que, pelo fenómeno de osmose, leva à acumulação de uma quantidade excessiva de água nessa zona [21].	18
Figura 2.11 – Esquema da incorporação de inibidores de corrosão no revestimento: (a) sem haver ligações químicas entre o inibidor e a matriz; (b) ligando-se quimicamente com grupos funcionais orgânicos ou inorgânicos; (c) por meio de ligações químicas com grupos funcionais da matriz sol-gel [7].	18

Figura 2.12 – Esquema representativo da atuação dos permutadores catiónicos contra a corrosão [17].	20
Figura 2.13 – Estrutura da montmorilonite [22].	21
Figura 2.14 – Distância entre as camadas planares pode variar consoante as quantidades de água presentes [17].	22
Figura 2.15 – Fotografias de frutos, folhas e pétalas, onde as antocianinas estão presentes [25-27].	23
Figura 2.16 – Estrutura química generalizada das antocianinas, onde R e R' correspondem a diferentes substituintes [24].	23
Figura 2.17 – Estruturas moleculares das antocianinas numa solução aquosa, a diferentes níveis de pH (imagem adaptada) [28]. Catião flavílium (A); Base quinoidal (B). São 4 as principais, surgindo outras duas segundo fenómenos de hidratação.	24
Figura 3.1 – Intensidade de radiação incidente (I_0) reduzida à intensidade de radiação transmitida (I) após passagem por uma solução.	31
Figura 4.1 – Etapa de filtração.	36
Figura 4.2 – Acidificação das antocianinas, ganhando a cor característica a pH baixos.	39
Figura 4.3 – Intercalação de antocianinas em bentonite à temperatura ambiente (a), e em refluxo (b).	39
Figura 4.4 – Esquema ilustrativo do revestimento das placas, pelo método “dip coating” (adaptada) [39].	42
Figura 4.5 – Cuvete para medição do potencial zeta (a) e medição do tamanho das partículas (b) [40,41].	44
Figura 4.6 - Tubo colado sobre um substrato metálico.	46
Figura 4.7 – Sistema montado para teste de EIS. Eletrólito (a), eléctrodo de trabalho (b), eléctrodo de referência (c), contra-eléctrodo (d).	47
Figura 5.1 – Espectros de DRX relativos às bentonites Bet A, Bet B, Bet C.	51
Figura 5.2 – Espectro de DRX com as principais reflexões da montmorilonite indicadas para Bet A e Bet A Ca.	52
Figura 5.3 – Espectro de DRX a baixos ângulos da bentonite Aldrich (Bet A) intercalada com diferentes inibidores.	53

Figura 5.4 – Espectro de DRX para a Bet A antes e após a reação com extractos de antocianinas à temperatura ambiente (Bet Ant RT) e em refluxo (Bet Ant Refluxo).	54
Figura 5.5 – Espectro de FTIR de Bet A antes e após intercalação de inibidores de corrosão.	55
Figura 5.6 – Espectro de FTIR de Antocianinas.....	56
Figura 5.7 – Espectro de FTIR de Bet A e Bet A com intercalação de antocianinas (em refluxo e à temperatura ambiente).	57
Figura 5.8 – Termograma de TGA e DrTGA da BetA.	58
Figura 5.9 – Termograma de TGA e DrTGA da Bet Ant Refluxo.	58
Figura 5.10 – Imagens de SEM das bentonites A, B e C a diferentes ampliações.	60
Figura 5.11 – Micrografias por SEM das bentonites intercaladas com zinco à mesma ampliação.	60
Figura 5.12 – Distribuição do tamanho das partículas em volume (a) e gráfico cumulativo correspondente em percentagem (b).	61
Figura 5.13 – Concentração de cálcio ao longo do tempo em diferentes concentrações molares de NaCl na Bet A Ca.	64
Figura 5.14 – Concentração de cálcio ao longo do tempo em concentrações molares de 0.05 em AlCl ₃ e NaCl na Bet A Ca.....	65
Figura 5.15 – Espectro de UV-Vis e imagens correspondentes obtidas para os extractos de antocianinas a diferentes valores de pH.....	65
Figura 5.16 – Diagramas de Bode de placas de AA2024-T3 imersas em 0.05M NaCl a diferentes tempos: 1 hora (1h), 1 dia (1d) e 1 semana (1w).	68
Figura 5.17 – Diagramas de Bode de placas de AA2024-T3 com bentonites não modificadas, imersas em 0.05M NaCl, após 1 dia.	70
Figura 5.18 – Diagramas de Bode de placas de AA2024-T3 com bentonites modificadas, imersas em 0.05M NaCl, após 1 dia.	71
Figura 5.19 – Diagramas de Bode de placas de AA2024-T3 com o controlo e bentonites não modificadas, em revestimento sol-gel, imersas em 0.5M NaCl, após 1 dia.	73
Figura 5.20 – Diagramas de Bode de placas de AA2024-T3 com o controlo e bentonites modificadas, em revestimento sol-gel, imersas em 0.5M NaCl, após 1 dia.	74

Figura 5.21 – Diagramas de Bode de placas de cobre imersas em H ₂ SO ₄ (pH=3), a diferentes tempos: 1 hora (1h), 1 dia (1d) e 1 semana (1w).	75
Figura 5.22 – Diagramas de Bode de placas de cobre com bentonites não modificadas, imersas em H ₂ SO ₄ (pH=3), após 1 dia.....	77
Figura 5.23 – Diagramas de Bode de placas de cobre com bentonites modificadas, após 1 hora de imersão em H ₂ SO ₄ (pH=3).....	78
Figura 5.24 – Diagramas de Bode de placas de cobre com bentonites modificadas, após 1 dia de imersão em H ₂ SO ₄ (pH=3).....	79
Figura 5.25 – Diagramas de Bode de placas de cobre com o controlo e bentonites não modificadas, em revestimento sol-gel, após 1 dia de imersão em H ₂ SO ₄ (pH=3).	80
Figura 5.26 – Diagramas de Bode de placas de cobre com o controlo e bentonites modificadas, em revestimento sol-gel, após 1 dia de imersão em H ₂ SO ₄ (pH=3).	82
Figura 5.27 – Diagramas de Bode de placas de cobre com o controlo e bentonites modificadas, em revestimento sol-gel, após 1 semana de imersão em H ₂ SO ₄ (pH=3).	83

ÍNDICE DE TABELAS

Tabela I – Radicais que podem ser incorporados na estrutura química das antocianinas [24].	24
Tabela II – Bentonites e respetivas abreviaturas.	40
Tabela III – Estudos de libertação em bentonites.....	45
Tabela IV – Determinação da altura da galeria na Bet A após substituição de catiões e comparação com o diâmetro dos catiões obtido dos raios iónicos revistos por Shannon [44].	54
Tabela V – Distribuição de tamanho de partículas (em volume) e potencial zeta.....	63
Tabela VI – Fotografias relativas às placas de alumínio em contacto com o eletrólito nos tempos correspondentes à análise de EIS.	69
Tabela VII – Fotografias relativas às placas de cobre em contacto com o eletrólito nos tempos correspondentes à análise de EIS.	76

ABREVIATURAS

LDHs	Hidróxidos Duplos Lamelares
DRX	Difração de Raios-X
FTIR	Espectroscopia de Infravermelho por Transformada de Fourier
TGA	Análise Termogravimétrica
SEM	Microscopia Eletrônica de Varrimento
DLS	Dispersão Dinâmica de Luz
HPLC	Cromatografia Líquida de Alta Eficiência
EIS	Espectroscopia de Impedância Eletroquímica
Uv-Vis	Espectrofotometria de Ultravioleta-Visível
Bet A	Bentonite Aldrich
Bet B	Bentonite ABCR
Bet C	Bentonite Industrial
Ant	Antocianinas
Bet A Ca	Bentonite Aldrich intercalada com Cálcio
Bet A Ce	Bentonite Aldrich intercalada com Cério
Bet A Zn	Bentonite Aldrich intercalada com Zinco
Bet C Zn	Bentonite Industrial intercalada com Zinco
Bet A Ant	Bentonite Aldrich com Antocianinas
TPOZ	Propóxido de Zircônio (IV)
GPTMS	3-glicidoxipropiltrimetoxissilano

CAPÍTULO 1

Introdução

1. Introdução

1.1 Objetivos

O principal objetivo deste trabalho consiste no desenvolvimento e otimização de argilas catiónicas como pigmentos anti-corrosão e como sensores de pH, para incorporação em revestimentos protetores.

Estes materiais foram usados para proporcionar dois tipos de funcionalidades complementares aos revestimentos anti-corrosão: a protecção ativa, utilizando argilas intercaladas com catiões com propriedades inibidoras, e detecção da corrosão por variação de pH, uma vez que à ocorrência de reacções de oxidação-redução na superfície do metal estão associadas variações locais de pH. Assim, quanto mais cedo se detetar a ocorrência de corrosão mais cedo se poderá introduzir medidas adicionais de protecção.

1.2 Estrutura da Tese

A Tese está dividida em 6 Capítulos. O Estado da Arte é desenvolvido no Capítulo 2, onde incluí princípios teóricos com foco à corrosão e métodos de protecção contra a mesma, por forma a introduzir o tema, com base no que tem vindo a ser estudado sobre o assunto. No Capítulo 3 são abordadas algumas técnicas e metodologias adotadas na realização do trabalho. No que toca à parte experimental (Capítulo 4), são detalhados os passos mais importantes do trabalho, bem como materiais e equipamentos utilizados. O Capítulo 5 é dedicado à discussão de resultados que afere a sua caracterização e desempenho. Por último, no Capítulo 6, são expostas as conclusões principais a que se chegou e colocadas algumas propostas para trabalho futuro.

CAPÍTULO 2

Estado da Arte

2. Estado da Arte

2.1 Contexto

Um dos desafios mais relevantes que se coloca aos engenheiros de materiais é a prevenção da degradação de estruturas. Em particular, a corrosão de metais é um fenómeno com elevado impacto económico, com os custos diretos associados com reparação ou substituição de estruturas metálicas a poderem atingir 4% do PIB nos países mais industrializados.

Os metais e correspondentes ligas estão presentes virtualmente em todas as estruturas que nos rodeiam, desde veículos de transporte a edifícios e pontes, pelo que a ausência de controlo e aplicação de medidas eficazes capazes de protegerem as referidas estruturas, pode ter sérias consequências, inclusive ao nível da segurança humana (**Figura 2.1**) [1].

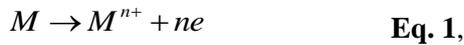


Figura 2.1 – Aspeto típico de estruturas metálicas atacadas pela corrosão (a, b); queda da ponte “Silver Bridge” no estado da Virgínia Ocidental (EUA) em 1967, causada pelo prolongamento da combinação de tensões de tração e ambiente corrosivo sobre uma zona crítica da estrutura (fissura) (c) [2-4].

2.2 Corrosão

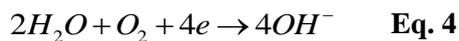
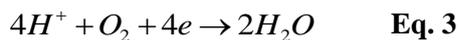
A corrosão é, por definição, o conjunto de reações (eletro)químicas estabelecidas entre um metal e o meio circundante, que leva à destruição do primeiro. É um fenómeno complexo, que pode ocorrer em condições muito diferentes de pH, O_2 , entre outras.

A corrosão caracteriza-se pela presença de água em contacto com o metal, conferindo assim um sistema eletroquímico com circulação de eletrões à superfície metálica, pela ocorrência de reações de oxidação-redução em diferentes locais da superfície. Ao ânodo estão associadas reações de oxidação, nomeadamente a dissolução do metal (**Eq. 1**):



Onde M corresponde ao metal, M^{n+} é a representação do metal oxidado, sendo $n+$ o seu estado de oxidação e ne o número de eletrões resultantes em conformidade com o estado de oxidação do metal.

Já no cátodo, espécies provenientes do meio corrosivo são reduzidas, destacando-se as seguintes reações:



A reação à qual a **Eq. 2** está associada, pode ocorrer em meios neutros ou ácidos com baixas concentrações de O_2 . Por sua vez, a reação associada à **Eq. 3** ocorre preferencialmente em meios ácidos com concentração elevada de O_2 . Também para concentrações elevadas de O_2 , mas em meio neutro ou básico, pode ocorrer a reação descrita pela **Eq. 4**. Com tudo isto, é de notar que na área catódica ocorre um aumento de pH enquanto que na área anódica, dependendo do metal, pode haver uma diminuição do pH (ex.: alumínio). A presença de outros iões no eletrólito precedem e muitas vezes potenciam a ocorrência das reações acima descritas como é o caso do ião Cl^- , que ataca os filmes protetores que cobrem os substratos metálicos, formados em contacto com a atmosfera (óxidos) [5, 6].

Existem diferentes fatores que determinam o grau de degradação causado pela corrosão: a incorreta seleção de materiais, o design das estruturas, e a respetiva adequação ao meio circundante. A título de exemplo, a corrosão pode ser acelerada pelo aumento de temperatura em ambientes oxidantes e na presença de espécies agressivas, tais como iões Cl^- e SO_4^{2-} , bem como para valores extremos de pH [6].

2.3 Proteção de Metais

Tal como anteriormente mencionado, a corrosão resulta na deterioração dos metais. Com alteração do meio corrosivo, que nem sempre é fácil ou possível de o fazer, poderá reduzir-se a velocidade de corrosão. Porém, este procedimento não é suficiente, sendo em muitos casos impraticável para se tentar prolongar a vida útil do material, principalmente em áreas onde estes terão de traduzir a máxima fiabilidade e desempenho.

Entre as várias formas de combater a corrosão nos metais, a aplicação de revestimentos é a mais comum. Os revestimentos podem ser classificados genericamente como inorgânicos e orgânicos. Dentro dos revestimentos inorgânicos destacam-se os revestimentos de conversão, onde se inserem com maior relevo os de cromato, fosfato e anodização. Os revestimentos orgânicos (tradicionalmente designados como tintas) são bastante comuns em várias aplicações e podem ser classificados de acordo com a sua composição química (epoxídicas, alquídicas), fornecendo assim um efeito protetor (barreira) e ao mesmo tempo proporcionar funcionalidades adicionais, incluindo a de natureza estética [5, 7]. Os revestimentos híbridos de sol-gel são sistemas que, por definição, apresentam não só propriedades e características de revestimentos inorgânicos mas também de revestimentos orgânicos.

Na prática, e para aplicações em que um elevado desempenho é pretendido, usam-se multicamadas de revestimentos orgânicos e inorgânicos [7, 9] na seguinte organização: filme de conversão para promover adesão entre o metal e revestimentos subsequentes (orgânicos), primário (revestimento orgânico com aditivos anti-corrosão) e acabamento (que confere barreira adicional e propriedades estéticas como a cor e brilho).

Os revestimentos têm como finalidade limitar o contacto do metal com o meio circundante, potencialmente corrosivo. O efeito barreira é o principal mecanismo de proteção associado com um revestimento. No entanto, revestimentos podem ser utilizados em conjugação com outras metodologias, tais como a polarização anódica e catódica. A proteção catódica consiste na aplicação de uma diferença de potencial (negativo), fornecendo corrente elétrica (ou eletrões livres) à superfície metálica contrariando a reação de oxidação e dissolução do metal. Quanto à proteção anódica, é aplicada uma diferença de potencial positiva sobre o metal e mantém-se o seu potencial na designada região passiva, onde o óxido

do referido metal é estável e funciona como um filme protetor. Este método apenas pode ser aplicável em metais que são capazes de formar filmes passivos [5].

Características como a natureza química dos revestimentos, propriedades adesivas entre o próprio revestimento e a superfície do metal, espessura e permeabilidade à passagem de eletrólito do filme protetor, têm um papel importante no desempenho destes materiais [5].

2.3.1 Revestimentos de Conversão

Os revestimentos de conversão são revestimentos formados a partir de uma reação química (ou eletroquímica) à superfície do metal, em que parte deste é convertido e incorporado no próprio revestimento. Podem melhorar a proteção contra a corrosão e adesão de camadas subsequentes, aumentar a dureza da superfície, proporcionar cor ao metal e funcionar também como promotores de adesão entre o substrato e subsequentes camadas de revestimentos orgânicos [5].

No caso dos cromatos, o metal forma um filme que o passiva (**Figura 2.2**). Este tipo de revestimento pode ser aplicado a substratos de alumínio, zinco, cádmio e magnésio. No alumínio, o pré-tratamento com cromato é um excelente procedimento para uma posterior pintura ou aplicação de adesivos, uma vez que melhora significativamente a capacidade do produto formar uma ligação com o substrato. É frequentemente usado em equipamentos elétricos e eletrônicos, pois proporciona maior resistência à corrosão, permanecendo eletricamente condutor. No caso do alumínio ficar exposto por ocorrência de algum tipo de defeitos, na presença de água os cromatos são lixiviados e precipitam no local da falha, conferindo assim efeito de auto-reparação. No entanto, restrições impostas pela legislação ambiental devido ao grau de toxicidade dos compostos de crômio (VI) têm levado ao abandono deste tipo de pré-tratamento. Apesar disso, a indústria aeronáutica ainda utiliza como espécies anti-corrosivas os cromatos, uma vez que as alternativas existentes não são ainda viáveis ao nível do desempenho requerido neste ramo da indústria [7].

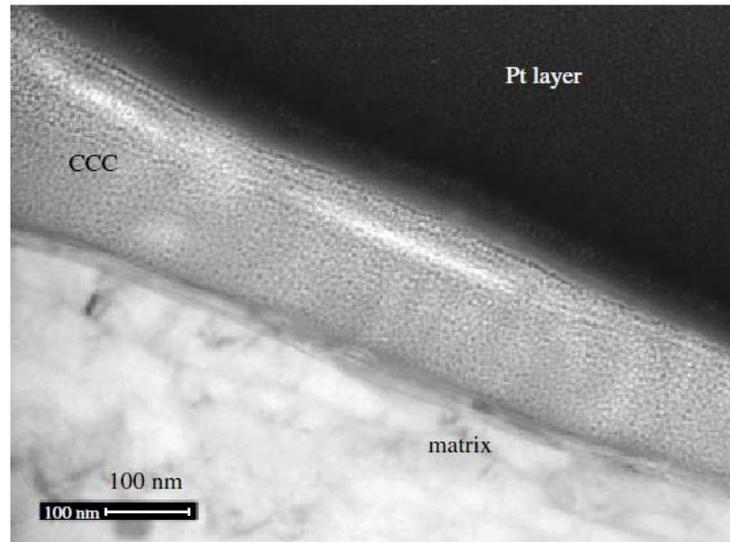


Figura 2.2 – Micrografia eletrônica de transmissão de CCC (“chromate conversion coating”) aplicado sobre a superfície da liga de alumínio AA7075-T6 [8].

Os revestimentos de conversão de fosfato são utilizados majoritariamente em aço carbono, aço de baixa liga e ferro fundido, concedendo resistência à corrosão, lubrificação e também servindo como base para revestimentos posteriores. Parte-se de uma solução diluída de ácido fosfórico, podendo conter outros componentes como cátions metálicos divalentes (Zn^{2+} , Fe^{2+} , Mn^{2+}) e um acelerador do processo (nitrato, nitreto ou peróxido). É aplicado ao metal a proteger, por meio de pulverização ou imersão, reagindo quimicamente com a superfície do substrato de modo a formar uma camada insolúvel de fosfatos cristalinos. Embora não tenha o poder de inibição comparado com os cromatos, devido à baixa solubilidade dos fosfatos, proporciona boa adesão e proteção por barreira ao metal [5, 7].

A anodização é um processo de passivação onde se pretende aumentar a espessura da camada de óxido natural na superfície da peça metálica. A estrutura e propriedades da camada de óxido metálico formado irão depender da natureza do eletrólito, da reação produzida e dos parâmetros de operação. No caso do alumínio, normalmente é usado ácido sulfúrico no processo de anodização e forma-se alumina (Al_2O_3) que possui elevada dureza, é relativamente inerte, é isolante elétrico, sendo ainda capaz de absorver corantes (**Figura 2.3**) [5, 7].



Figura 2.3 – Materiais de alumínio obtidos após o tratamento de anodização [5].

2.3.2 Revestimentos de Sol-Gel

Os revestimentos derivados de sol-gel têm sido usados em vários metais como aço inoxidável, ferro, cobre, alumínio, níquel, entre outros, para diferentes aplicações onde se pretende que o material seja repelente à água, isolante elétrico, resistente mecanicamente, resistente à oxidação e à corrosão e boas propriedades adesivas. Esta última característica relaciona-se não apenas à adesão ao metal mas também a revestimentos orgânicos (**Figura 2.4**). Porém, é possível usar-se os revestimentos sol-gel apenas como camada única, conforme a aplicação final pretendida. Existem diferentes formas de preparar revestimentos sol-gel. Os processos utilizados podem ser classificados em hidrolíticos ou não hidrolíticos em meios orgânicos ou aquosos, que permitem a formação de uma camada fina de óxido a uma temperatura próxima da temperatura ambiente. Com isto, o sol-gel, apresenta um excelente potencial para o uso na preparação de revestimentos protetores inorgânicos ou organicamente modificados. É um dos candidatos à substituição de pré-tratamentos de cromatos [7, 9].

A camada fina que se obtém ($\sim 2\mu\text{m}$ de espessura), tem principalmente como princípios básicos de síntese, reações de hidrólise e condensação de alcóxidos de metal ($\text{M}(\text{OR})_n$), cuja estrutura irá variar conforme a velocidade das reações das nanopartículas (sol) que atuam como precursores à formação de uma rede integrada (gel) e, também, de passos posteriores de cura e processamento. Os precursores tipicamente usados na preparação destes revestimentos são o siloxanos. No processo de cura, os revestimentos inorgânicos de sol-gel sofrem fissuras devido a discrepâncias de contração e expansão térmica entre o metal

e a camada inorgânica. Na prática, é possível limitar a ocorrência desses defeitos ou fissuras através do controlo da espessura do revestimento. No entanto, a capacidade de adesão dos revestimentos inorgânicos de sol-gel com o metal é boa, uma vez que há a formação de fortes ligações de Van der Waals entre as moléculas hidrolisadas de silano que se podem transformar em ligações covalentes M-O-Si durante a fase de cura do filme [7, 9, 10].

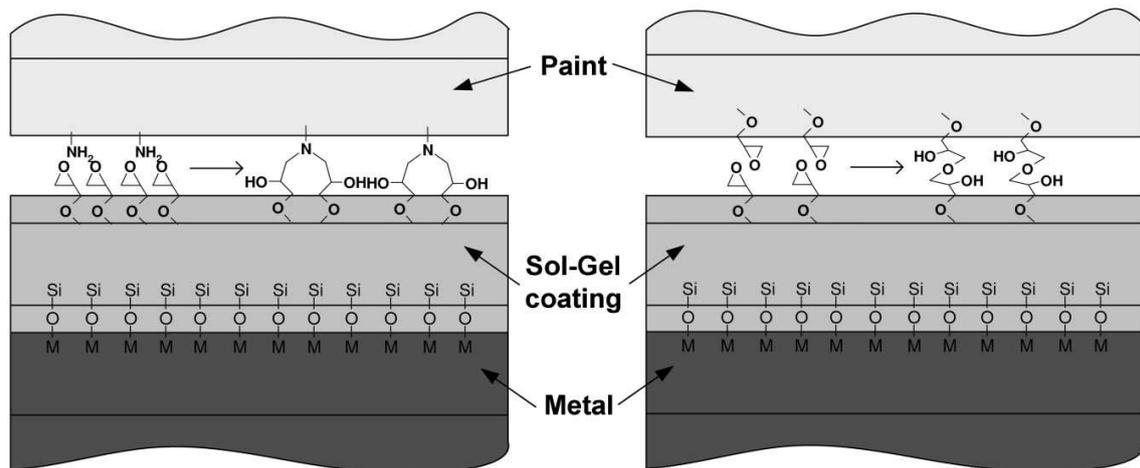


Figura 2.4 – Representação da compatibilidade de revestimento multi-camada com camada intermédia de sol-gel [9].

Dentro dos revestimentos sol-gel existe uma sub-categoria, denominada de revestimentos híbridos de sol-gel, que contêm componentes orgânicas e inorgânicas, combinando assim as propriedades de ambas. A componente inorgânica confere ganhos em termos de propriedades mecânicas, como a resistência à formação de fissuras, durabilidade e melhoria na adesão com o metal. Por outro lado, a parte orgânica aumenta a densidade, flexibilidade e compatibilidade com outros revestimentos orgânicos (primários). A proporção das quantidades orgânicas e inorgânicas poderão ser alteradas, com o objetivo de se otimizar as características pretendidas [7].

Os revestimentos híbridos de sol-gel podem ser divididos em duas classes. A primeira caracteriza-se pelo facto de não haver ligações covalentes entre as fases (orgânica e inorgânica) (**Figura 2.5** (a)). Porém, a ausência de tais ligações não garante um adequado efeito barreira contra a corrosão, devido à porosidade e perda de ligações químicas. Na segunda classe, existem ligações químicas entre as componentes orgânicas e inorgânicas que, por sua vez, estão subdivididas em três grupos. No primeiro, um grupo não funcional é retido na matriz híbrida, e ocorrem ligações Si-O (**Figura 2.5** (b)). No segundo, a condensação de

alcóxidos também ocorre, formando-se ligações inorgânicas e, pela reação de polimerização de grupos funcionais presentes em precursores orgânicos, formam-se ligações orgânicas (**Figura 2.5 (c)**). No último grupo, forma-se uma rede entre as fases orgânicas e inorgânicas por ação de nanopartículas inorgânicas que, por conseguinte, são ligados através de ligações orgânicas (**Figura 2.5 (d)**) [7].

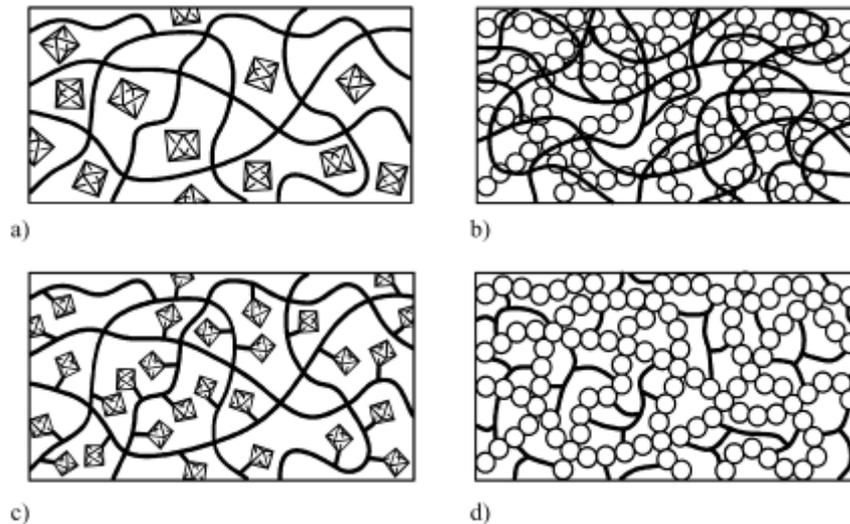


Figura 2.5 – Diferentes formas de interação das fases orgânicas e inorgânicas nos revestimentos híbridos sol-gel. Sem ligações covalentes (a). Com ligações inorgânicas (b). Com ligações orgânicas e inorgânicas (c). Rede entre as fases através de ligações orgânicas entre nanopartículas (d) [11].

Com a alteração de grupos funcionais, bem como as suas quantidades relativas, é possível fazer ajustes para melhorar a compatibilidade com revestimentos orgânicos e alterar a hidrofobicidade dos revestimentos [7].

Os revestimentos híbridos de sol-gel têm ainda a particularidade de poder incorporar nanopartículas, sem que haja destruição significativa das propriedades do revestimento, podendo contribuir para melhoramento da proteção contra a corrosão, bem como das suas propriedades mecânicas. Esta incorporação pode levar à estabilização da interface entre as nanopartículas e a matriz de revestimento, ou causar um aumento da hidrofobicidade do próprio revestimento. Contudo, existem limites relativamente ao tamanho das partículas, bem como das quantidades a serem adicionadas. De uma forma geral, partículas com diâmetro superior a 500 nm irão tornar a suspensão instável, dificultando a formação de um revestimento uniforme de sol-gel. Relativamente ao limite de quantidades a incorporar, esta varia consoante a composição, morfologia e tamanho das partículas [7].

2.3.3 Revestimentos com Inibidores de Corrosão

Como referido anteriormente, a forma mais comum de proteger substratos metálicos contra a corrosão consiste na aplicação de revestimentos para atuar como barreira física e, deste modo, evitar o contacto do substrato com espécies agressivas, conferindo assim uma proteção passiva ao metal. Porém, fatores ambientais como gradientes de temperatura, radiação UV, tensões mecânicas, ou até mesmo a presença de alguns compostos químicos, levam à deterioração do revestimento, comprometendo assim a sua função protetora. O aparecimento de poros e fissuras, mesmo que de tamanho reduzido e não visíveis a olho nu, é suficiente para permitir a entrada de espécies agressivas (H_2O , O_2 , Cl^- , SO_4^{2-} , etc.) até à superfície do metal (**Figura 2.6**).

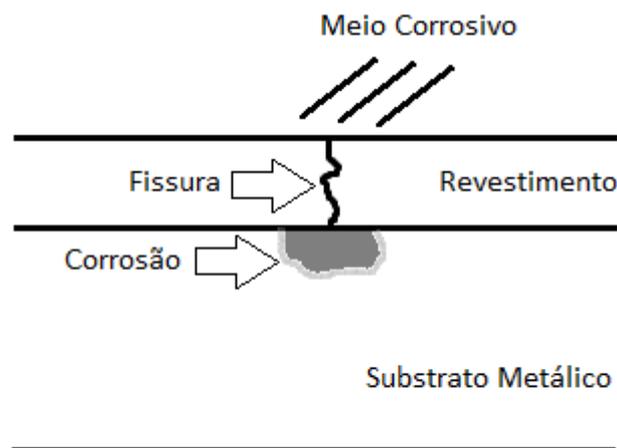


Figura 2.6 – Esquema relativo à ocorrência de corrosão num substrato metálico revestido.

Nestas condições, a ocorrência de corrosão é inevitável. Uma estratégia para ultrapassar a diminuição do efeito barreira, consiste na adição de espécies ativas, nomeadamente inibidores de corrosão. Assim, quando o revestimento se degrada e o efeito barreira deixa de funcionar, os inibidores disponíveis na matriz do revestimento atuam diretamente sobre o substrato metálico, limitando a ocorrência das reações de oxidação-redução, conferindo proteção ativa ao substrato metálico [1, 7, 12]. Contudo, a adição direta de inibidores pode ter desvantagens, incluindo a lixiviação espontânea da espécie ativa para o meio ambiente e ocorrência de reações indesejáveis com a matriz do revestimento. Este último aspeto pode traduzir-se na desativação do inibidor ou degradação das propriedades integrais do revestimento.

Recentemente tem havido um grande trabalho no desenvolvimento de revestimentos capazes de responder a estímulos do meio, nomeadamente com capacidade de auto-reparação de defeitos, de forma a proporcionar um aumento de vida útil do revestimento e consequentemente do substrato sob proteção [7, 13].

O princípio de auto-reparação está relacionado com a capacidade de um material, após perder as suas propriedades iniciais por ação de agentes externos, entre outros fatores, ser capaz de as recuperar de maneira total ou parcial, de uma forma autónoma.

Esta valência, conferida aos materiais, pode ser classificada como intrínseca e extrínseca. Estas duas designações estão relacionadas com o modo de atuação do sistema perante algum dano que venha a sofrer. No caso da auto-reparação intrínseca, o próprio revestimento é capaz de estabelecer novas ligações químicas, bem como interações físicas, nas zonas atingidas (formação de defeitos). No entanto, nem sempre este mecanismo de reparação é possível pois depende da classe de materiais, do mecanismo de reparação, e até mesmo do tamanho dos defeitos formados. Quanto aos materiais de auto-reparação extrínseca, o seu processo de reparação é conseguido através da incorporação de componentes externos (micro/nanocontentores) na matriz do seu revestimento. Por sua vez, estes contentores ou reservatórios contêm espécies ativas no seu interior (inibidores de corrosão) que são libertados de forma controlada para inibir as reações de corrosão na zona afetada (**Figura 2.7**) [14].

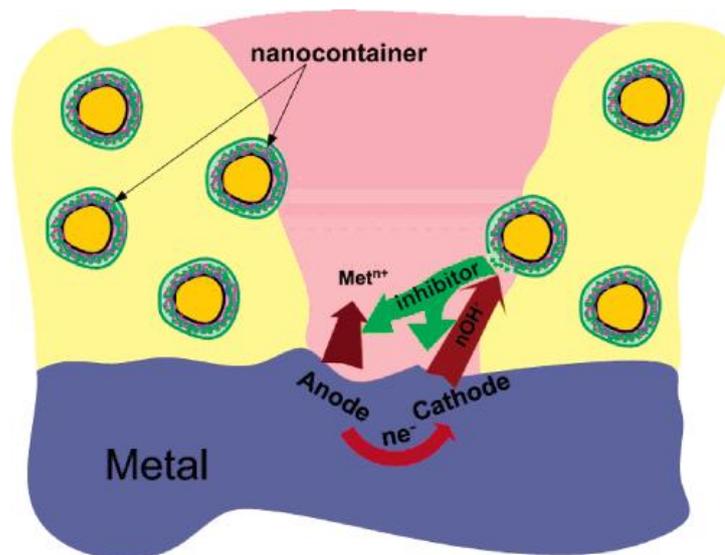


Figura 2.7 – Representação da atuação de materiais de auto-reparação extrínseca, na ocorrência de uma fissura que despoletou o início da corrosão no metal [15].

2.4 Micro/Nanocontentores

Designa-se por o Micro/nanocontentor um material nanoestruturado com dimensões micrométricas/nanométricas, com capacidade de armazenar uma determinada espécie ativa e limitar o seu contacto direto com o ambiente adjacente. Adicionalmente, o contentor pode ser desenvolvido para que a libertação das espécies aprisionadas ocorra de forma controlada [7, 13] (**Figura 2.8**). Por esta razão, é comum designar estes materiais como contentores “inteligentes”.

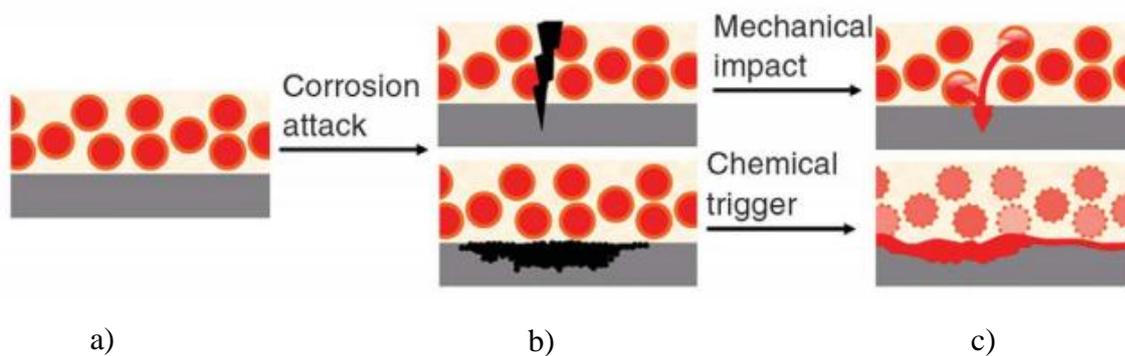


Figura 2.8 – Representação dos nanocontentores incorporados num revestimento de uma placa metálica (a). Início de corrosão provocado por fatores externos (b). Libertação controlada das espécies contidas nos contentores, pela destruição dos mesmos (devido a impactos mecânicos), ou por estímulos químicos (pH, presença de iões e moléculas de água) (c) [16].

2.4.1 Relevância da sua Utilização em Diferentes Áreas

O conceito de nanocontentor inteligente tem sido aplicado em várias áreas. O desenvolvimento de novos nanocontentores podem ter destaque importante tanto na saúde, nomeadamente na área da indústria farmacêutica para libertação controlada de drogas, ferramentas de diagnóstico (ex.: agentes de contraste), como deter extrema importância em áreas onde os materiais terão de garantir enorme fiabilidade e desempenho, como é o caso, por exemplo, da indústria de revestimentos para aplicações na área dos transportes (ex.: automóvel, aeronáutica, marítima) [7, 12].

2.4.2 Princípios de Funcionamento

A seleção de materiais a utilizar como reservatórios depende por um lado das propriedades da espécie ativa que armazenam, bem como da aplicação pretendida. O material deverá ser compatível com a espécie ativa, ou seja, terá de apresentar propriedades que lhe permitam reter essa espécie e assim poder desempenhar a sua função de armazenamento/libertação controlada. Por outro lado, essa compatibilidade reflete-se também ao nível da matriz final (i.e. revestimento), onde o reservatório/espécie ativa será inserido [7, 13].

Esta abordagem surge para mitigar problemas relacionados com a adição direta de inibidores às formulações referidos anteriormente. Diferentes nanomateriais têm sido usados como reservatórios para inibidores de corrosão. Destes, destacam-se cápsulas poliméricas, nanocápsulas inorgânicas porosas e permutadores aniônicos [7].

2.4.3 Exploração de Permutadores Catiônicos como Reservatórios de Espécies Ativas

Tem havido um grande interesse em sistemas de troca aniônica para serem usados como nanocontentores de inibidores de corrosão. Estes materiais são particularmente interessantes já que, para além de fazerem a libertação controlada de espécies ativas para o combate à corrosão, têm a habilidade de aprisionar espécies carregadas, algumas delas com papéis relevantes nos processos de corrosão (ex.: iões cloreto) que se encontram no meio envolvente, por reação de permuta iónica. Um dos sistemas mais bem sucedidos designa-se por LDHs (hidróxidos duplos lamelares). Estruturalmente, os LDHs consistem em camadas de misturas de hidróxidos metálicos carregados positivamente, entre as quais as espécies aniônicas e as moléculas de água são intercaladas para conferirem eletroneutralidade ao sistema (**Figura 2.9**) [7].

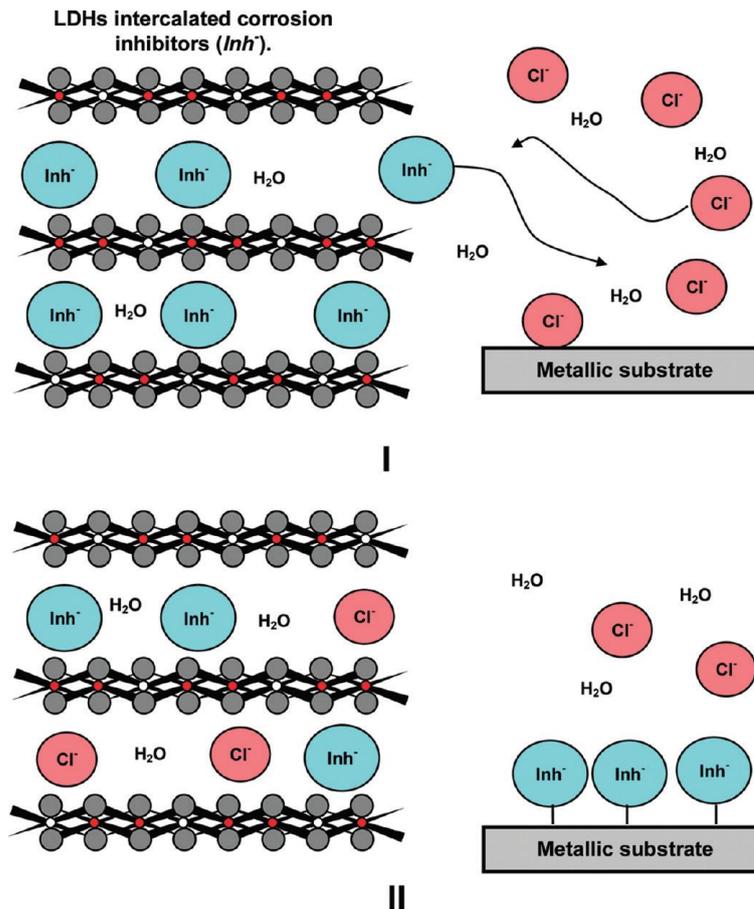


Figura 2.9 – Esquema relativo ao mecanismo de atuação dos LDHs na proteção contra a corrosão [13].

Paralelamente a este tipo de pigmentos de troca aniônica houve também a exploração de permutadores catiônicos, utilizando princípios análogos [17-20]. Neste caso, os permutadores catiônicos são estruturalmente formados por argilas aniônicas, ou seja, por alumino-silicatos em camadas empilhadas carregadas negativamente, com a capacidade de incorporar cátions inorgânicos. Assim, existe compensação de cargas, havendo interações puramente eletrostáticas entre as folhas argilosas e os cátions. A vantagem da utilização de nanocontentores para inibidores solúveis, é que os nanocontentores em geral mantêm os inibidores aprisionados, numa forma “não solúvel”, o que limita a ocorrência de empolamentos nos revestimentos por osmose (**Figura 2.10**) [7, 17].

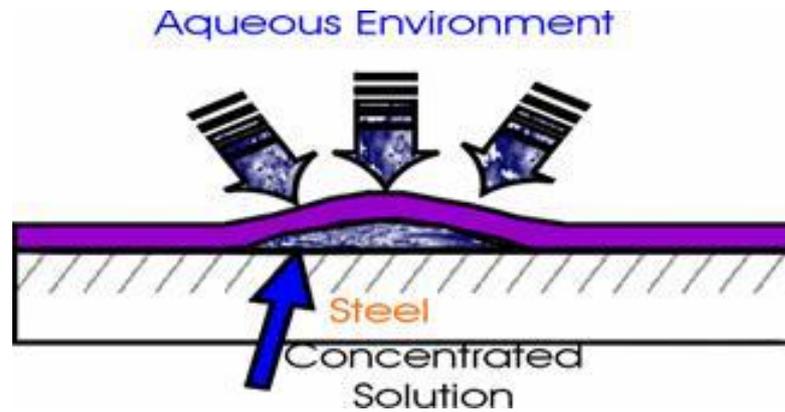


Figura 2.10 – Esquema da formação de empolamentos, causados pela presença de espécies solúveis em água na interface revestimento/metal que, pelo fenômeno de osmose, leva à acumulação de uma quantidade excessiva de água nessa zona [21].

2.4.4 Inibidores de Corrosão em Revestimentos Sol-Gel

Os inibidores de corrosão podem ser incorporados no revestimento de diferentes maneiras. Uma delas ocorre sem que haja ligações químicas, ficando o inibidor aprisionado na matriz sol-gel e libertado por difusão, na presença de água, reduzindo assim o processo corrosivo (**Figura 2.11 - (a)**). Outra forma prende-se com ligações do inibidor com grupos funcionais orgânicos ou inorgânicos. Os inibidores presentes neste mecanismo podem ser orgânicos ou organometálicos (**Figura 2.11 - (b)**). Por último, ocorrem apenas interações com grupos funcionais orgânicos (fenil, vinil, entre outros) ou com redes inorgânicas da matriz que levam à formação de complexos com óxidos metálicos, como Ti, Zr e Ce (**Figura 2.11 - (c)**). Esta interação entre os grupos funcionais da matriz sol-gel e o inibidor é determinante para que ocorra o fenômeno de liberação controlada do mesmo [7].

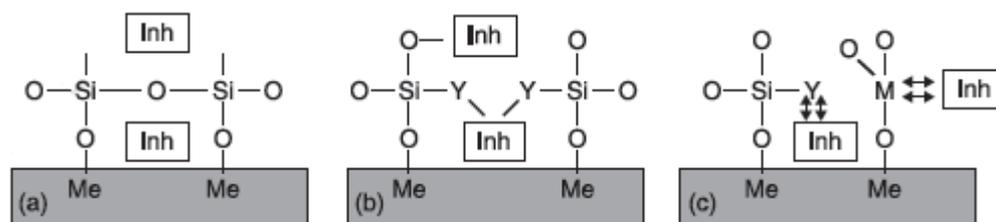


Figura 2.11 – Esquema da incorporação de inibidores de corrosão no revestimento: (a) sem haver ligações químicas entre o inibidor e a matriz; (b) ligando-se quimicamente com grupos funcionais orgânicos ou inorgânicos; (c) por meio de ligações químicas com grupos funcionais da matriz sol-gel [7].

Os inibidores de corrosão podem ser classificados de acordo com diferentes parâmetros: composição (orgânicos e inorgânicos), ou de acordo com a sua atividade (catódicos, anódicos ou mistos). Vários trabalhos têm sido elaborados com o intuito de se encontrar um inibidor com propriedades idênticas à dos cromatos [7]. Quanto aos inibidores inorgânicos, espécies como sais de cério, vanádios, molibdénios, permanganatos e fosfatos são as mais estudadas, destacando-se os sais de cério, onde a sua incorporação no revestimento torna-se um dos principais candidatos à substituição dos cromatos. Mesmo assim, a adição de inibidores inorgânicos poderá reduzir a proteção à corrosão. A alta solubilidade de algumas espécies reduz a proteção à corrosão, uma vez que a libertação de inibidores do revestimento é feita de uma forma muito rápida, consumindo-se grande parte dos inibidores num curto espaço de tempo. A elevada solubilidade pode também provocar o efeito de empolamento por osmose na interface revestimento/substrato metálico. Outro fator de perda de capacidade protetora do revestimento prende-se com a redução da estabilidade da matriz, por concentrações elevadas de inibidor na rede sol-gel, ou por haver formação de partículas ou agregados na matriz, que levam a um aumento de porosidade da mesma [7].

Toliltriazol, 8-hidroxiquinolina (8HQ), benzotriazol (BTA), são alguns exemplos de inibidores orgânicos. Tal como nos inibidores inorgânicos, a sua adição pode não ser benéfica para os revestimentos sol-gel, pelas razões supramencionadas [7].

2.4.5 Mecanismos de Atuação Contra a Corrosão

Os nanocontentores de permuta iónica dividem-se em sistemas catiónicos e aniónicos. Dos nanocontentores de permuta aniónica destacam-se os LDHs (hidróxidos de dupla camada) que permitem o encapsulamento de inibidores aniónicos. A libertação de espécies aniónicas é causada pela presença de espécies corrosivas assim como, indiretamente, por variações de pH ocorridas no meio. A troca iónica, tal como foi referido anteriormente, terá dois papeis em simultâneo: fornecer inibidores para proteger o substrato metálico contra a corrosão e incorporar espécies corrosivas no nanocontentor [13]. Para valores de pH altos, a troca dos inibidores é feita com os aniões hidróxido (OH⁻) presentes no meio; já para um valor baixo de pH, os LDHs dissolvem-se e os inibidores são libertados [1].

Os princípios de funcionamento dos sistemas de permuta catiônica não diferem muito dos aniônicos. A principal diferença é que as espécies ativas têm de ser catiões. Neste caso, em vez das espécies que despoletam a libertação serem espécies aniônicas serão espécies catiônicas a causar a libertação dos inibidores. Uma condição particularmente relevante será a dissolução do substrato metálico resultante da oxidação do metal [7, 17].

A **Figura 2.12** serve como exemplo demonstrativo dos princípios de funcionamento deste mesmo sistema onde foi feita a intercalação de espécies de Cério (Ce^{3+}), num permutador da classe das “smectites”. Na prática são formados hidróxidos no cátodo, na ocorrência de corrosão e, em paralelo, espécies metálicas permutam com os inibidores catiônicos (**Figura 2.12 - (A)**). Já libertados, os inibidores reagem com os hidróxidos presentes no meio (**Figura 2.12 - (B)**). A reação anterior resulta na formação de um precipitado que bloqueia o cátodo (**Figura 2.12 - (C)**).

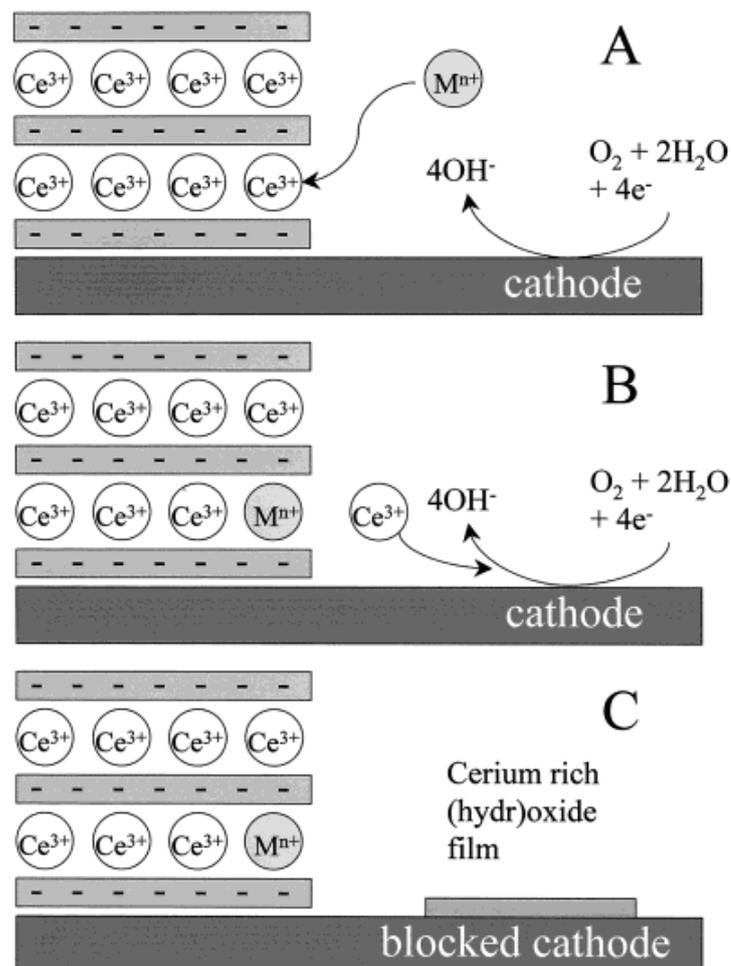


Figura 2.12 – Esquema representativo da atuação dos permutadores catiônicos contra a corrosão [17].

2.5 Materiais

2.5.1 Smectites (montmorilonite, bentonite)

As “smectites” são um grupo pertencente à classe dos filossilicatos (argilas). O mineral mais abundante deste grupo é a montmorilonite. A sua estrutura (**Figura 2.13**) é dada pela distribuição em camadas planares tetraédricas (T) e octaédricas (O), na sequência TOT-TOT. A camada tetraédrica é constituída por catiões de silício (Si^{4+}) no centro e aniões de oxigénio (O^{2-}) nos vértices; a camada octaédrica intercala a cada vértice aniões de oxigénio (O^{2-}) e hidroxilos (OH) e catiões de alumínio (Al^{3+}) ao centro. O espaço entre camadas é destinado a moléculas de H_2O , bem como a espécies catiónicas (Ca^{2+} , Mg^{2+} , Na^+ , ...).

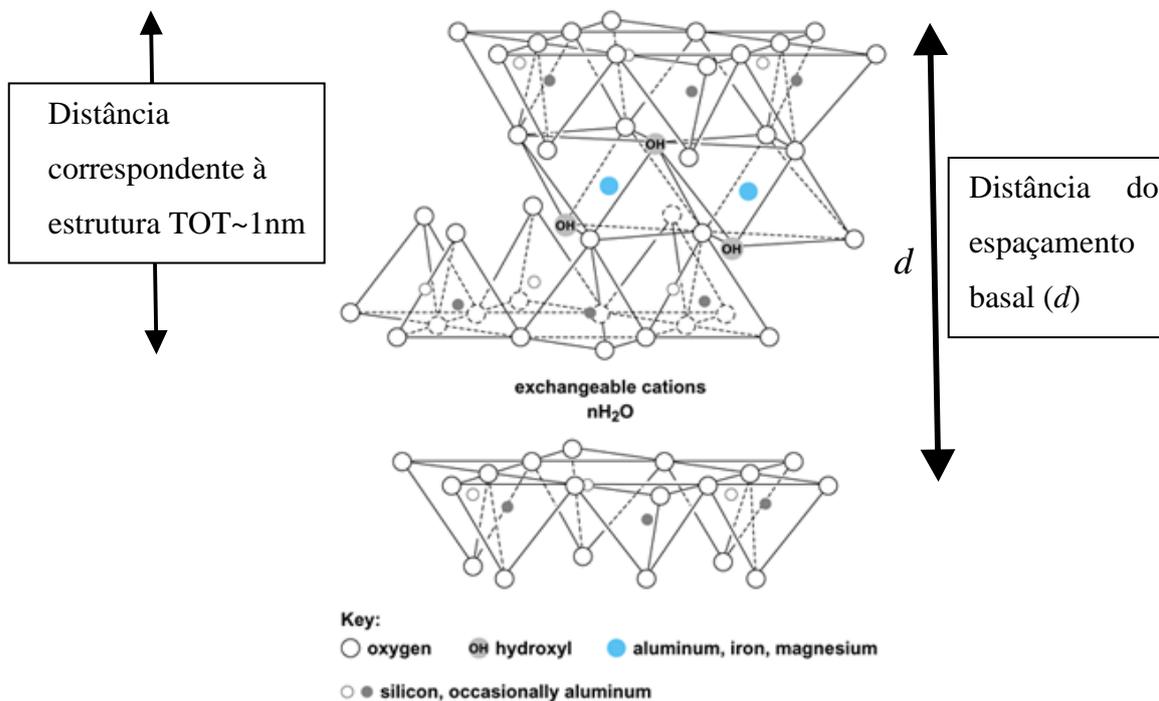


Figura 2.13 – Estrutura da montmorilonite [22].

A bentonite consiste numa mistura de argilo-minerais, sendo a montmorilonite o principal constituinte, com concentrações entre os 60 e os 95% [23].

Nas “smectites”, o espaço entre as folhas argilosas é expandível dependendo das espécies catiónicas e moléculas de água intercaladas (**Figura 2.14**). Assim, sob condições húmidas, este fenómeno pode facilitar a rápida troca catiónica [17].

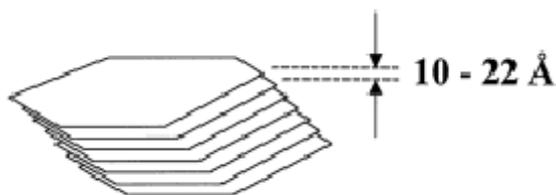


Figura 2.14 – Distância entre as camadas planares pode variar consoante as quantidades de água presentes [17].

2.5.2 Espécies Ativas

Os permutadores catiónicos, com as características evidenciadas atrás, podem assim incorporar na sua estrutura as espécies desejadas para desempenharem o seu propósito. Espécies essas que estão associadas à tentativa de travar os processos de corrosão ou, de outras, que têm o papel de atuar como sensores óticos da variação do pH, resultado da ocorrência de corrosão. Estes últimos, funcionam assim como alerta ao processo corrosivo já que, ao mudarem de cor devido às mudanças de pH, podem sinalizar onde a corrosão está a ocorrer.

O zinco (Zn^{2+}), o cálcio (Ca^{2+}) e o cério (Ce^{3+}) foram as espécies catiónicas utilizadas como inibidores de corrosão.

Como sensores óticos foram utilizadas antocianinas. As antocianinas estão presentes na natureza em diversos frutos, folhas e pétalas (**Figura 2.15**). Pode ser feita a sua extração diretamente dos elementos referidos, recorrendo a procedimentos experimentais, sendo também possível obter compostos purificados comercialmente, mas com um elevado custo associado [24].



Figura 2.15 – Fotografias de frutos, folhas e pétalas, onde as antocianinas estão presentes [25-27].

As antocianinas pertencem à classe dos pigmentos solúveis em água, conhecidos como flavonóides que, para além de conferirem cor aos variados elementos naturais onde estão inseridos, nomeadamente nos tons de vermelho, roxo e azul, têm sido usados como indicadores de pH, preferencialmente em meios ácidos ($\text{pH} < 7$). Os mirtilos, por exemplo, são frutos onde o nível de concentração deste pigmento é elevado. A estrutura química genérica é apresentada na **Figura 2.16** e a designação de antocianinas específicas na **Tabela I**, por variação dos radicais R e R' [24]. Esta estrutura é fortemente influenciada pelo pH, mas também pela temperatura e por ligações com outras substâncias químicas, que se reflete em distintas colorações.

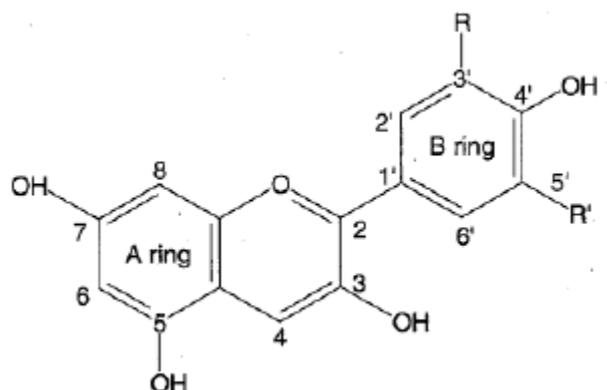


Figura 2.16 – Estrutura química generalizada das antocianinas, onde R e R' correspondem a diferentes substituintes [24].

Tabela I – Radicais que podem ser incorporados na estrutura química das antocianinas [24].

Antocianinas	R	R'
Cianidina	OH	H
Delfinidina	OH	OH
Malvidina	OCH ₃	OCH ₃
Pelargonidina	H	H
Peonidina	OCH ₃	H
Petunidina	OCH ₃	OH

A distinção deste pigmento para o referido uso prende-se pelas suas propriedades químicas, favoráveis ao sistema onde irá ser inserido. Numa solução ácida, as antocianinas apresentam-se basicamente na forma catiónica sendo que, com o aumento do pH, ocorre uma rápida desprotonação que leva à formação de outra estrutura (**Figura 2.17**). Uma vez que os contentores acima referidos têm a capacidade de incorporar espécies catiónicas, a incorporação das antocianinas poderá ser estudada na sua forma protonada.

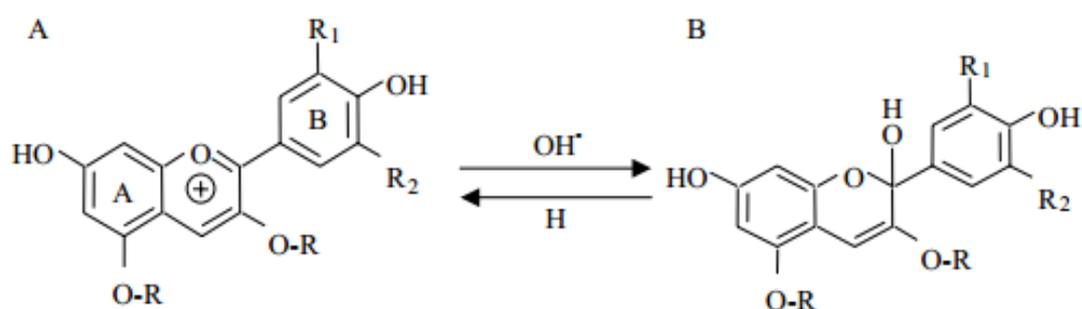


Figura 2.17 – Estruturas moleculares das antocianinas numa solução aquosa, a diferentes níveis de pH (imagem adaptada) [28]. Catião flavílium (A); Base quinoidal (B). São 4 as principais, surgindo outras duas segundo fenómenos de hidratação.

CAPÍTULO 3

Técnicas e Metodologias

3. Técnicas e Metodologias

Numa primeira fase, foi feita a incorporação das espécies ativas nos contentores através de reação de permuta iónica. Após a obtenção dos contentores, seguiu-se a parte de caracterização dos mesmos, recorrendo a diferentes análises:

- DRX

A DRX (difração de raios-X) é uma técnica não destrutiva, de rápida análise, versátil e, portanto, muito utilizada no campo da caracterização de materiais. Identifica as fases cristalinas e permite obter propriedades estruturais dessas mesmas fases, como composição, simetria e orientação, entre outras. As intensidades medidas, podem fornecer informações precisas dos arranjos atómicos nas interfaces, em termos quantitativos.

$$2d \sin \Theta = n\lambda \quad \text{Eq. 5}$$

A técnica tem por base a lei de Bragg (**Eq.5**). Os raios-X ao incidirem na amostra com um determinado comprimento de onda (λ) difratam a um determinado ângulo (Θ) que está relacionado com a distância interatómica no cristal (d). O feixe monocromático de raio-X após penetrar no cristal desencadeia uma série de difrações construtivas e destrutivas, construindo assim o espectro característico, onde as interferências construtivas se refletem num aumento de intensidade. No eixo dos xx estão representados os espaçamentos planares dos materiais cristalinos e, no eixo dos yy, a intensidade dos feixes difratados. Por comparação com os padrões do Comité da Junta de Padrões de Difração de Pós (JCPDS) é possível a sua comparação e identificação das fases correspondentes [29, 30].

- FTIR

Esta técnica é denominada de espectroscopia de infravermelho por transformada de Fourier. É um tipo de espectroscopia de absorção. Tendo em conta que cada ligação química possui uma frequência de vibração específica, se a molécula receber radiação eletromagnética correspondente a essa mesma energia de vibração, ocorre absorção e a

molécula vibra de uma forma específica. Deste modo a identificação de modos de vibração permite obter a composição química, tipo de ligação e geometria das moléculas.

O espectro de infravermelho é obtido pela medição da quantidade de energia que a amostra absorve, a cada comprimento de onda. Deste modo, os espectros poderão ser representados em forma de transmitância ou absorvância dessa mesma energia, em função dos diferentes números de onda (**Eq.6**). [29-31].

$$N.^{\circ} \text{ de onda (cm}^{-1}\text{)} = 1/\text{comprimento de onda (cm)} \quad \text{Eq. 6}$$

- TGA

A análise termogravimétrica (TGA) é uma técnica destrutiva, que vai registando o valor da perda de massa à medida que a amostra sofre um aumento de temperatura (pré-definido). Os valores obtidos dessa perda de massa, numa determinada temperatura, permitem obter informação sobre o tipo de elementos/compostos que possam existir e as suas quantidades relativas [30, 32].

- SEM

A técnica de microscopia eletrónica de varrimento (SEM), pela indução de um feixe de eletrões na superfície da amostra, permite a formação de imagens que exibem a sua morfologia/topografia. Os átomos, excitados pelo feixe de eletrões do microscópio (primários), emitem eletrões secundários que são detetados pelo equipamento que, desta forma, se transforma numa imagem digitalizada [29, 30].

- DLS e Potencial Zeta

A dispersão dinâmica de luz (DLS), do inglês, *dynamic light scattering*, resulta na passagem de um laser monocromático por uma cuvete que contém as partículas a analisar, em suspensão. Esse laser, no encontro com as partículas, transmite ao aparelho uma intensidade diferente, consoante o tamanho das mesmas. Assim sendo, é possível obter informação sobre a distribuição do tamanho das partículas naquela amostra.

O Potencial Zeta é uma técnica que tem como objetivo obter informação da estabilidade das partículas através da sua carga superficial, que poderá variar consoante

mudanças ocorridas na interface com o meio dispersante (presença de sais, variação de pH). Um módulo de potencial zeta mais elevado traduz-se numa maior estabilidade. Já o contrário reflete uma baixa estabilidade e que pode explicar a ocorrência de fenómenos relacionados com aglomeração e sedimentação [33].

No que toca ao desempenho dos materiais, outras técnicas foram utilizadas:

- HPLC

No caso das bentonites modificadas com catiões metálicos, procedeu-se a estudos de libertação recorrendo à cromatografia líquida de alta eficiência (HPLC) com detector de condutividade acoplado, para verificar a sua validade operacional de libertação das espécies incorporadas. O aparelho tem como função separar o que está dissolvido na amostra a analisar e fazer a sua análise quantitativa. O princípio de separação é baseado na diferença de afinidades que diferentes espécies apresentam para uma fase estacionária em relação a uma fase móvel (eluente). Essa diferença de afinidade reflecte-se em diferentes tempos de residência na coluna (suporte da fase estacionária) - tempos de retenção, chegando assim as espécies ao detetor separadas umas das outras, o que permite a sua identificação e quantificação [34].

Uma vez testados, os contentores foram introduzidos em formulações sol-gel. Essa incorporação deu-se por adição de substâncias sólidas às formulações preparadas previamente.

- EIS

As diferentes formulações foram aplicadas a substratos metálicos com o intuito de verificar o seu desempenho anticorrosivo, recorrendo-se à técnica de espectroscopia de impedância eletroquímica (EIS). Foram, no entanto, precedidos de testes em solução, onde se testaram diretamente os vários sistemas (bentonites) por adição direta ao eletrólito.

A técnica opera pela aplicação de uma voltagem sinusoidal (E_t) ao sistema que, produz como resposta, uma corrente elétrica num tempo t (I_t), que varia em amplitude

(Z_0) e fase (ϕ). A razão complexa entre estas duas quantidades é definida como impedância (Z) (**Eq. 7**).

$$Z = \frac{E_t}{I_t} = \frac{E_0 \sin(\omega t)}{I_0 \sin(\omega t + \phi)} = Z_0 \frac{\sin(\omega t)}{\sin(\omega t + \phi)} \quad \text{Eq.7,}$$

E_0 e I_0 correspondem à amplitude dos sinais correspondentes e $\omega = 2\pi f$, onde f corresponde ao valor da frequência.

É aplicada a sistemas eletroquímicos, onde o espectro resultante é modelado com circuitos elétricos equivalentes, maioritariamente através de resistências e condensadores (RC) em série ou em paralelo, fazendo assim analogia com processos físicos e químicos a que o sistema se encontra sujeito. As medições são feitas numa gama de frequências (f) definida pelo operador, por forma a ser possível identificar as respectivas constantes de tempo, relativas às diferentes ocorrências físico-químicas. Pela interpretação através de diagramas de Bode ou Nyquist, o valor associado ao módulo de impedância ($|Z|$) dos diferentes espectros, irá ajudar a traduzir o comportamento do sistema relativamente ao ambiente adjacente [35, 36].

Na prática, na presença de um eletrólito agressivo iniciam-se processos eletroquímicos que levam à possível corrosão do material. Assim, a partir da análise do espectro de impedância, será possível determinar se os elementos incorporados nos revestimentos atuam de uma forma eficaz, por comparação com os outros sistemas.

UV-Vis

Outro teste estaria relacionado com a deteção visual de variação no pH, associadas com a ocorrência de corrosão, utilizando as antocianinas intercaladas nas bentonites para este efeito. Para caracterizar as mudanças de cor das antocianinas em função do pH, utilizou-se a espectrofotometria de ultravioleta-visível (UV-Vis), segundo a qual pequenas amostras em solução são analisadas, obtendo-se espectros em que a absorvância é representada em função do comprimento de onda (na região do espectro eletromagnético ultravioleta-visível), para diferentes valores de pH.

Quando a luz é absorvida pela solução, a intensidade da radiação incidente (I_0) é reduzida à radiação transmitida (I) (**Figura 3.1**). Como mostra a **Eq.8**, a razão entre I e I_0 é definida como transmitância (T).

$$T = \frac{I}{I_0} \quad \text{Eq. 8}$$

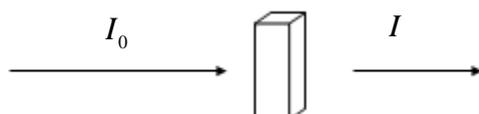


Figura 3.1 – Intensidade de radiação incidente (I_0) reduzida à intensidade de radiação transmitida (I) após passagem por uma solução.

Esse valor é, normalmente, representado em percentagem (%T). Já a quantidade de radiação absorvida pela solução é definida como absorvância (A) e é definida pela seguinte equação (**Eq.9**) [34]:

$$A = \log(1/T) \quad \text{Eq. 9}$$

CAPÍTULO 4

Procedimentos Experimentais

4. Procedimentos Experimentais

4.1 Reagentes

Todos os reagentes foram adquiridos à Aldrich, ABCR, Fluka e Riedel-de-Häen com grau de pureza maior ou igual a 98% e usados sem purificação adicional. Para obtenção de antocianinas foram usados mirtilos que foram adquiridos num estabelecimento comercial na região de Aveiro.

As bentonites foram usadas com contentores para espécies ativas, e obtidos a diferentes fornecedores, e foram posteriormente colocadas abreviaturas próprias para facilitar a sua referência (entre parêntesis): Sigma-Aldrich (Bet A), ABCR (Bet B) e uma de fonte industrial (Bet C).

4.2 Antocianinas

4.2.1 Extração de Antocianinas

Os mirtilos, por serem dos frutos com maior fonte de compostos fenólicos, onde se encontram as antocianinas, foram sujeitos à extração dos mesmos, seguindo o procedimento descrito na literatura [38]. Do fruto, foram apenas separadas as grainhas e as películas. No entanto, foi feita a extração a partir destas últimas.

Pesaram-se num frasco plástico 1,5g de películas de mirtilos (massa seca). As películas foram trituradas com a ajuda de um homogeneizador (Ultra-Turrax). Adicionou-se ao frasco 20mL de uma solução água/etanol 50% v/v e triturou-se durante 2 minutos e de seguida adicionou-se ao mesmo, 20mL de clorofórmio para extrair clorofilas, carotenóides e outros lípidos indesejáveis e triturou-se durante mais 1 minuto. Deste frasco plástico, foi transferida a mistura para tubos de centrífuga e levou-se a centrifugar a 3000rpm durante 10 minutos, obtendo-se assim 3 fases distintas e separadas. A fase aquosa hidroalcoólica (camada superior), que contém os compostos fenólicos, foi cuidadosamente removida para um gobelé com uma pipeta de Pasteur. A fase orgânica correspondente ao

clorofórmio (camada inferior) foi rejeitada para um frasco de restos também com a ajuda de uma pipeta de Pasteur. A fase intermédia correspondia a uma fase sólida que dizia respeito ao material vegetal, a qual foi ainda sujeita a mais 2 vezes o processo de extração, descrito anteriormente.

Depois disto, adicionou-se novamente a um frasco plástico contendo o material vegetal mais 20mL de uma solução hidroalcoólica 50% v/v e triturou-se durante 2 minutos, desta vez sem adicionar clorofórmio. Centrifugou-se a 3000rpm durante 5 minutos e removeu-se as distintas fases conforme descrito atrás. Repetiu-se mais uma vez esta última extração. Finalmente, depois de obtidas todas as frações hidroalcoólicas no mesmo gobelé, a solução amostra foi filtrada com algodão e transferida para um balão de vidro de fundo redondo de 1000mL (**figura 4.1**).



Figura 4.1 – Etapa de filtração.

O etanol foi eliminado usando um evaporador rotativo sob vácuo (30°C) até um volume inferior a 100mL. A solução amostra foi filtrada com lã de vidro diretamente para um balão volumétrico de 100mL perfazendo-se o volume com água desionizada, lavando primeiro e aproveitando os restos do balão de fundo redondo. Transferiu-se as soluções

amostra para 3 tubos de centrífuga, constituindo-se assim os extratos hidroalcoólicos dos compostos fenólicos de películas de mirtilos, que foram posteriormente congelados.

Depois de congelados, foram colocados esses mesmos tubos de centrífuga num recipiente de vidro próprio, para se proceder à liofilização. O processo de liofilização decorreu num período próximo a uma semana. A quantidade de material obtida após a liofilização foi guardada num pequeno frasco, para posterior utilização. Não numa forma totalmente sólida, mas do género de uma pasta bastante viscosa.

4.2.2 Antocianinas em Solução

O teste das antocianinas em solução fez-se com o objetivo de perceber se realmente o efeito pretendido de variação de cor era evidente, por alteração do pH.

Para tal, adicionou-se uma pequena quantidade desses mesmos extratos num gobelé, contendo água destilada. Sempre com agitação mecânica, fez-se a adição gota-a-gota primeiro de ácido e depois base, registando o efeito visual a diferentes valores de pH, que eram medidos instantaneamente pelo medidor eletrónico. Paralelamente foi retirada uma pequena amostra e levada ao espectrómetro de UV-Vis e salvo o seu respetivo espectro. Utilizou-se como base uma solução de NaOH na concentração molar de 0,5M. Já para o ácido, fez-se uma diluição de HNO₃ (5M), obtendo uma concentração mais baixa igual a 0,2M. O intervalo de pH analisado rondou os valores entre 2 e 11.

4.3 Identificação das Bentonites

As bentonites foram utilizadas como contentores para inibidores de corrosão e sensores de pH.

A bentonite Aldrich (Bet A) foi a mais sujeita a testes dentro das três adquiridas e, como tal, realizou-se uma breve análise com o intuito de se saber o seu principal constituinte interlamelar. Normalmente estão associados a essas regiões, iões de Na⁺, Ca²⁺, Mg²⁺ (ver 2.5.1), no entanto os dois primeiros são mais frequentes. Para tal, adicionou-se 0.5 g dessa mesma bentonite em dois frascos e adicionou-se 20 mL de H₂O desionizada num e 20 ml de uma solução de NaCl 0.1M noutro. Colocaram-se ambos no agitador e no ultra-sons de modo intercalado até se obter uma dispersão adequada e levou-se à centrifugadora a 10 000rpm durante 5 minutos. Por fim, retirou-se uma porção com uma

seringa e, após passagem por um filtro de 0,2 μ m, passou-se para um “vial” que foi colocado no HPLC para verificar se o sódio (Na⁺) estaria presente, por comparação com soluções padrão, o que se veio a verificar.

4.3.1 Intercalação de Inibidores de Corrosão

Como foi referido anteriormente, as bentonites têm a capacidade de intercalar outros elementos, nomeadamente espécies catiónicas entre a sua estrutura lamelar. Sendo assim e, segundo a literatura, foi realizada essa incorporação dessas mesmas espécies nas bentonites. A incorporação consistiu numa agitação mecânica durante 24h e à temperatura ambiente (20-25°C) de uma solução de água desionizada com bentonite e sais solúveis das espécies catiónicas a intercalar. Seguiu-se o procedimento de Bohm, McMurray [17]. Preparou-se 0,0135mol de cada um dos seguintes sais em 40mL de água desionizada.

Por igualdade molar, calculou-se as quantidades a pesar dos diferentes cloretos que contêm as espécies pretendidas a intercalar: CeCl₃ 7H₂O, CaCl₂ e ZnCl₂.

Depois das 24h em agitação, o procedimento experimental foi idêntico para as várias amostras. Para a obtenção da forma em pó das bentonites intercaladas fez-se uma filtração em vácuo seguida de várias lavagens com água desionizada. Esta segunda ação teve o intuito de remover sais adsorvidos à superfície das bentonite, para considerar apenas as espécies presentes na camada interlamelar da mesma. Depois, o filtrado foi colocado na estufa a uma temperatura constante de 60°C durante um período aproximado de 24h. Por fim, foi transferida a quantidade de bentonite que ficou no filtro para um almofariz, com a ajuda de uma espátula, e moeu-se o pó com um pilão num tempo aproximado a 10 minutos. O pó foi colocado num frasco devidamente identificado e, em paralelo, foi retirada uma pequena quantidade para posterior análise.

4.3.2 Intercalação de Antocianinas

Para intercalar as antocianinas nas bentonites procedeu-se de duas formas: à temperatura ambiente e em refluxo a 70°C. Ambos os processos foram precedidos de acidificação da solução que continha as antocianinas. Para tal, retirou-se uma pequena quantidade de antocianinas e colocou-se num gobelé com água destilada (80mL).

Adicionou-se gota-a-gota HNO_3 (0,2M) até se obter um pH perto de 3 (**Figura 4.2**). A solução obtida ($V=80\text{mL}$) foi dividida em dois (40 + 40mL), para posterior utilização na intercalação na bentonite.



Figura 4.2 – Acidificação das antocianinas, ganhando a cor característica a pH baixos.

A intercalação à temperatura ambiente consistiu na adição de bentonite Aldrich (Bet A), aproximadamente 1g, aos 40 mL de solução anteriormente preparados, sempre em agitação mecânica, num período de aproximadamente 24h (**figura 4.3 – (a)**). No caso da intercalação em refluxo, a outra fração de 40mL foi colocada num balão de fundo redondo, onde foram adicionados 10mL de etanol e 1g de bentonite (Bet A). Colocou-se o balão dentro de uma manta de aquecimento e manteve-se o refluxo a uma temperatura a rondar os 70°C , num período de aproximadamente 20h (**figura 4.3 - (b)**).



Figura 4.3 – Intercalação de antocianinas em bentonite à temperatura ambiente (a), e em refluxo (b).

Depois, seguiu-se a filtração e secagem das bentonites de forma idêntica à descrita anteriormente na intercalação de inibidores de corrosão.

A **Tabela II** faz, assim, um resumo das várias bentonites com e sem intercalações adicionais, que foram alvo de estudo.

Tabela II – Bentonites e respectivas abreviaturas.

	Bentonites	Abreviatura adotada
Sem Intercalação	Bentonite Aldrich	Bet A
	Bentonite ABCR	Bet B
	Bentonite Industrial	Bet C
	Antocianinas	Ant
Com Intercalação	Bentonite Aldrich intercalada com Cálcio	Bet A Ca
	Bentonite Aldrich intercalada com Cério	Bet A Ce
	Bentonite Aldrich intercalada com Zinco	Bet A Zn
	Bentonite Industrial intercalada com Zinco	Bet C Zn
	Bentonite Aldrich com Antocianinas	Bet A Ant

4.4 Preparação de Revestimentos Sol-Gel

4.4.1 Tratamento de Placas Metálicas

Um dos pontos do trabalho deteve-se com o tratamento de placas de alumínio e de cobre para posteriores testes no âmbito da corrosão e também para a aplicação de revestimentos sol-gel sobre as mesmas.

No caso do alumínio (liga 2024-T3) as placas foram submetidas ao seguinte procedimento, com soluções de uso industrial: primeiramente colocadas numa solução

Metaclean T2001 a 60-70°C por 15min, seguidas de um banho alcalino (Turco Liquid Aluminetch Nr.2) a $60 \pm 5^\circ\text{C}$ por 45s e, por fim, mergulhadas num banho ácido (Turco Liquid Smutgo NC) à temperatura ambiente por 7min. Entre cada solução as placas foram lavadas com água destilada e colocadas a repousar em água desionizada. Após o último passo, foram secas à temperatura ambiente e, posteriormente, armazenadas em sacos plásticos.

No caso do cobre, foram preparadas duas soluções para esse tratamento. A solução 1 era constituída por 80mL de H_2SO_4 concentrado em 1000mL de água destilada; a solução 2 foi uma mistura de 150mL de H_2O destilada com 100mL de H_2O_2 (27%), 260ml de CH_3COOH glacial e 500ml H_3PO_4 (85%). O tratamento químico do cobre consistiu no seguinte procedimento: mergulho das placas na solução 1 a 50-60°C por 5min, seguindo-se da passagem das placas por água destilada e secagem com papel; depois disto, colocou-se as placas durante 7s na solução 2 seguido da sua lavagem em água destilada; de seguida, com a ajuda de uma pinça, a placa é lavada com um esguicho de água desionizada e seca imediatamente com ar comprimido. Finalizou-se com o armazenamento das respetivas placas.

4.4.2 Síntese do Sol-Gel

Tanto as placas de cobre como as de alumínio foram revestidas por sol-gel. A síntese consistiu na hidrólise controlada das partes metalorgânicas (sol 1) e com organosiloxanos (sol 2) que, posteriormente se misturaram, formando assim a formulação híbrida.

Para obtenção da solução 1, primeiramente procedeu-se à mistura de propóxido de zircónio (IV) (TPOZ) juntamente com acetilacetona (19,35mL e 25,92mL, respetivamente). Esta mistura foi auxiliada com agitação mecânica em banho de água a uma temperatura constante de 22°C durante 20 minutos, de forma a estabilizar o precursor metalorgânico pela acetilacetona. Após este período, fez-se a adição gota a gota de 4,71 mL de água acidificada (pH 0.5) e deu-se assim o início da hidrólise que se prolongou por 60 minutos, sempre nas mesmas condições anteriores.

A solução 2, por sua vez, consistiu na mistura de 3-glicidoxipropiltrimetoxissilano (GPTMS) com 2-propanol, na mesma razão volumétrica (117,56 mL) seguida da adição

gota a gota de água acidificada a pH 0.5 (15,33mL). Com este último passo, promoveu-se o início da hidrólise que se estendeu por 60 minutos, também em contínua agitação e em banho de água à temperatura ambiente. Seguidamente ao processo de hidrólise, em ambas as soluções, adicionou-se a solução 2 lentamente à solução 1, formando assim uma terceira, a solução 3. Decorridos 60 minutos após esta adição, deu-se por completa a síntese, correspondendo a solução 3 à solução híbrida de sol-gel.

4.4.3 Aplicação do Revestimento Sol-Gel

O sol-gel, após a sua síntese, sofreu ainda um processo de envelhecimento durante 60 minutos à temperatura ambiente. Procedeu-se à incorporação dos sistemas preparados anteriormente, por adição direta de material sólido nas proporções de 58,82mg em 10mL de sol-gel, em diferentes frascos. Fez-se a mistura com auxílio de agitação mecânica e ultra-sons, até se verificar uma boa dispersão.

Seguiu-se a fase de aplicação do mesmo sobre as placas, pelo método de “dip coating” (**Figura 4.4**). Para as placas de alumínio, após o tempo imerso estabelecido em 1 minuto e 40 segundos, removeu-se o substrato a uma velocidade constante de 18cm/min. Já para o cobre, o tempo de imersão foi de 1 minuto, finalizando a operação com a remoção da placa a uma velocidade de 40cm/min. Em ambos os casos após este passo, as placas ficaram a secar à temperatura ambiente.

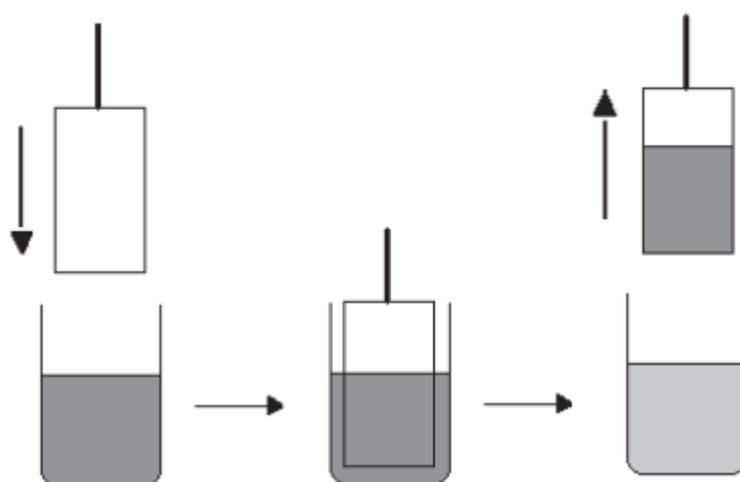


Figura 4.4 – Esquema ilustrativo do revestimento das placas, pelo método “dip coating” (adaptada [39]).

Dependendo do tipo de substrato onde foi aplicado o revestimento, este passou ainda por um tratamento térmico característico, para cura do revestimento. No alumínio, depois de 30 minutos à temperatura ambiente, seguiu-se 10 minutos a 60°C e 1 hora e 35 minutos a 120°C. Já no cobre, depois de 10 minutos à temperatura ambiente, seguiram-se outros 10 à temperatura de 60°C, terminando o tratamento com 1 hora e 20 minutos a 150°C.

4.5 Caracterização dos Materiais

DRX

Para análise estrutural as amostras foram submetidas a DRX, utilizando o equipamento de marca Rigaku e modelo Geigerflex. As condições de ensaio foram as seguintes: intervalo angular de $3^\circ < 2\theta < 70^\circ$, com um passo de $0,02^\circ$, numa exposição de 2s/passos.

FTIR

Os espectros de infravermelho foram obtidos com recurso a um espectrómetro Brücker tensor 27, com acoplamento de um acessório horizontal ATR Golden Gate. As amostras foram colocadas por cima de um cristal de diamante.

TGA

Os termogramas foram obtidos num analisador Shimadzu TGA 50. As amostras foram colocadas em cadinhos de platina e aquecidas desde a temperatura ambiente até a um máximo de 800°C em fluxo de azoto com caudal de 20mL/min e a uma velocidade de 10°C/min.

UV-Vis

Para o UV-Vis foi utilizado um espectrofotómetro da Scan Sci, utilizando-se cuvetes de quartzo. Os espectros foram obtidos à temperatura ambiente.

SEM

Para análise morfológica das bentonites, estas foram sujeitas ao Microscópio Eletrónico de Varrimento (SEM). Para tal, preparou-se uma suspensão em água contendo as bentonites e colocou-se no ultra-sons para se obter uma boa dispersão, quebrando assim os agregados. Em seguida, colocou-se uma gota dessa suspensão num quadrado de silício, previamente colado ao suporte de amostras, com cola de carbono.

O aparelho Hitachi S-4100 com um feixe eletrónico com energia de 25 keV, acoplado a um sistema de espectroscopia de energia dispersa (EDS), foi o microscópio utilizado para este efeito, em todas as amostras para análise.

DLS e Potencial Zeta

Tanto para analisar o tamanho das partículas por DLS, como o seu potencial zeta, foi utilizado o mesmo equipamento - Malvern Instruments, Zetasizer Nano ZS. Também a preparação das amostras foi idêntica para estes dois tipos de análise. Colocou-se 0.1g de bentonite em 20 ml de água desionizada em pequenos frascos, que foram levados ao ultra-sons num tempo aproximado a 40 minutos.

A **Figura 4.5 - (a)** ilustra o tipo de cuvete utilizada para a medição do potencial zeta e a **Figura 4.5 - (b)** a utilizada para medição do tamanho das partículas.



Figura 4.5 – Cuvete para medição do potencial zeta (a) e medição do tamanho das partículas (b) [40,41].

4.6 Desempenho dos Materiais

4.6.1 Estudos de Libertação de Espécies

Este estudo foi realizado com o intuito de se perceber o comportamento de liberação dos sais intercalados nas bentonites. O estudo compreendeu diferentes tempos de análise bem como variações da concentração molar da solução. Os meios utilizados foram: NaCl em concentrações de 0.005M, 0.05M e 0.5M, de AlCl₃ e de CuCl₂ a concentrações de 0.05M. As bentonites em estudo foram a Bet A e Bet A Ca.

A **Tabela III** faz a combinação de estudos realizados com as diferentes bentonites e as diferentes soluções com as respectivas concentrações molares.

Tabela III – Estudos de liberação em bentonites.

	[NaCl] (M)	[AlCl ₃] (M)	[CuCl ₂] (M)
Bet A	0.005		
	0.05		
	0.5		
Bet A Ca	0.005	0.05	0.05
	0.05		
	0.5		

As bentonites encontravam-se armazenadas na forma sólida (pó) e as soluções de NaCl, AlCl₃ e CuCl₂ foram preparadas, tendo em conta as concentrações pretendidas. O processo foi idêntico para cada uma das bentonites: adicionou-se 0,1g da bentonite correspondente num frasco à quantidade de 20ml da solução pretendida. A partir deste momento, e sempre em agitação contínua, foi-se retirando pequenos volumes (alíquotas) com uma micropipeta a tempos de 5, 10, 20, 30 minutos; 1, 4, 24 e 48 horas e, por fim, de 1 semana. Foram feitos sempre testes em triplicado.

O volume retirado foi de 50µL por alíquota, que depois foi diluído em 1450µL de água desionizada. De seguida, retirou-se com uma pequena seringa esta mesma quantidade

(1500 μ l) dos respectivos “vials” e transferiu-se para uns novos, passando ainda por um filtro de 0,2 μ m. Para que o erro fosse idêntico para todos, o processo de passagem pelo filtro era precedido de uma lavagem com água desionizada pelo mesmo, uma vez que o filtro tende a reter alguma quantidade de solução.

Por fim, as amostras foram levadas ao HPLC e submetidas a análise.

4.6.2 Testes de EIS

Um dos métodos para avaliar a corrosão de metais é feito recorrendo à técnica de espectroscopia de impedância eletroquímica (EIS).

Depois de se ter à disposição as placas com as quais se pretendiam fazer os testes, procedeu-se à colagem, sobre as mesmas, de tubos plásticos sem fundo e de diâmetro conhecido. Para tal, utilizou-se araldite[®] na razão de 1/1 entre resina e endurecedor. Os tubos, ao serem colados às placas (**Figura 4.6**), criaram assim uma área definida de contacto entre a placa e o eletrólito que foi inserido posteriormente ao tubo.

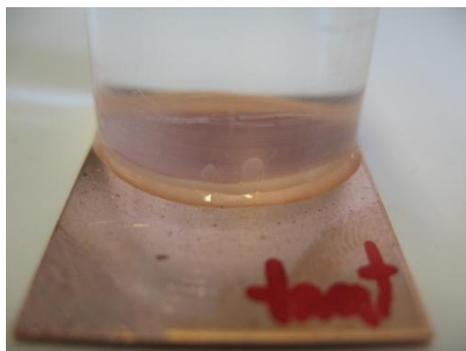


Figura 4.6 - Tubo colado sobre um substrato metálico.

Dependendo da natureza das placas, o eletrólito a ser utilizado foi diferente. No caso das placas de alumínio, o eletrólito foi de NaCl 0.5M e 0.05M, dependendo se fosse para um teste com ou sem revestimento, correspondentemente. Já para o cobre, como eletrólito foi usado o H₂SO₄ a pH=3. Esta escolha de eletrólitos está relacionada com as condições semelhantes onde estes metais estão inseridos na realidade. Por outro lado, a consistência do uso destas mesmas soluções e respectivas concentrações, ajudam a que se vá estabelecendo um termo comparativo com outros testes já realizados no âmbito de trabalhos que têm sido desenvolvidos pelo grupo.

Para placas revestidas, o procedimento resume-se à adição direta do eletrólito à placa, ficando este confinado ao volume do tubo (cerca de 10mL), momentos antes de se iniciar o teste. No entanto, para testes em solução a maneira de proceder foi um pouco diferente. Em termos sequenciais, primeiramente foram colocadas as várias bentonites que se pretenderam submeter ao teste em pequenos frascos e nas quantidades de 0.05g. Minutos antes de se iniciar o teste, foi adicionado o eletrólito (**Figura 4.7 – (a)**) ao frasco, seguido de agitação manual complementada com ultra-sons, num período de 5-10min. Tendo já o conjunto da placa com o tubo no local onde se efetua o teste, foi transferida toda a quantidade que se encontrava no frasco para o tubo, evitando a perda de bentonite que se poderia encontrar depositada no mesmo, com a ajuda de uma pipeta plástica ou de uma espátula.

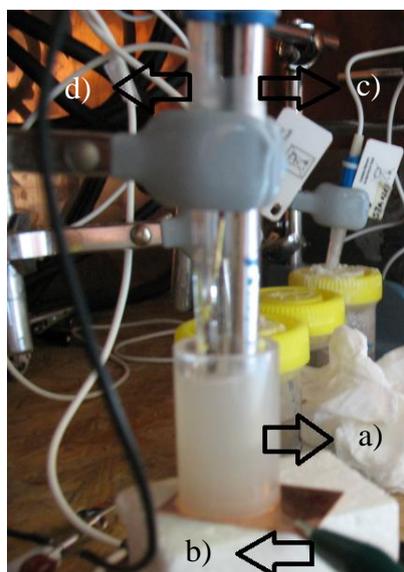


Figura 4.7 – Sistema montado para teste de EIS. Eletrólito (a), eletrodo de trabalho (b), eletrodo de referência (c), contra-eletrodo (d).

Sendo testes em solução ou em placas revestidas, após a adição das respectivas soluções ao tubo, o teste iniciou-se com a maior brevidade possível. O eletrodo de referência (**Figura 4.7 – (c)**) e o contra-eletrodo (**Figura 4.7 – (d)**) estão imersos no eletrólito. Já o eletrodo de trabalho é a própria placa metálica (**Figura 4.7 – (b)**).

Os testes realizados tanto ao cobre como à liga de alumínio compreenderam diferentes sistemas (em solução, revestidos, com ou sem modificações nas bentonites) e foram realizados num fentostáto GAMRY FAS2 com controlador PCI4. Esses sistemas eram sujeitos às seguintes condições de medição: intervalo de frequências 10^{-2} - 10^5 Hz,

com uma perturbação sinusoidal de 10 mV de amplitude. Os tempos de análise também variavam entre sistemas, no entanto, eram tipicamente realizados nos instantes iniciais, após 1 hora, 4 horas, 1 dia, 3 dias, 1 semana, 10 dias, 2 semanas, 21 dias e 1 mês. Esta análise era complementada com registo fotográfico de cada amostra nos diferentes tempos.

CAPÍTULO 5

Resultados e Discussão

5. Resultados e Discussão

5.1 Caracterização dos Materiais

Segue-se a exposição e discussão quanto à caracterização dos materiais envolvidos neste trabalho. Como foi mencionado anteriormente, as bentonites foram sujeitas a intercalação com cátions metálicos e, posteriormente, também intercaladas com espécies orgânicas de carga positiva (extratos acidificados contendo antocianinas). Foram realizados testes de DRX, FTIR, TGA, SEM, DLS e Potencial Zeta no que afeta a sua caracterização.

5.1.1 DRX

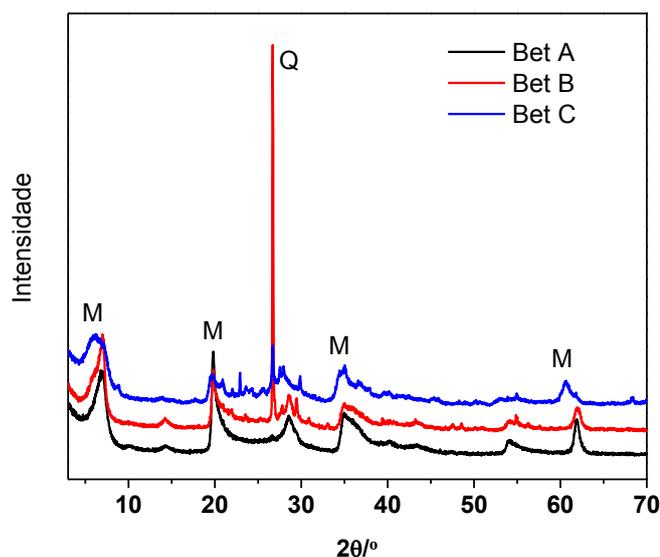


Figura 5.1 – Espectros de DRX relativos às bentonites Bet A, Bet B, Bet C.

A **Figura 5.1** apresenta os espectros de DRX das três bentonites que serviram de base ao trabalho desenvolvido, Bet A, Bet B e Bet C. Todas as bentonites são constituídas maioritariamente por montmorilonite intercaladas com sódio (reflexões atribuídas à montmorilonite estão indicadas na **Figura 5.1** com a letra “M”). No caso da Bet B e Bet C existem outras fases. Em particular, o pico observado a $2\theta=26,69^\circ$ pode ser atribuído à

presença de quartzo (Q), tal como indicado no trabalho de Naswir e colegas [42]. No caso da Bet C coexistem diferentes formas de montmorillonite, uma vez que as reflexões atribuídas à montmorillonite são assimétricas seguindo a sobreposição de pelo menos duas formas diferentes de montmorillonite.

A determinação da composição exacta e consequentemente outros dados cristalográficos não foi possível devido à ausência na base de dados do equipamento de DRX e da literatura disponível. No entanto, foi possível apurar que a montmorillonite é do tipo T-O-T, o que significa a existência de 2 camadas tetraédricas separadas por uma camada octaédrica (ver capítulo 2). As reflexões associadas com a montmorillonite estão indicadas na **Figura 5.2** para a Bet A, antes e depois da modificação com o catião cálcio (Ca^{2+}).

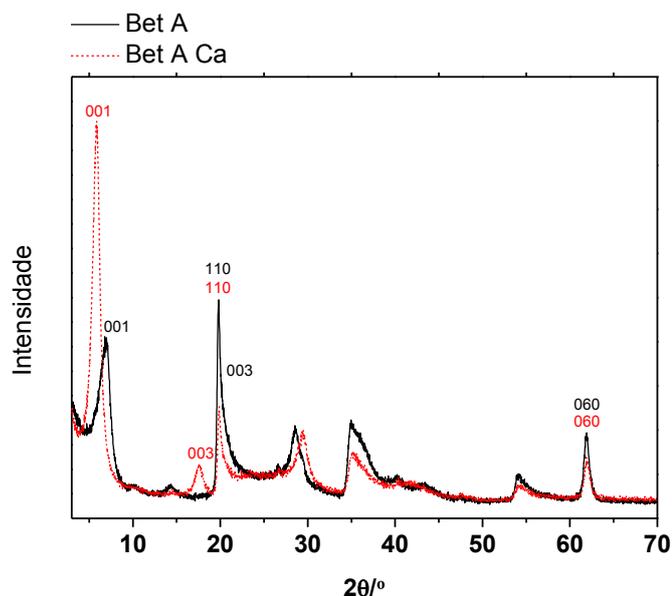


Figura 5.2 – Espectro de DRX com as principais reflexões da montmorillonite indicadas para Bet A e Bet A Ca.

No caso da Bet A, a reflexão (001) ocorre a $2\theta = 6,89^\circ$, (003) e (110) estão sobrepostas e ocorrem a $19,68^\circ$, e a reflexão (060) ocorre a $61,89^\circ$. Após o tratamento com a adição de Ca^{2+} , apenas a reflexão (001) e correspondente harmónico (003) mudam de posição. A reflexão (001) está relacionada com o espaço basal d (ver secção 2.5.1) e a sua variação pode ser interpretada como alteração da composição ao nível dos catiões e moléculas de água intercalados nas galerias (**Figura 5.2**).

Na **Figura 5.3** apresenta-se apenas a zona do espectro de DRX referente à reflexão (001) com os respectivos valores de d calculados para a Bet A antes e após tratamento com diferentes inibidores catiónicos.

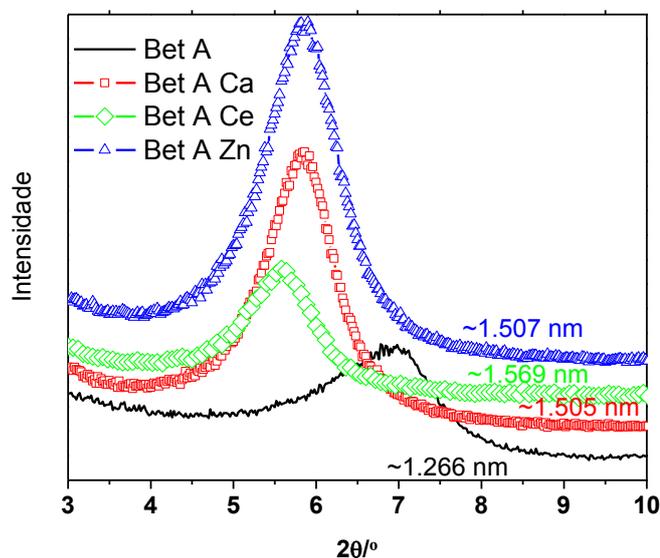


Figura 5.3 – Espectro de DRX a baixos ângulos da bentonite Aldrich (Bet A) intercalada com diferentes inibidores.

Quando a Bet A é sujeita a tratamento com diferentes catiões, verifica-se a ocorrência da expansão do espaço basal, consistente com as diferenças de tamanho consideráveis entre o catião Na^+ e os catiões Ca^{2+} , Zn^{2+} e Ce^{3+} . No entanto, os valores obtidos por subtração da camada da montmorilonite que, de acordo com os dados da literatura é aproximadamente 1nm [43] são elevados, considerando simplesmente o diâmetro (raio iónico) dos diferentes catiões (**Tabela IV**). Dos valores apresentados, é evidente que a expansão do espaço basal não se deverá apenas à substituição de Na^+ por Ca^{2+} , Zn^{2+} e Ce^{3+} mas também à entrada de moléculas de água. A Bet C foi também tratada com sal de Zn^{2+} , e as alterações estruturais verificadas foram idênticas às indicadas para a Bet A.

Na **Figura 5.4** apresentam-se os espectros de DRX para a intercalação dos extractos de antocianinas. Tal como no caso dos catiões metálicos, verifica-se um aumento do espaço basal. Na intercalação realizada à temperatura ambiente (Bet Ant RT) verifica-se que o pico associado com a reflexão (001) torna-se mais assimétrico do que o pico para a

Bet A, antecipando algum grau de intercalação de espécies que resultam na expansão do espaço basal. Esta assimetria torna-se mais evidente para a intercalação realizada em refluxo (Bet Ant Refluxo). No entanto, nestes casos não há uma substituição total de cátions Na^+ .

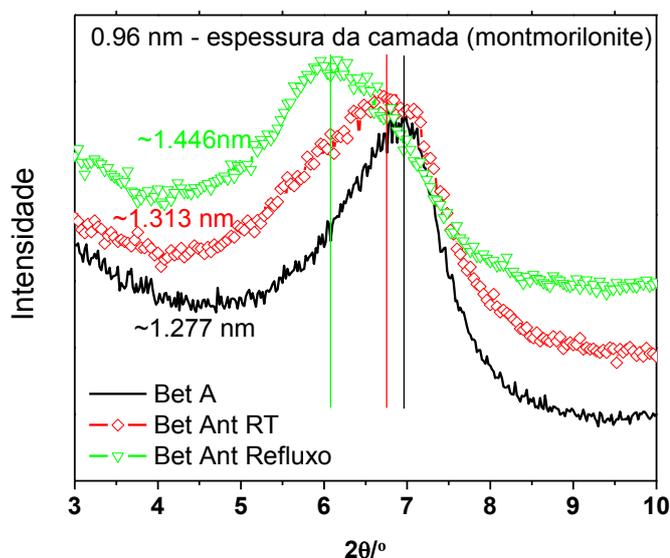


Figura 5.4 – Espectro de DRX para a Bet A antes e após a reação com extractos de antocianinas à temperatura ambiente (Bet Ant RT) e em refluxo (Bet Ant Refluxo).

Tabela IV – Determinação da altura da galeria na Bet A após substituição de cátions e comparação com o diâmetro dos cátions obtido dos raios iónicos revistos por Shannon [44].

Amostra	d (obtido a partir de 001) (Å)	Altura da galeria (Å)	Diâmetro dos cátions (Å) [22]
Bet A	12,66	2,66	2,04 (Na^+)
Bet A Ca	15,05	5,05	2,00 (Ca^{2+})
Bet A Zn	15,07	5,07	1,20 (Zn^{2+})
Bet A Ce	15,69	5,69	2,28 (Ce^{3+})

5.1.2 FTIR

Recorreu-se à espectroscopia de infravermelho nas amostras de bentonite e de antocianinas com o objetivo de complementar os dados estruturais de DRX. Ao permitir a identificação de modos de vibração associados com diferentes grupos funcionais nas amostras, a espectroscopia de infravermelho é utilizada neste trabalho para determinar se ocorrem alterações significativas (aparecimento/desaparecimento) de modos de vibração após a intercalação das espécies catiónicas (inibidores de corrosão e sensores de pH).

Na **Figura 5.5** apresenta-se os espectros da Bet A, antes e após modificação com cátions metálicos.

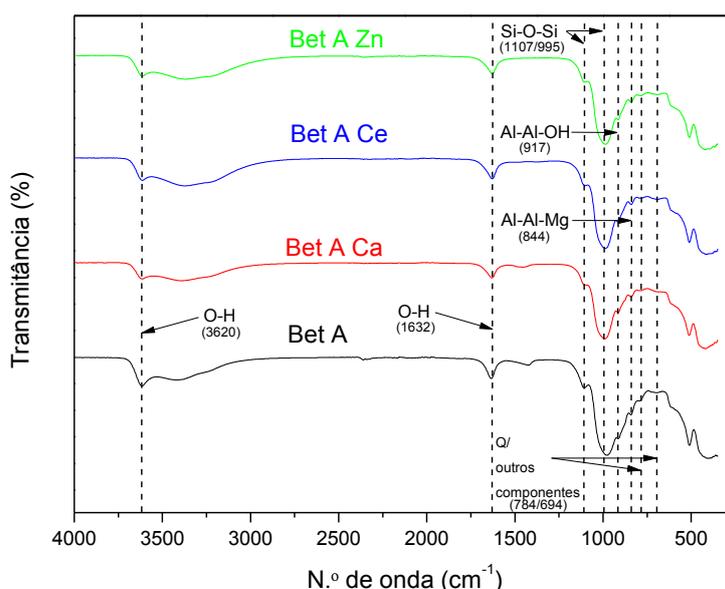


Figura 5.5 – Espectro de FTIR de Bet A antes e após intercalação de inibidores de corrosão.

A banda a 3620 cm^{-1} corresponde a vibrações de alongação linear OH das moléculas de água entre as camadas na estrutura da bentonite, enquanto que a 3409 cm^{-1} é atribuída ao mesmo grupo mas adsorvido à superfície da bentonite [45, 46]. A banda a 1632 cm^{-1} é atribuída a modos de vibração angular do grupo O-H [46]. As bandas a ~ 1107 e 995 cm^{-1} estão associadas às vibrações de coordenação entre átomos de Si-O nos grupos Si-O-Si no plano tetraédrico (esta banda é característica da montmorilonite) [45, 46]. A

banda a 917 cm^{-1} está relacionada com a flexão do grupo OH da ligação AlAlOH, no plano octaédrico, bem como na banda a 844 cm^{-1} relativa à ligação AlAlMg [45]. Bandas a $\sim 784\text{ cm}^{-1}$ e $\sim 694\text{ cm}^{-1}$ correspondem a outros componentes presentes na bentonite, externos a esta, nomeadamente ao quartzo [47]. Não existem alterações significativas nos espectros de FTIR com a intercalação dos cátions metálicos.

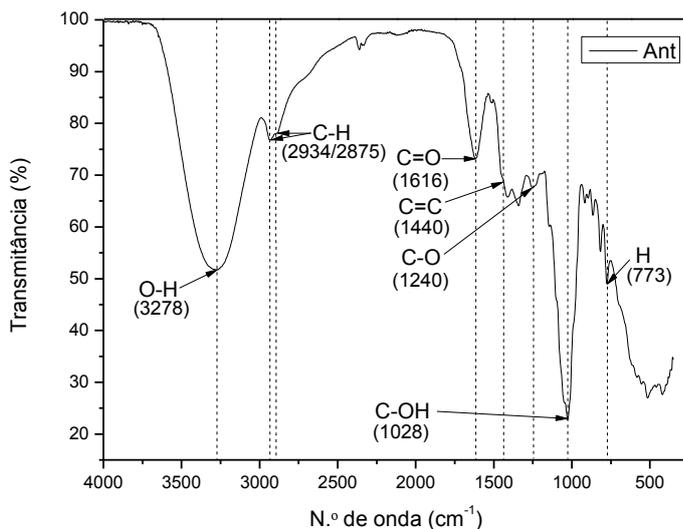


Figura 5.6 – Espectro de FTIR de Antocianinas.

Na **Figura 5.6** apresenta-se o espectro de FTIR obtido para os extratos de antocianinas. A banda a 3278 cm^{-1} está associada à vibração de distensão de grupos O-H, nomeadamente presentes nos compostos fenólicos. A números de onda de 2934 cm^{-1} ocorre bandas associadas com o estiramento do grupo C-H. As vibrações de distensão entre carbono e oxigénio do grupo carbonilo por ligação dupla são atribuídas à banda de 1616 cm^{-1} . A banda a 1240 cm^{-1} corresponde à ligação C-O de éteres alifáticos. e a banda a 773 cm^{-1} poderá corresponder à deformação angular de hidrogénios adjacentes no anel aromático [48, 49]. A análise de FTIR do extrato permite concluir que a extração de antocianinas foi bem sucedida.

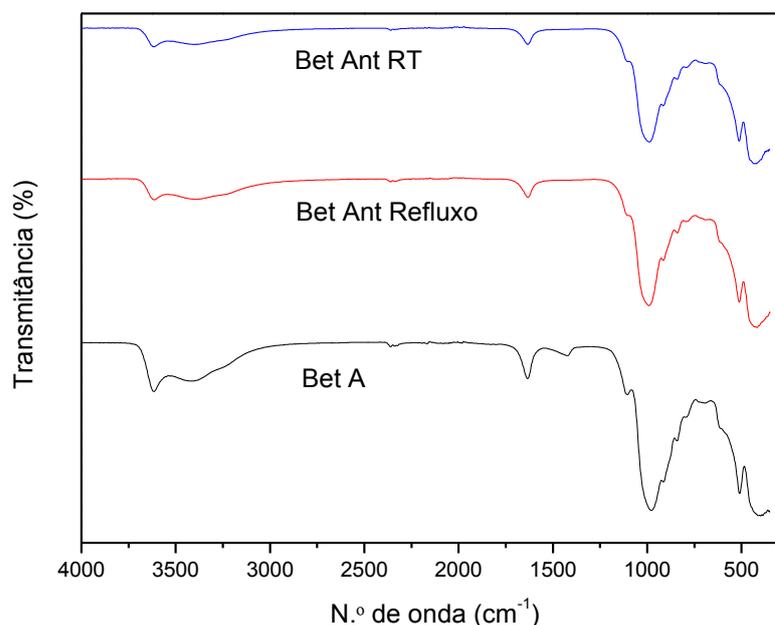


Figura 5.7 – Espectro de FTIR de Bet A e Bet A com intercalação de antocianinas (em refluxo e à temperatura ambiente).

Pela sobreposição dos espectros de FTIR (**Figura 5.7**) da Bet A com os outros dois correspondentes à intercalação com bentonites, não há diferenças visíveis. Este facto remete provavelmente para uma intercalação não sucedida ou, se sim, em quantidades muito reduzidas. Tal conclusão advém de não existirem bandas características de ligações entre grupos orgânicos, típicos das antocianinas. Para complementar os estudos de FTIR para as bentonites modificadas com extractos de antocianinas efectuou-se uma análise térmica da Bet A, antes e depois da modificação com os referidos extractos.

5.1.3 TGA

A análise termogravimétrica foi efetuada de forma a conhecer-se o perfil de degradação da Bet A para posterior comparação com a Bet Ant Refluxo e assim ser possível tirar-se conclusões sobre a possibilidade de intercalação de compostos orgânicos, nomeadamente dos extractos com antocianinas.

A degradação da bentonite (**Figura 5.8**) é um processo caracterizado por 2 fases distintas. A primeira fase corresponde à perda de maior quantidade de massa (cerca de 10%) e ocorre à temperatura aproximada de 100°C. Esta perda de massa é atribuída à eliminação de moléculas de água intercaladas na estrutura da bentonite. A segunda fase situa-se entre os 500°C e os 700°C e corresponde à desidroxilação das estruturas amorfas das smectites [50].

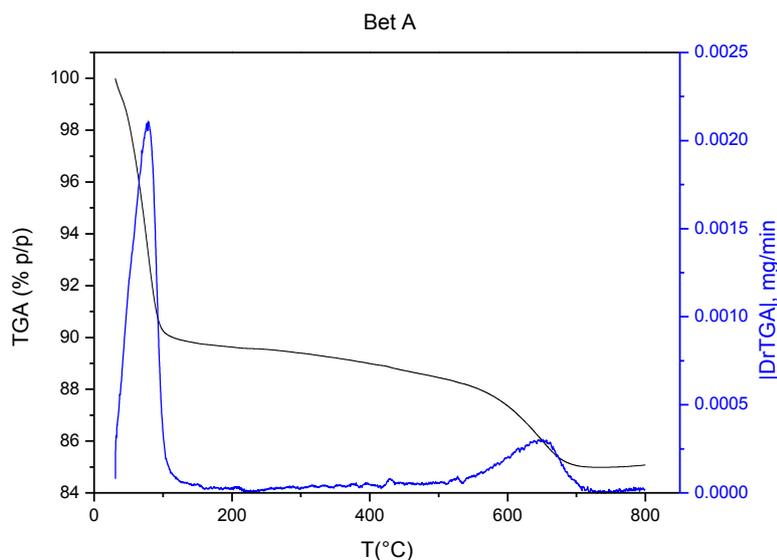


Figura 5.8 – Termograma de TGA e |DrTGA| da BetA.

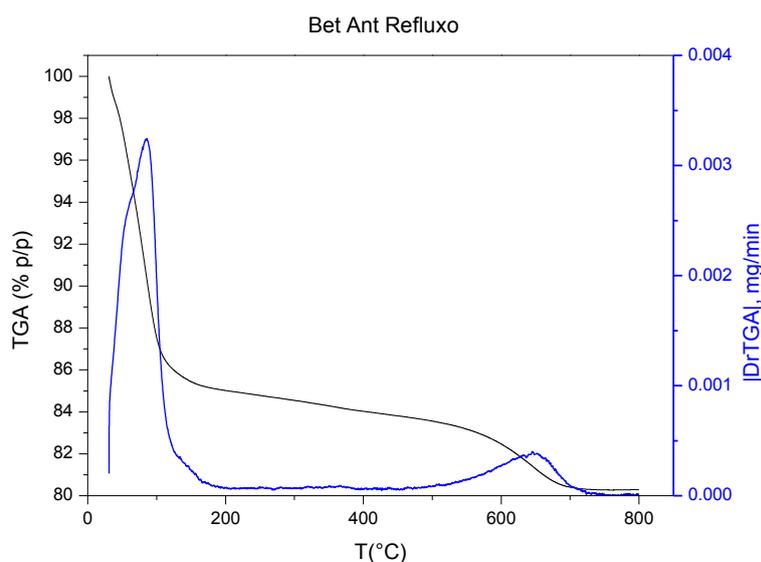
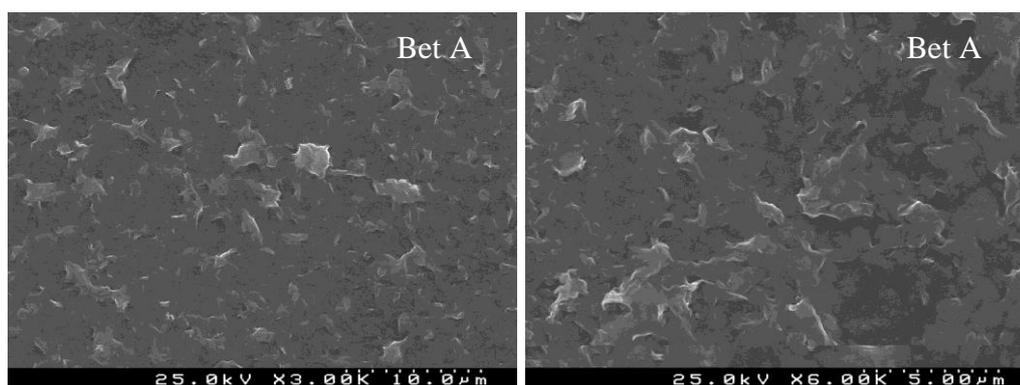


Figura 5.9 – Termograma de TGA e |DrTGA| da Bet Ant Refluxo.

O termograma obtido para a Bet Ant Refluxo (**Figura 5.9**) é semelhante ao obtido para a Bet A, onde se verifica que não há degradação correspondente a compostos orgânicos (a cerca de 200°C) e conseqüentemente justifica a ausência de antocianinas ou outros compostos orgânicos intercalados. Estes resultados estão de acordo com os resultados obtidos por FTIR onde não se observou bandas características de antocianinas, sendo possível afirmar que a intercalação destas não ocorreu. A razão da expansão das galerias da bentonite quando sujeita ao tratamento com os extractos acidificados, tal como observado por DRX, poderá ter que ver com o aumento de moléculas de água intercalada. O sucedido vem com base na observação da análise TGA, onde ocorre maior perda de massa para a Bet Ant Refluxo (~12%). Outra razão surge por eventuais cátions inorgânicos presentes nos extractos e que não foram identificados neste trabalho.

5.1.4 SEM

As **Figuras 5.10** e **5.11** apresentam imagens de SEM obtidas para as amostras de bentonites antes e após diferentes modificações. É possível constatar que as partículas de bentonite apresentam uma morfologia em placa, com o comprimento tipicamente na gama de alguns micrómetros e altura/espessura submicrométrica (possivelmente inferior a 200 nm). As amostras Bet A e Bet B parecem apresentar partículas com tamanhos inferiores às da amostra Bet C o que poderá estar relacionada com a forma como as amostras são preparadas (por exemplo: diferentes tratamentos mecânicos).



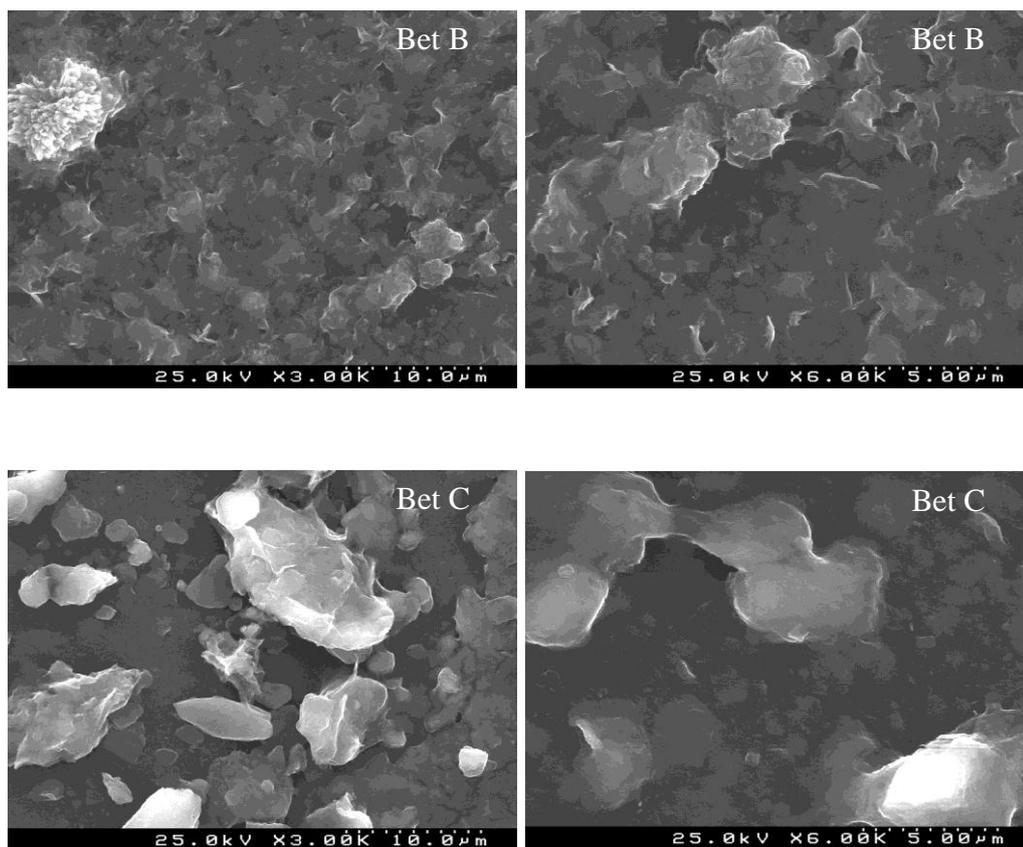


Figura 5.10 – Imagens de SEM das bentonites A, B e C a diferentes ampliações.

Após a substituição de Na^+ com os diferentes catiões (**Figura 5.11**) não se verificou alterações morfológicas significativas nas bentonites.

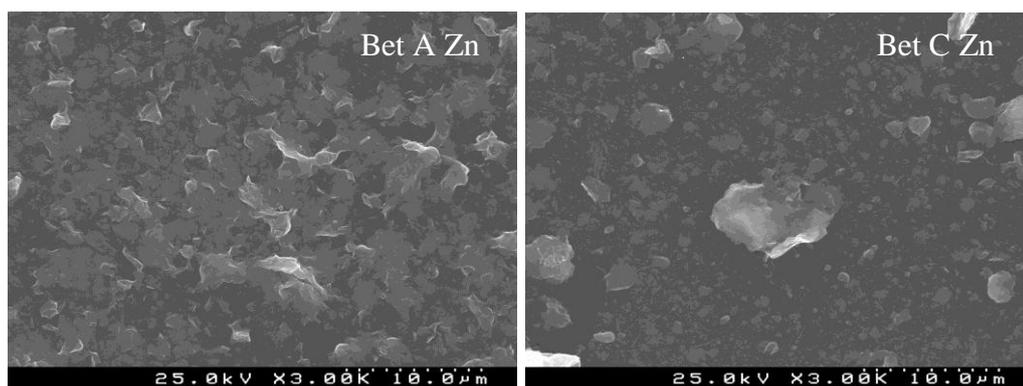


Figura 5.11 – Micrografias por SEM das bentonites intercaladas com zinco à mesma ampliação.

5.1.5 DLS e Potencial Zeta

A análise de DLS e Potencial Zeta foi realizada no mesmo aparelho, tal como descrito no capítulo 4. Sabendo que a morfologia das partículas de bentonite é de placas irregulares, é necessário ter em atenção que os valores de tamanho de partículas obtidos por DLS correspondem ao diâmetro hidrodinâmico (D_H), que é obtido a partir do coeficiente de difusão (D) de acordo com a equação de Stokes-Einstein (Eq. 10) [51]:

$$D_H = \frac{kT}{6\pi\eta D} \quad \text{Eq. 10,}$$

Onde k é a constante de Boltzman ($1,38 \times 10^{-23} \text{JK}^{-1} \text{mol}^{-1}$), T a temperatura (K), e η a viscosidade do solvente (Pa s).

Na **Figura 5.12** apresenta-se a distribuição em volume do tamanho de partículas de Bet A e o respectivo gráfico cumulativo. Na **Tabela V** apresentam-se os diâmetros para as partículas que correspondem a 10% da população com os tamanhos mais pequenos D10, 50% da população D50 (mediana), e 90% da população D90, obtidos para todos os sistemas estudados.

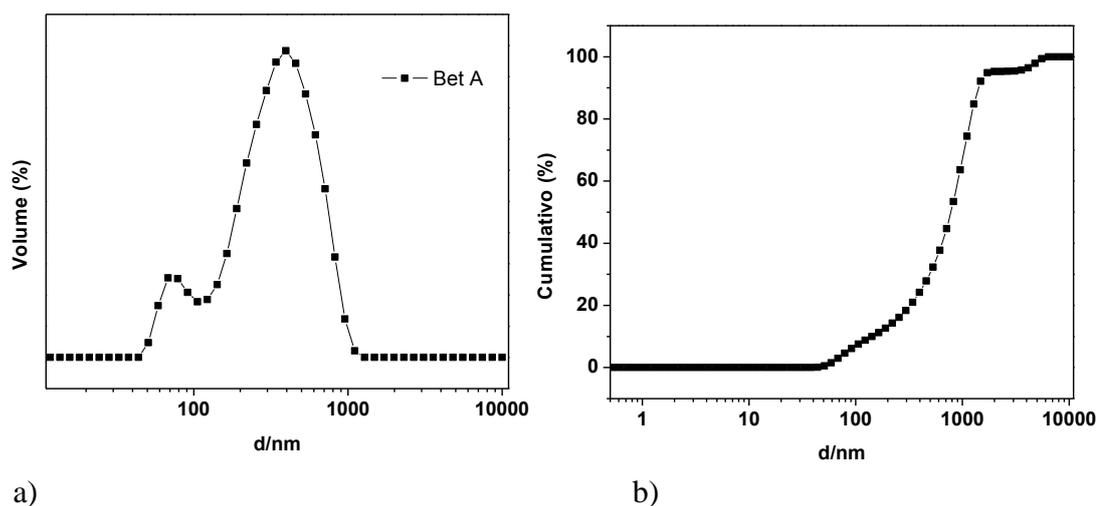


Figura 5.12 – Distribuição do tamanho das partículas em volume (a) e gráfico cumulativo correspondente em percentagem (b).

Recorrendo aos dados do gráfico cumulativo da distribuição do tamanho das partículas em volume é possível determinar que D10 é 140 nm, D50 é 771 nm e D90 1418 nm. A partir dos dados obtidos de SEM, é possível verificar que a morfologia das partículas de bentonite é em placa e que não ocorre alterações significativas após intercalação dos catiões. Considerando que o DLS mede o raio hidrodinâmico (dispersão de luz é considerada ocorrer por ação de partículas esféricas e maciças), é possível estimar este parâmetro aproximando a geometria das bentonites a esferóides ou discos, de acordo com as seguintes equações [52]:

$$D_H = a \frac{(1-\lambda^2)^{1/2}}{\cos^{-1} \lambda} \quad \text{Eq. 11,}$$

Onde $\lambda = b/a$, a e b correspondem ao comprimento do eixo mais longo (a) e mais curto (b) da esferóide. Caso b tenda para 0, a esferóide passa ser um disco e é assim reduzida à equação abaixo:

$$D_H = \frac{2a}{\pi} \quad \text{Eq. 12}$$

Analisando as imagens de SEM da **Figura 5.10**, considera-se que os parâmetros a e b correspondem a aproximadamente 1000nm e 200nm para Bet A e Bet B, e 2000nm e 200nm para Bet C, obtendo-se $D_H = 584\text{nm}$ (637nm) para Bet A e Bet B, e 122 nm (1274nm) para Bet C, de acordo com a **Eq. 11**. De acordo com os resultados apresentados na **Tabela V**, o D_H estimado pelas equações acima apresentadas é próximo de D50 para Bet A e Bet B, mas após substituição com inibidores de corrosão, as partículas tornam-se menos estáveis do ponto de vista coloidal o que pode levar a processos de aglomeração e/ou sedimentação que explicam a diminuição/aumento significativo nos valores de D50, sem que se verifique a mesma variação significativa nas imagens de SEM, pelo que os dados de DLS para partículas com esta geometria complexa deve ser analisada com cuidado.

Da mesma forma, para a Bet C não se consegue quantificar as partículas maiores detectadas na **Figura 5.10**, o que pode significar que grande fração de partículas não esteja a ser devidamente quantificada devido à ocorrência de sedimentação durante as medições.

Tabela V – Distribuição de tamanho de partículas (em volume) e potencial zeta.

Amosta	D10 (nm)	D50 (nm)	D90 (nm)	Potencial zeta (mV)
Bet A	140	771	1418	-38.0
Bet A Ca	98	316	625	-15.5
Bet A Zn	106	335	888	-24.8
Bet A Ce	186	1143	1759	-25.8
Bet B	114	750	4301	-39.3
Bet C	76	413	763	-46.3
Bet C Zn	*	*	*	-16.3

(*) Relatório de baixa qualidade

5.2 Desempenho dos Materiais

Nesta secção serão expostos dados relativos a testes de desempenhos dos materiais analisados anteriormente. Mais especificamente serão apresentados resultados referentes aos estudos de libertação de inibidores de corrosão intercalados previamente em bentonites, seguindo-se um estudo espectrofotométrico do desempenho das antocianinas em solução em função do pH, finalizando com testes de corrosão para substratos de alumínio e cobre.

5.2.1 Estudos de Libertação de Espécies

Uma vez que o trabalho prende-se na atuação de inibidores incorporados em bentonites como forma de combate à corrosão em substratos metálicos, tem de se definir quais as condições em que ocorre a libertação dos inibidores. Em particular, era necessário

determinar se o inibidor intercalado responde a (i) gradientes de concentração de cátions em solução e (ii) ao tipo de cátions. No primeiro caso, estudou-se a libertação do inibidor Ca^{2+} para diferentes concentrações de NaCl, enquanto no segundo caso usou-se a mesma concentração de Na^+ e Al^{3+} a fim de se determinar se as bentonites libertam/permutam de forma preferencial Ca^{2+} , em particular se são “sensíveis” à reação de oxidação do substrato metálico. Nesta fase, apenas o cátion Ca^{2+} foi estudado devido à metodologia usada para detecção e quantificação dos cátions (HPLC/cromatografia iônica) permitir apenas a quantificação de Al^{3+} e Na^+ e Ca^{2+} . Os resultados obtidos são apresentados na **Figura 5.13**.

Na **Figura 5.13** verifica-se que a quantidade de Ca^{2+} libertado aumenta com o aumento de Na^+ em solução, o que é consistente com um mecanismo de permuta iônica que regula a libertação/intercalação das espécies catiónicas. Por outro lado, e igualmente relevante, uma maior quantidade de Ca^{2+} é libertado na presença de Al^{3+} do que para a mesma concentração de Na^+ , o que permite concluir que cátions com maior densidade de carga têm maior afinidade para a bentonite (montmorilonite) e por outro lado, que a libertação de inibidor é preferencialmente despoletada pelas reações anódicas de dissolução do substrato metálico (**Figura 5.14**).

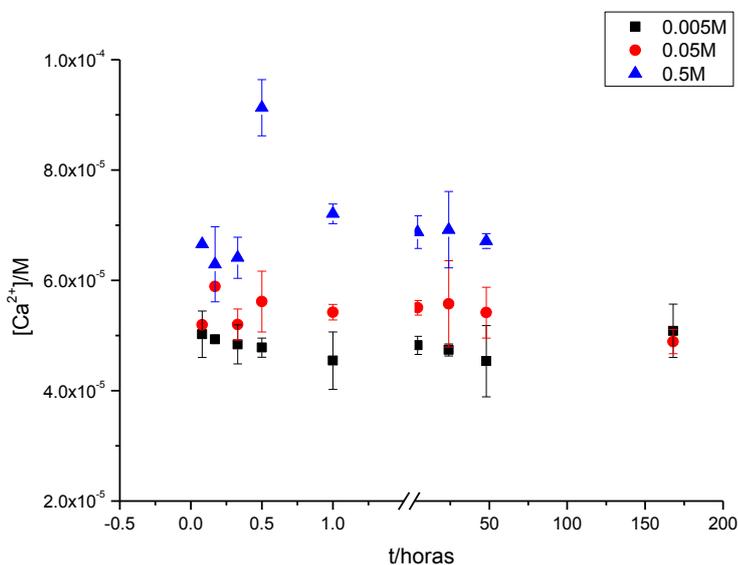


Figura 5.13 – Concentração de cálcio ao longo do tempo em diferentes concentrações molares de NaCl na Bet A Ca.

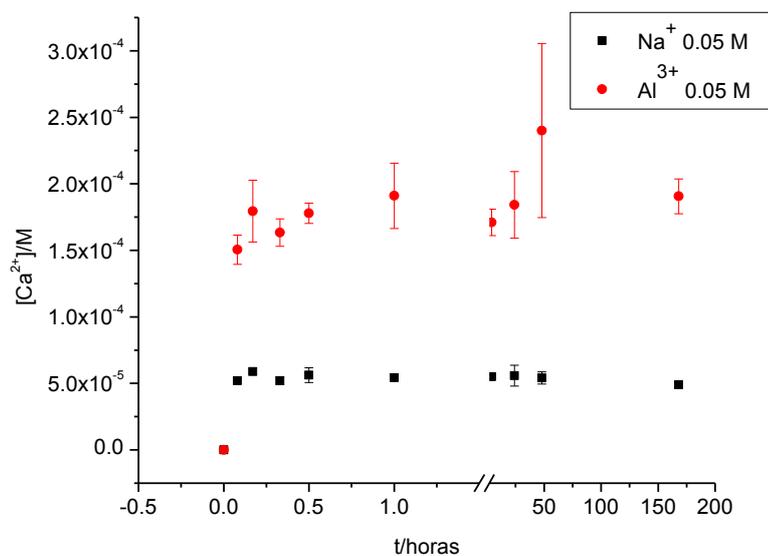


Figura 5.14 – Concentração de cálcio ao longo do tempo em concentrações molares de 0.05 em AlCl₃ e NaCl na Bet A Ca.

5.2.2 Antocianinas em Solução

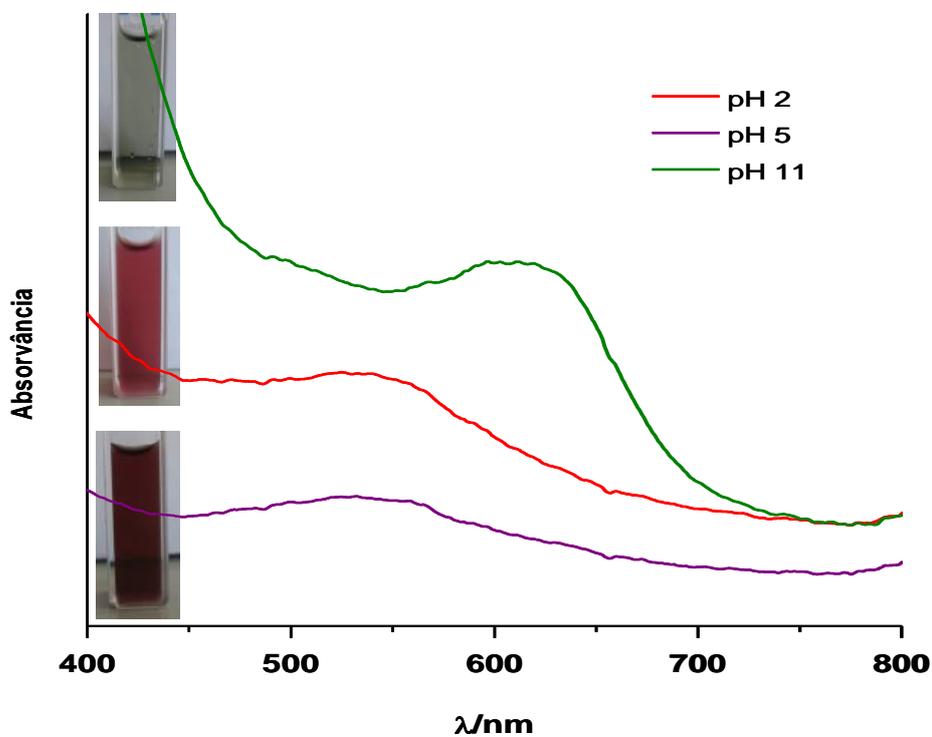


Figura 5.15 – Espectro de UV-Vis e imagens correspondentes obtidas para os extractos de antocianinas a diferentes valores de pH.

Os espectros de UV-Vis das antocianinas extraídas da casca de mirtilo foram adquiridos para comprimentos de onda entre os 400 e os 800nm e valores de pH a variar entre 2 e 11. Os resultados foram obtidos sem isolamento e purificação das mesmas não sendo o intuito deste trabalho atribuir a cada componente a mudança de cor respetiva, mas sim estabelecer a relação entre a variação de cor com a mudança de pH. Estes resultados foram importantes, por exemplo, no passo de acidificação da solução para posterior intercalação com a bentonite, sendo possível verificar ao longo desta reação se havia mudança de cor e conseqüente variação no valor do pH que poderia afetar o sucesso experimental.

A medição da absorvância para os 3 valores de pH foi possível devido à transformação estrutural das antocianinas em função do pH. Foram escolhidos valores espaçados de pH para comparação e melhor visualização na diferença de cor. Os resultados obtidos encontram-se na **Figura 5.15** onde é possível verificar que para o valor de pH 2, existe 1 banda característica a cerca de 520nm correspondente à cor vermelho-escuro, para pH 5 o valor máximo de comprimento de onda é de 540nm correspondendo à cor púrpura e para pH 11, esse mesmo valor é de 620nm correspondendo à cor azul-esverdeada. Estes resultados são suportados pelas imagens das cuvettes contendo extractos de antocianinas a diferentes pHs. Assim, demonstrou-se que os extractos obtidos a partir de mirtilos contêm antocianinas e que estas respondem a mudanças de pH em solução, podendo ser utilizadas como moléculas indicadoras de alterações de pH associadas aos processos de corrosão.

Estes resultados ajudaram à confirmação do sucesso de extração de antocianinas.

5.2.3 EIS

O desempenho das bentonites modificadas na proteção contra a corrosão foi investigada para dois substratos diferentes, nomeadamente liga de alumínio 2024-T3 e cobre. A referida liga de alumínio é atualmente utilizada na indústria aeronáutica, enquanto o cobre é um substrato relevante para várias aplicações em que a elevada condutividade térmica é um parâmetro relevante (permutadores, caldeiras). Para monitorizar o desempenho anti-corrosão das bentonites preparadas, recorreu-se à técnica de

espectroscopia de impedância eletroquímica (EIS). As bentonites foram testadas em solução, sendo diretamente adicionadas ao eletrólito, bem como aditivos adicionados à formulação de sol-gel utilizada neste trabalho.

Os eletrólitos utilizados para monitorizar a degradação dos substratos de alumínio e cobre estão relacionados com as aplicações acima apresentadas para os diferentes metais: no caso do alumínio, a presença de eletrólitos contendo cloretos é particularmente prejudicial para a estabilidade do óxido que cobre a superfície do alumínio. Por outro lado, no caso do cobre utilizado em permutadores de calor, a acidez que provém da combustão de gases contendo enxofre e azoto, e que resulta na formação de ácido sulfuroso, sulfúrico e nítrico, é um factor relevante para a degradação do cobre. Assim, utilizou-se soluções de NaCl nos estudos de corrosão para a liga de alumínio (AA2024-T3), e H₂SO₄ a pH=3 para estudos com cobre.

5.2.3.1 Liga de Alumínio 2024-T3 – Estudos em Solução

Na **Figura 5.16**, apresenta-se os espectros de EIS para AA2024-T3 a diferentes tempos de imersão, numa solução com concentração de 0.05 M em NaCl. Ao fim de uma hora observa-se a ocorrência de uma constante de tempo, à frequência de 10¹ Hz, e o aparecimento de uma segunda constante de tempo para $f < 10^{-1}$ Hz. A primeira constante de tempo é atribuída à resposta da dupla camada e à resistência de transferência de carga, enquanto a constante de tempo que ocorrerá a mais baixas frequências estará relacionada com processos controlados por transporte de massa. Com o passar do tempo de imersão, os valores de impedância diminuem, e as constantes de tempo anteriormente identificadas ocorrem a frequências ligeiramente mais baixas. A **Tabela VI** apresenta as imagens das amostras para tempos em que foram realizados os ensaios de impedância eletroquímica. É clara a diferença da superfície com aparecimento de picadas e produtos de corrosão ao longo do tempo.

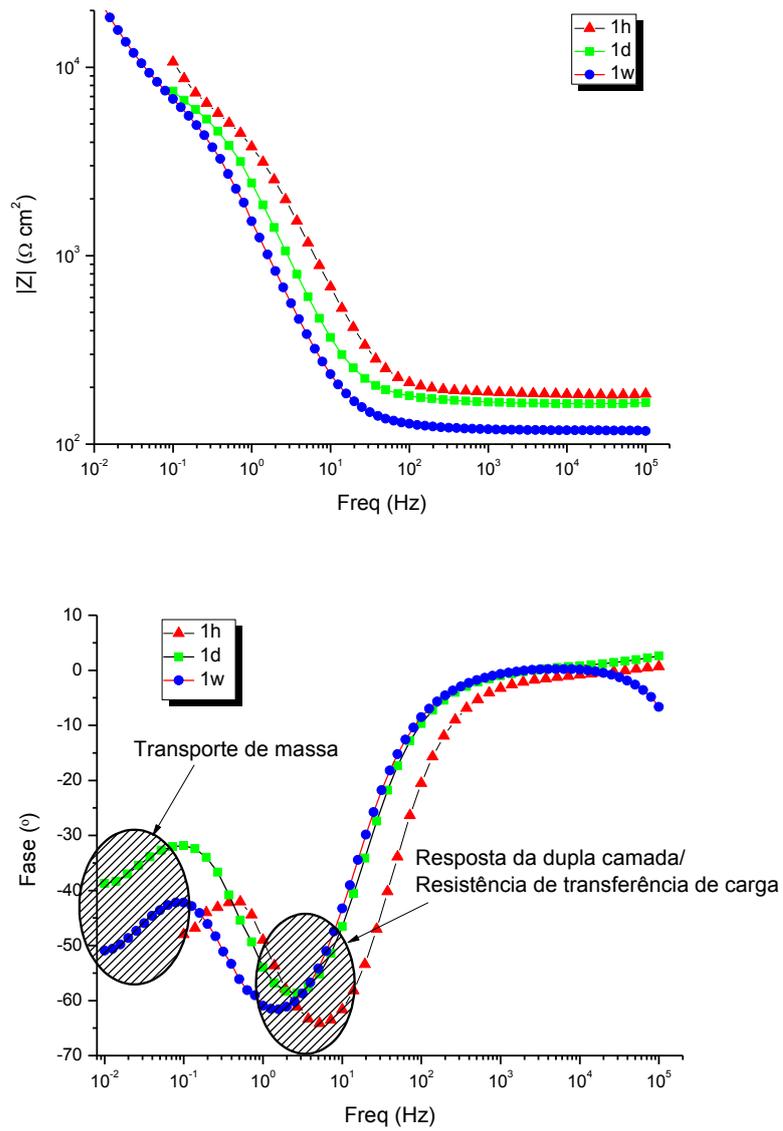
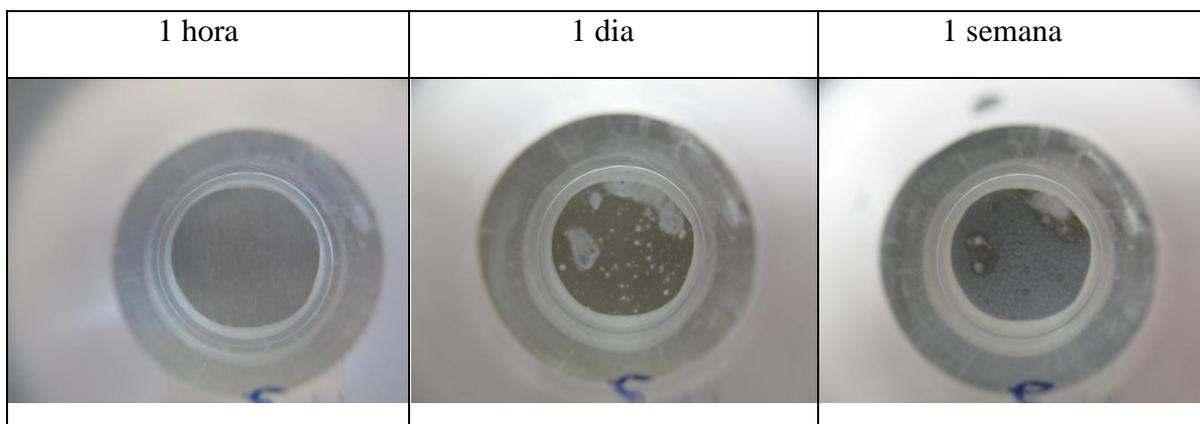


Figura 5.16 – Diagramas de Bode de placas de AA2024-T3 imersas em 0.05M NaCl a diferentes tempos: 1 hora (1h), 1 dia (1d) e 1 semana (1w).

Tabela VI – Fotografias relativas às placas de alumínio em contacto com o eletrólito nos tempos correspondentes à análise de EIS.



Na **Figura 5.17**, comparam-se os espectros de EIS ao fim de 1 dia de imersão para as três bentonites não modificadas estudadas, Bet A, Bet B e Bet C. Existe uma diferença no desempenho da Bet A em comparação com as dos outros dois sistemas, onde a mesma apresenta valores de impedância mais baixos. Não é clara a razão para tal resultado, mas antecipa-se que isto possa estar relacionado com diferenças relativas na composição das bentonites, nomeadamente ao nível da percentagem de montmorilonite em comparação com outras fases minerais, como o quartzo. A Bet A é a que apresenta maior percentagem de montmorilonite em relação às Bet B e Bet C. Considerando que apenas a montmorilonite é responsável pela permuta de catiões e que a troca de Na^+ com catiões divalentes e trivalentes ocorrer facilmente, é possível que a montmorilonite contendo Na^+ acelere a dissolução de Al^{3+} , uma vez que este catião pode ser facilmente intercalado a partir da solução (ver estudos de libertação apresentados anteriormente) e que a diminuição da concentração de Al^{3+} aumente a dissolução de Al^{3+} . Por outras palavras, a presença de permutadores catiónicos com espécies facilmente permutáveis (lábeis) parecem funcionar como acelerador de corrosão.

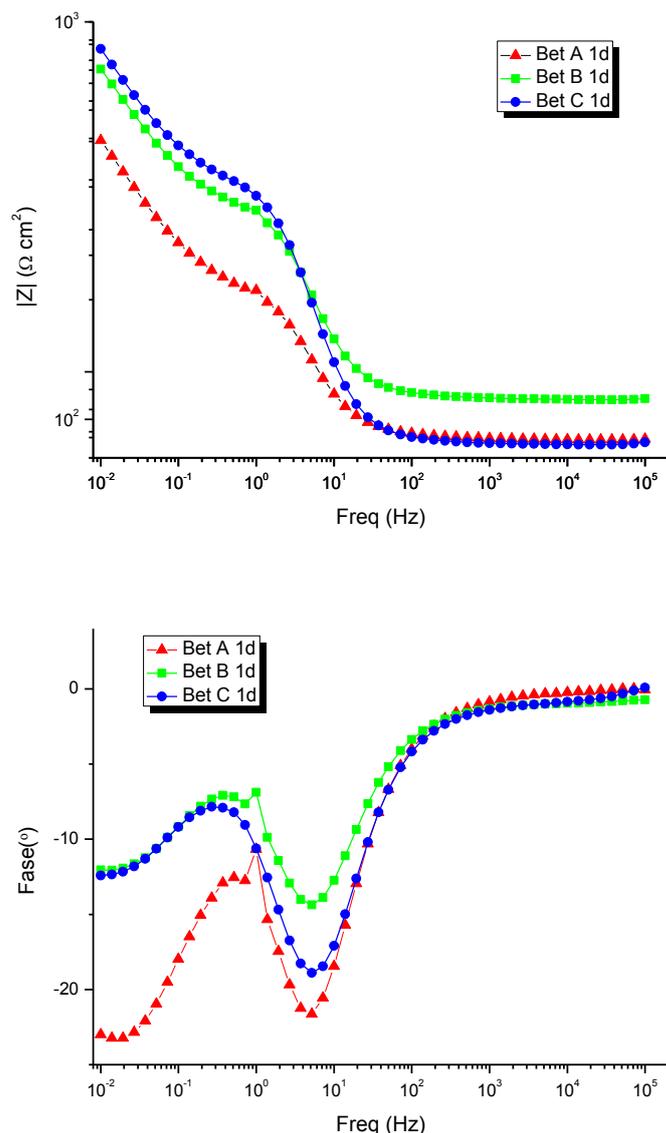


Figura 5.17 – Diagramas de Bode de placas de AA2024-T3 com bentonites não modificadas, imersas em 0.05M NaCl, após 1 dia.

No entanto, o efeito de “acelerador” de corrosão é fortemente alterado quando se intercalam os cátions Ca^{2+} , Zn^{2+} e Ce^{3+} (**Figura 5.18**). Nestes casos em particular, verifica-se que a impedância a baixas frequências é pelo menos uma ordem de magnitude superior do que no caso das bentonites não modificadas. Para além disso, a constante de tempo para frequências intermédias é agora atribuída à resposta do óxido de alumínio nativo que reveste o substrato, o que significa que o substrato está mais protegido, porém a constante de tempo que ocorre a mais baixas frequências corresponde à resposta da dupla camada (reação de corrosão).

Fazendo uma seriação da impedância a baixas frequências (10^{-2} Hz), verifica-se que $Z(\text{Bet A Zn}) < Z(\text{Bet A Ca}) < Z(\text{Bet C Zn}) < Z(\text{Bet A Ce})$. Duas conclusões podem ser retiradas destes resultados: para o mesmo catião intercalado a Bet C apresenta um melhor desempenho que a Bet A; para a mesma bentonite o desempenho está de acordo com a eficiência relativa dos inibidores (Ce^{3+} é um melhor inibidor do que Zn^{2+}) [7, 53, 54].

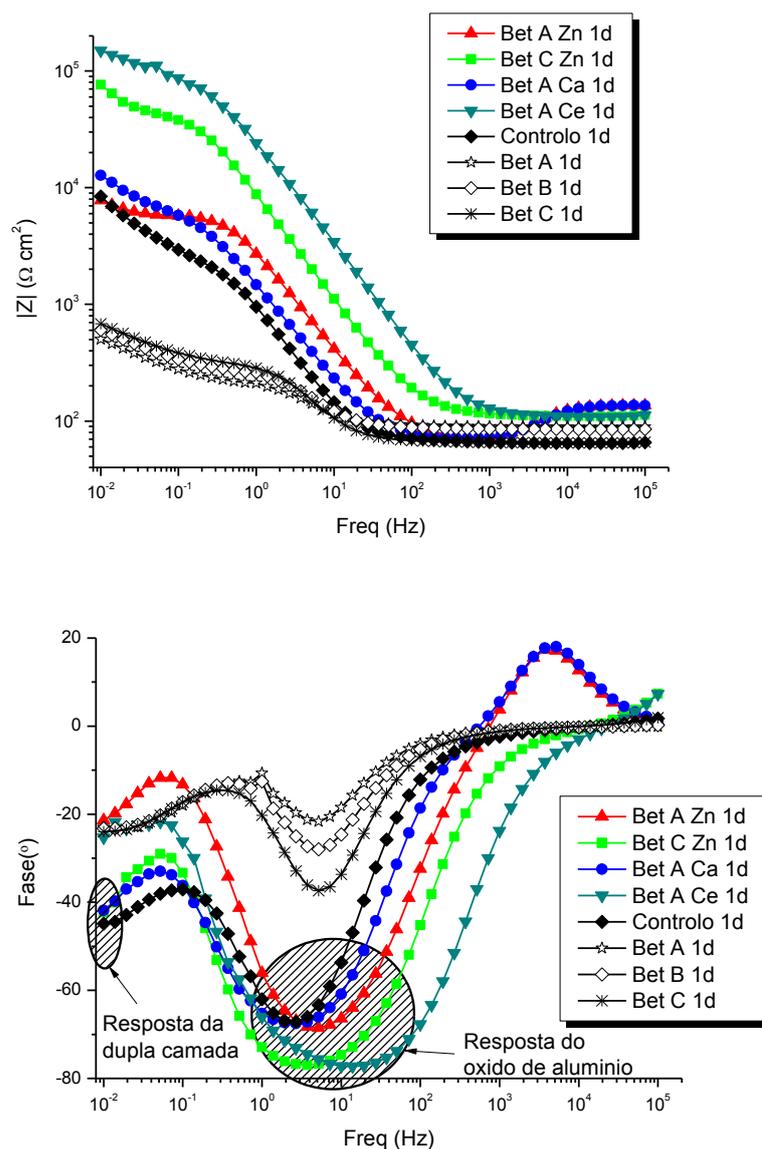
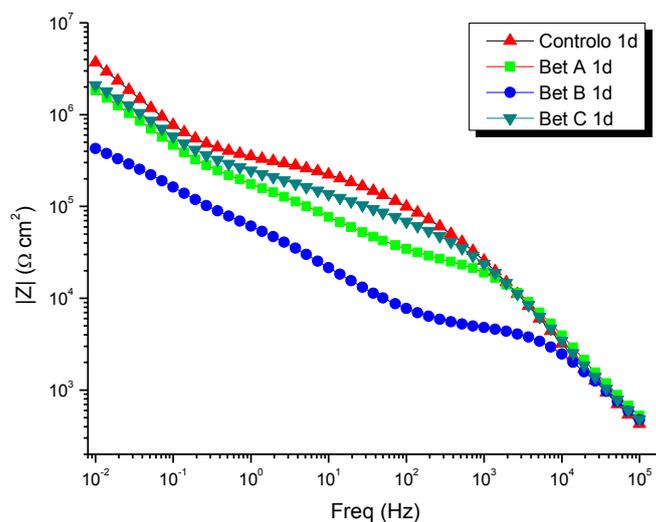


Figura 5.18 – Diagramas de Bode de placas de AA2024-T3 com bentonites modificadas, imersas em 0.05M NaCl, após 1 dia.

A recolha fotográfica, tanto para o alumínio como para o cobre em solução, quando se estão a analisar bentonites, para efeitos de compreensão do que se lê nos diagramas de Bode, terá pouca informação adicional. Isto deve-se pelo facto de não se conseguir visualizar a superfície da placa, causada pelas partículas de bentonite em suspensão.

5.2.3.2 Liga de Alumínio 2024-T3 – Estudos em Revestimentos

Na **Figura 5.19** apresentam-se os diagramas de bode para substratos de AA2024-T3 revestidos com formulação sol-gel, usando diferentes bentonites não modificadas. Neste caso, o eletrólito utilizado foi de NaCl 0,5M. No que diz respeito à identificação de constantes de tempo, é possível observar uma constante de tempo para $f \approx 10^4$ Hz, que não surgia anteriormente nos estudos para o substrato não revestido, e que é atribuída à resposta do revestimento que atua como barreira e limita a mobilidade do eletrólito de/para a liga de alumínio. A constante de tempo para $f \approx 10^1$ Hz corresponde à resposta do óxido de alumínio e a constante de tempo para $f \approx 10^{-1}$ Hz é atribuída à resposta da dupla camada e resistência de transferência de carga.



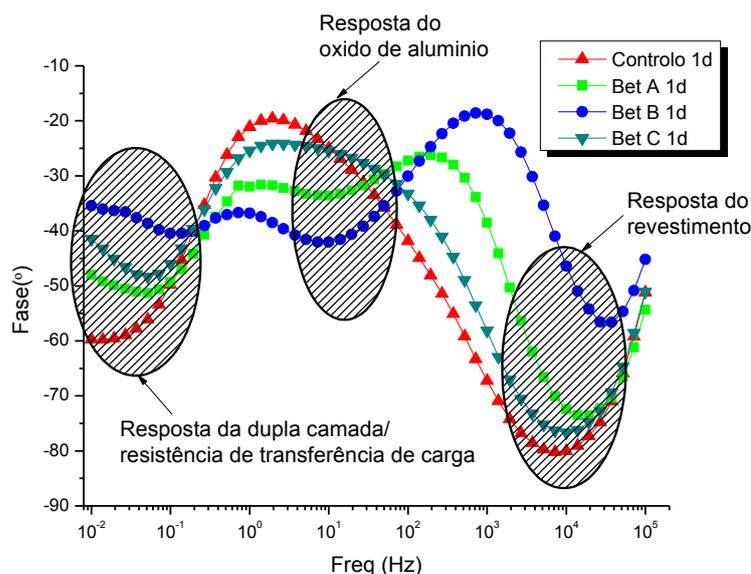


Figura 5.19 – Diagramas de Bode de placas de AA2024-T3 com o controle e bentonites não modificadas, em revestimento sol-gel, imersas em 0.5M NaCl, após 1 dia.

Analisando comparativamente os diferentes sistemas, verifica-se que a adição de bentonites afeta as propriedades barreira dos revestimentos, o que pode ser constatado pela diminuição dos valores de $|Z|$ na região de elevadas frequências. Esta diminuição é mais significativa para o sistema com Bet B, e poderá ser explicado com fenômenos de aglomeração dos pigmentos aquando da preparação dos revestimentos.

No caso dos revestimentos com bentonites modificadas (**Figura 5.20**), verifica-se que as propriedades barreira dos revestimentos modificados são equivalentes (Bet A Zn, Bet C Zn) ou inferiores (Bet A Ca, Bet A Ce) relativamente ao controle. Considerando que após a modificação as partículas tendem a tornar-se menos estáveis do ponto de vista coloidal (ver tabela 3 com valores de potencial zeta) a razão para a diminuição das propriedades barreira pode ter duas origens: fenômenos de aglomeração de partículas que tornam os revestimentos menos eficazes na redução da entrada de espécies agressivas da solução; ou potencial interação negativa entre o catião e a formulação de sol-gel, onde este poderá ter sido parcialmente libertado aquando da preparação da formulação. Na realidade, existem estudos publicados que mencionam a interação negativa entre catiões e formulações sol-gel que leva à redução das propriedades barreira do revestimento obtido [7].

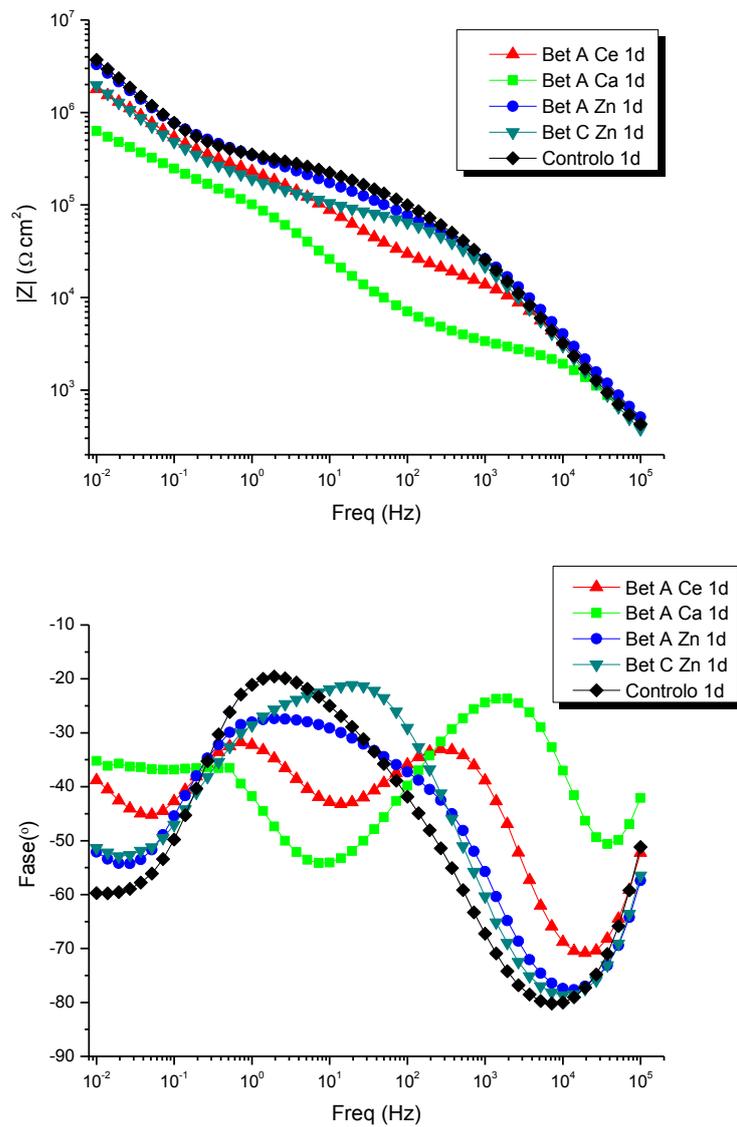


Figura 5.20 – Diagramas de Bode de placas de AA2024-T3 com o controlo e bentonites modificadas, em revestimento sol-gel, imersas em 0.5M NaCl, após 1 dia.

5.2.3.3 Cobre – Estudos em Solução

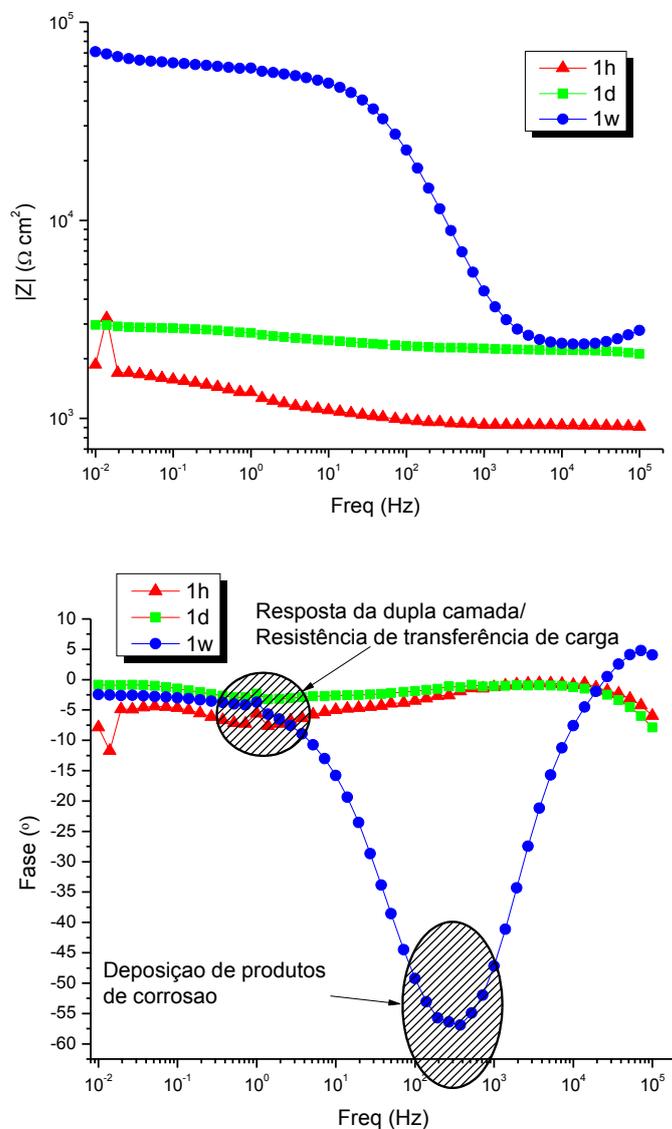
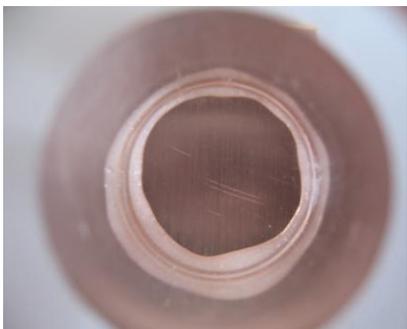
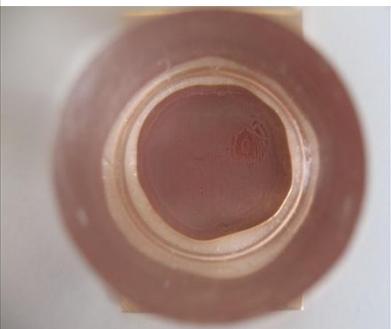
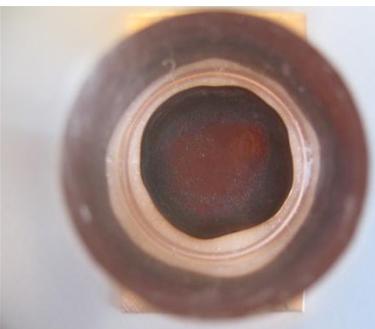


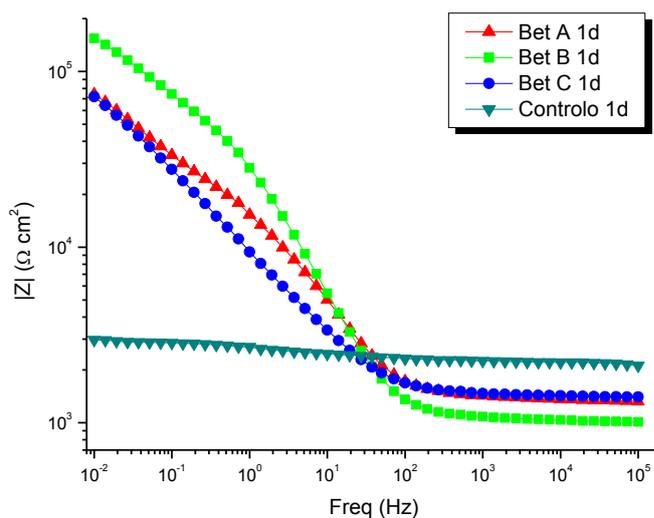
Figura 5.21 – Diagramas de Bode de placas de cobre imersas em H_2SO_4 (pH=3), a diferentes tempos: 1 hora (1h), 1 dia (1d) e 1 semana (1w).

No caso dos estudos com substratos de cobre (**Figura 5.21**), verifica-se que a impedância é muito baixa nos tempos iniciais de imersão. Ao fim de uma hora de imersão verifica-se a ocorrência de uma constante de tempo para $f \approx 10^0$ Hz e que estará relacionada com a resposta da dupla camada e resistência à transferência de carga. No entanto, ao fim de uma semana de imersão, os valores de impedância aumentam em mais de uma ordem de magnitude, ocorrendo uma constante de tempo para $f \approx 10^2$ Hz e que poderá estar associada

com a deposição de produtos de corrosão. Esta formação de produtos de corrosão explicaria o aumento dos valores de impedância e está de acordo com as imagens obtidas (**Tabela VII**) que demonstram a formação e deposição de produtos de corrosão.

Tabela VII – Fotografias relativas às placas de cobre em contacto com o eletrólito nos tempos correspondentes à análise de EIS.

1 hora	1 dia	1 semana
		



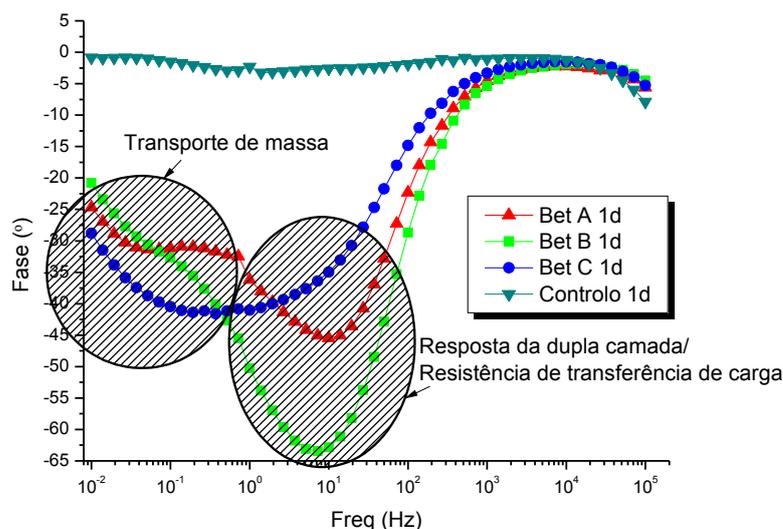


Figura 5.22 – Diagramas de Bode de placas de cobre com bentonites não modificadas, imersas em H_2SO_4 (pH=3), após 1 dia.

Na **Figura 5.22** apresenta-se os resultados de imersão de cobre (1 dia) na presença de diferentes bentonites não modificadas. Não existe uma diferença clara no desempenho de cada uma delas. No entanto, existe um efeito positivo da presença das mesmas em comparação com o controlo. Da mesma forma, as bentonites modificadas (**Figura 5.23** e **5.24**) apresentam um desempenho superior relativamente ao controlo, com a Bet C Zn apresentando os melhores resultados no que diz respeito à impedância para valores mais baixos. A seriação das amostras para impedância ao fim de 1 hora de imersão é Z (Bet C Zn) > Z (Bet A Ca) \approx Z (Bet A Ce) > Z (Bet A Zn) > Z (controlo). Destes resultados é possível constatar que a combinação do tipo de bentonite e com o inibidor tem um efeito duplo. Uma das questões que se colocam no que diz respeito ao efeito proporcionado pela presença das bentonites em H_2SO_4 é um possível efeito de neutralização de pH. Na realidade, mediu-se o pH dos eletrólitos ao fim de 1 hora de imersão e constatou-se que para a referência o pH era 2,5-3, enquanto que na presença de todas as outras bentonites o pH era de 4-4,5, excepto para a bentonite C, cujo pH era 5. Isto significará, que as bentonites terão neutralizado parcialmente o eletrólito, possivelmente por dissolução parcial das mesmas. Nestas condições, por um lado a corrosão do cobre é reduzida e, por outro lado, a solubilidade dos inibidores catódicos é menor, e por conseguinte a sua eficiência aumenta.

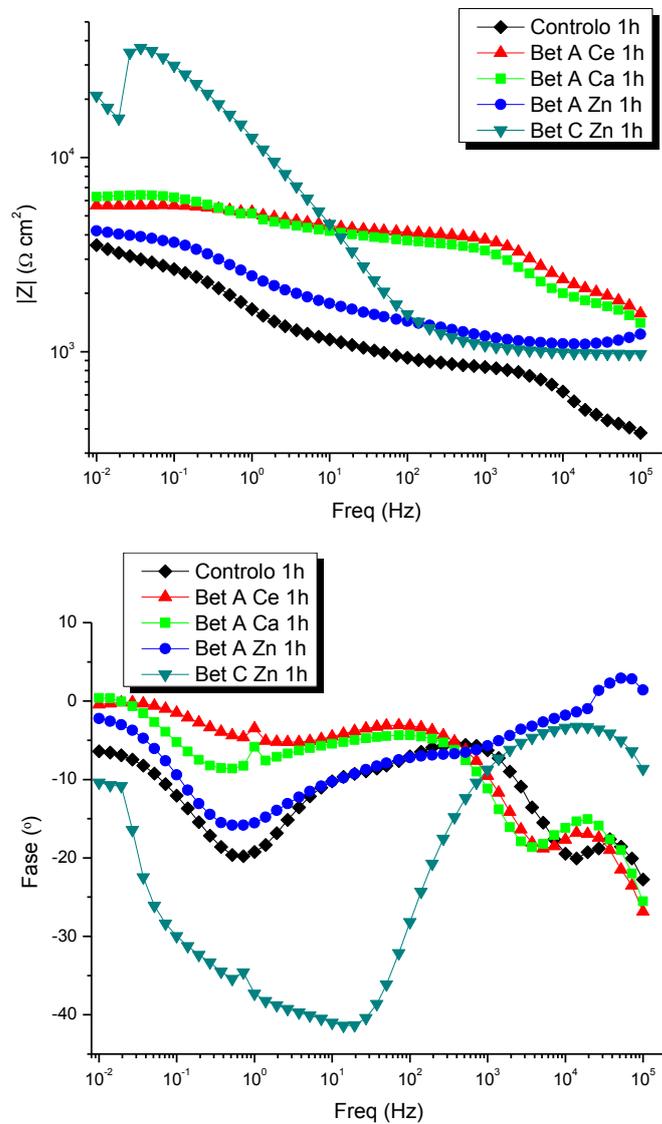


Figura 5.23 – Diagramas de Bode de placas de cobre com bentonites modificadas, após 1 hora de imersão em H_2SO_4 (pH=3).

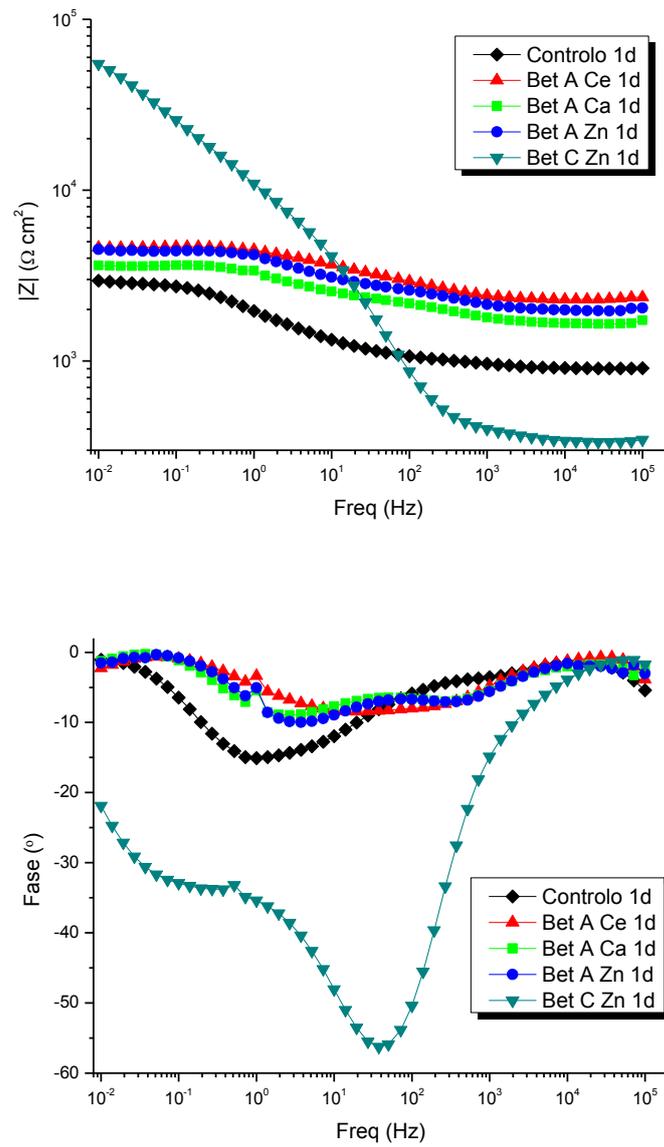


Figura 5.24 – Diagramas de Bode de placas de cobre com bentonites modificadas, após 1 dia de imersão em H_2SO_4 (pH=3).

5.2.3.4 Cobre – Estudos em Revestimentos

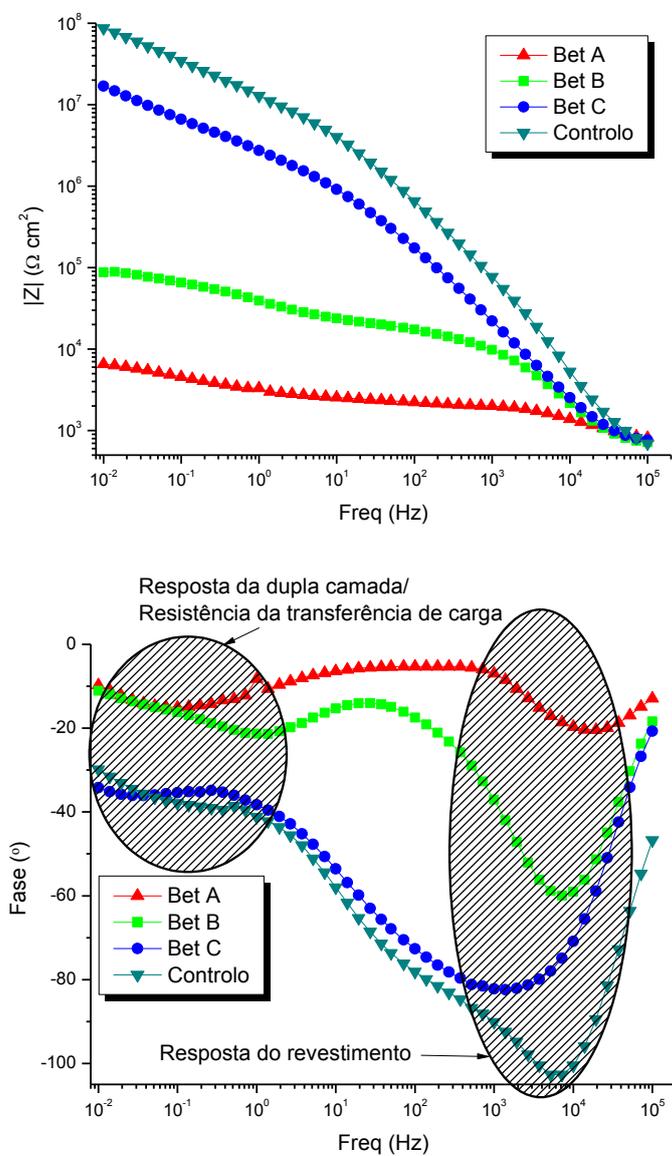
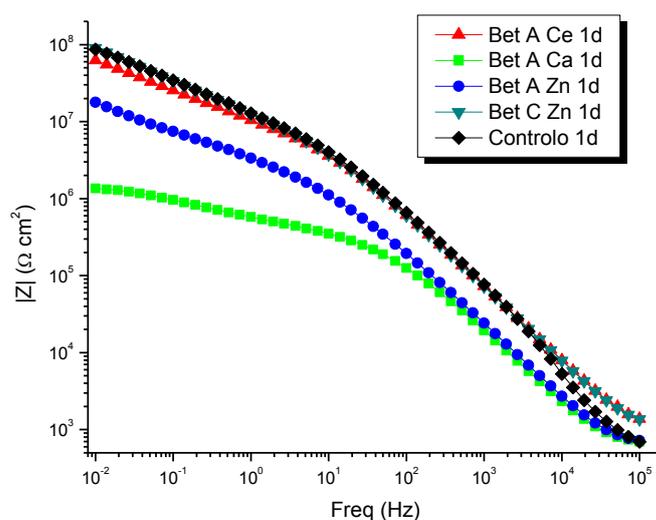


Figura 5.25 – Diagramas de Bode de placas de cobre com o controlo e bentonites não modificadas, em revestimento sol-gel, após 1 dia de imersão em H_2SO_4 (pH=3).

Após testar bentonites em eletrólito em contacto direto com o cobre, procedeu-se à inclusão de bentonites como aditivos em formulação de sol-gel, de forma similar aos estudos para a liga de alumínio 2024-T3. Na **Figura 5.25** apresenta-se os espectros de EIS após um dia de imersão em H_2SO_4 (pH=3). Neste caso é possível detetar duas constantes de tempo, uma para $f \approx 10^3 - 10^4$ Hz e outra para $f \approx 10^{-1} - 10^0$ Hz. A primeira está relacionada com a resposta do revestimento, enquanto que a segunda é já associada à corrosão do metal (resposta de dupla camada). É possível observar que os sistemas apresentam respostas muito diferentes. Em particular, ao fim de um dia o estado de degradação dos revestimentos é bastante diferente com a magnitude de impedância para $f \approx 10^3$ Hz (região associada à resposta do revestimento) muito superior para a Bet C, seguindo-se a da Bet B e Bet A. Esta diferença é mais significativa no caso do cobre do que no alumínio (**Figura 5.19**) apesar de a formulação e quantidade de partículas adicionadas serem idênticas nos dois casos.

Mais do que o substrato, o efeito diferenciador nos dois sistemas é o eletrólito: no caso do alumínio usou-se NaCl, já para o cobre usou-se uma solução diluída de H_2SO_4 . E se a adição das bentonites diminui as propriedades barreira, no sentido de que o revestimento torna-se mais acessível à entrada de eletrólito, a sua capacidade de neutralização de pH parece assumir um papel relevante na menor taxa de degradação do revestimento ao longo do tempo em condições ácidas.



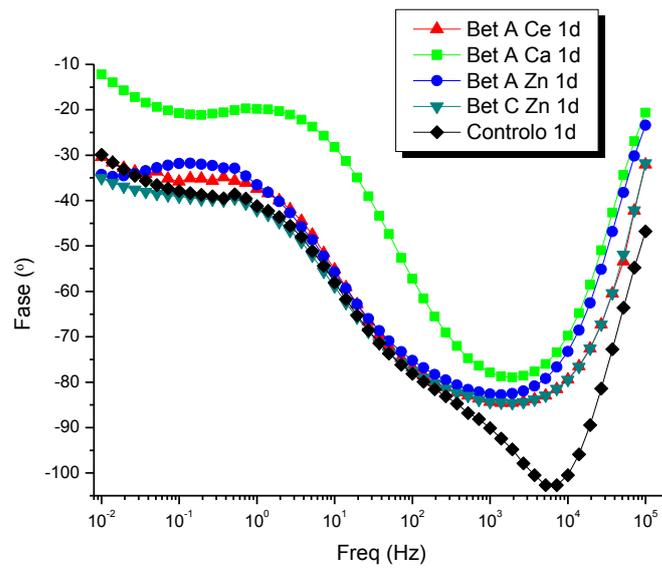
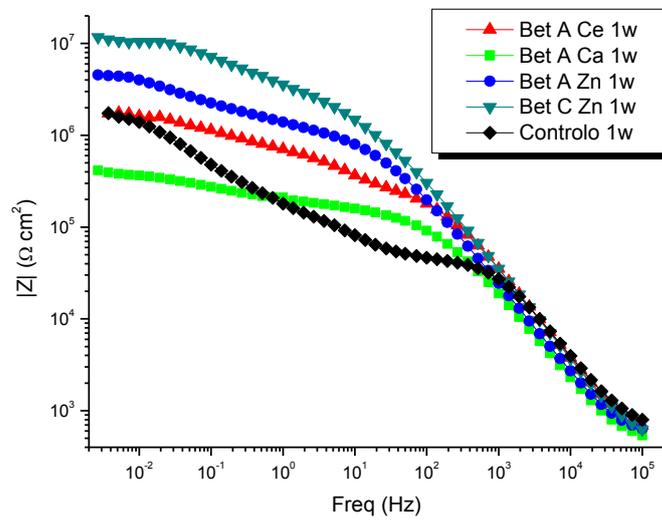


Figura 5.26 – Diagramas de Bode de placas de cobre com o controlo e bentonites modificadas, em revestimento sol-gel, após 1 dia de imersão em H_2SO_4 (pH=3).



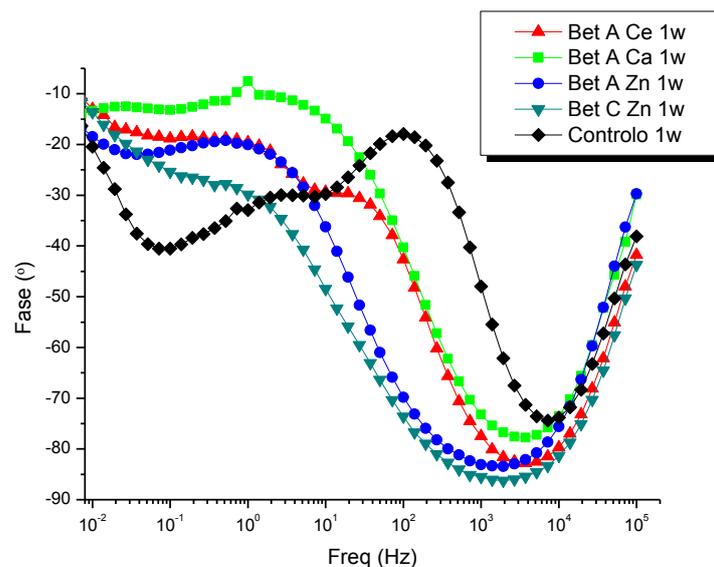


Figura 5.27 – Diagramas de Bode de placas de cobre com o controlo e bentonites modificadas, em revestimento sol-gel, após 1 semana de imersão em H₂SO₄ (pH=3).

No caso das bentonites modificadas verifica-se que o controlo (revestimento sem bentonites) apresenta o melhor desempenho (**Figura 5.26**). Contudo, ao fim de 1 semana a resposta do revestimento não modificado é a pior (excetuando a da Bet A Ca) (**Figura 5.27**). Os melhores sistemas são as bentonites modificadas com Zn²⁺. E se no caso da Bet C o efeito neutralizador do pH é particularmente relevante, o facto da Bet A Zn apresentar uma resposta superior à Bet A Ce, demonstra que o Ce³⁺ quando na forma livre, afeta negativamente as propriedades do revestimento.

CAPÍTULO 6

Conclusões e Trabalho Futuro

6. Conclusões e Trabalho Futuro

Neste trabalho preparou-se e utilizou-se bentonites como permutadores catiónicos de espécies ativas, nomeadamente inibidores de corrosão e sensores de pH.

A intercalação dos inibidores de corrosão parece ter sido bem sucedida como demonstram os dados de DRX, estudos de libertação (no caso do Ca^{2+}) e, indirectamente os estudos de espectroscopia de impedância eletroquímica. A modificação das bentonites com inibidores de corrosão não causou alterações significativas na morfologia e tamanho das partículas determinados por SEM, mas reduziu a estabilidade coloidal das partículas o que pode ter causado aglomeração e sedimentação de fração das partículas, razão pela qual em alguns casos haja disparidade entre o raio hidrodinâmico calculado e o medido.

Os estudos de libertação com bentonites modificadas com cálcio permitem concluir que a libertação de catiões depende da concentração e tipo de catião presente em solução, o que é consistente com uma libertação regulada por um equilíbrio químico. Maiores concentrações e catiões com maior densidade de carga resultam num aumento de libertação dos catiões intercalados. Estes são factores relevantes para a protecção contra a corrosão, uma vez que a reacção de oxidação do metal pode despoletar a libertação de inibidor de nanocontentores presentes no meio circundante.

No que diz respeito aos sensores de pH, extraiu-se antocianinas de mirtilos. Os extractos obtidos demonstraram variação de cor em função do pH da solução conforme pretendido, mas a sua intercalação não foi bem sucedida nas bentonites, uma vez que nos espectros de FTIR e nos termogramas de análise térmica não se detetou compostos orgânicos nas bentonites tratadas com os referidos extractos.

Estudos de corrosão foram realizados para substratos de alumínio (AA2024-T3) e cobre, com as bentonites presentes no eletrólito e também como aditivos em revestimentos sol-gel. Os testes em solução permitiram determinar que as bentonites não modificadas aceleram a corrosão de AA2024-T3 em solução de NaCl e que estas observações poderão estar relacionadas com a intercalação de Al^{3+} nas bentonites que favoreça a dissolução de alumínio (reacção de oxidação do metal). No entanto, obtém-se um efeito protetor quando se usam bentonites modificadas com Zn^{2+} e Ce^{3+} . Quando se incorpora as bentonites nos revestimentos as propriedades barreira dos revestimentos sol-gel diminuem, o que pode

estar associado com aglomeração das partículas na formulação e a uma libertação parcial dos catiões que interajam negativamente com a matriz.

Nos estudos com cobre em solução diluída de H_2SO_4 , verificou-se que a presença das bentonites não modificadas apresentam um efeito positivo para a proteção do cobre, o que foi associado ao aumento de pH da solução e que se deverá a uma dissolução parcial das bentonites. O aumento de pH aumentará a eficiência dos inibidores de corrosão porque estes atuam por precipitação em regiões onde o pH é mais elevado (por outras palavras o aumento de pH torna os catiões utilizados neste estudo mais insolúveis). Já no caso dos revestimentos, a presença de bentonites retarda a degradação dos revestimentos de sol-gel em condições acídicas.

Do trabalho realizado ficaram ainda algumas questões em aberto.

No que diz respeito à intercalação das antocianinas nas bentonites é necessário determinar se os extractos utilizados necessitarão de processos de purificação/isolamento adicional para se obter amostras mais puras e assim conseguir intercalar as antocianinas. Por outro lado, será necessário considerar se valerá a pena do ponto de vista económico purificar as amostras para aplicações industriais, uma vez que é sabido que o aumento de complexidade do processo de obtenção e o baixo rendimento das amostras puras aumenta o preço de tais moléculas em relação a outros sensores de pH existentes.

Deverão ser estudadas outras formas de intercalação das antocianinas nas bentonites quer por alteração do método já estudado (com variação de outros fatores como a quantidade de antocianinas que é adicionada, pH, temperatura e velocidade de agitação) quer pela procura de outras abordagens experimentais

Em relação aos estudos de libertação será necessário determinar as curvas de libertação para os catiões Zn^{2+} e Ce^{3+} de forma a sustentar os resultados obtidos para o catião Ca^{2+} .

Aos estudos de corrosão, será necessário validar o efeito negativo dos diferentes inibidores quando adicionados diretamente à formulação de sol-gel – estes testes só poderão ser realizados quando se determinar o conteúdo total de inibidor presente nas bentonites modificadas.

Em relação ao cobre e a aplicações em eletrólitos ácidos, as bentonites poderão ter um papel positivo por si só na neutralização do pH e redução da degradação dos revestimentos protetores de uma forma relativamente barata. Estes aditivos serão incorporados em testes de desenvolvimento da empresa Smallmatek Lda., que desenvolve revestimentos de sol-gel para aplicações em permutadores de cobre.

Referências Bibliográficas

Referências Bibliográficas

1. M.L. Zheludkevich, J. Tedim, and M.G.S. Ferreira, “*Smart*” coatings for active corrosion protection based on multi-functional micro and nanocontainers. *Electrochimica Acta*, 2012. **82**(0): p. 314-323.
2. R. Konkolewski, *Corrosion, atmospheric and biologic*, 2004: <http://pt.wikipedia.org>.
3. S. ARROW, *Metal Corrosion*, 2010: <http://www.smithandarrow.com.au>.
4. Anetode, *Silver Bridge collapsed Ohio side*, 2007: <http://en.wikipedia.org>.
5. F. Marques, M.Zheludkevich, and A. Bastos, *Corrosão e Protecção de Materiais*, 2009: Universidade de Aveiro.
6. IOPE. *Corrosão*. 2009; Available from: http://www.iope.com.br/3i_corrosao.htm.
7. M.G.S. Ferreira, M.L. Zheludkevich, J. Tedim, and K.A. Yasakau, *Self-healing nanocoatings for corrosion control*, 2012, Universidade de Aveiro.
8. Q.Meng, and G.S. Frankel, *Characterization of chromate conversion coating on AA7075-T6 aluminum alloy*. *Surface and Interface Analysis*, 2004. **36**(1): p. 30-42.
9. M. L. Zheludkevich, I.M. Salvado, and M.G.S. Ferreira, *Sol-gel coatings for corrosion protection of metals*. *Journal of Materials Chemistry*, 2005. **15**(48): p. 5099-5111.
10. S.V. Lamaka, M.L. Zheludkevich, K.A. Yasakau, R. Serra, S.K. Poznyak, and M.G.S. Ferreira, *Nanoporous Titania Interlayer as Reservoir of Corrosion Inhibitors for Coatings with Self-Healing Ability*, *Progress in Organic Coatings*, 2007. **58**(2-3): p. 127-135.
11. G. Kickelbick, *Concepts for the incorporation of inorganic building blocks into organic polymers on a nanoscale*. *Progress in Polymer Science*, 2003. **28**(1): p. 83-114.
12. F. Maia, J. Tedim, A. D. Lisenkov, A.N. Salak, M.L. Zheludkevich, and M.G. S. Ferreira, *Silica nanocontainers for active corrosion protection*. *Nanoscale*, 2012. **4**(4): p. 1287-1298.
13. J. Tedim, S. K. Poznyak, A. Kuznetsova, D. Raps, T. Hack, M. L. Zheludkevich, and M. G. S. Ferreira, *Enhancement of Active Corrosion Protection via Combination of Inhibitor-Loaded Nanocontainers*. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2010. **2**(5): p. 1528-1535.
14. M.D. Hager, P. Greil, C. Leyens, S. Van Der Zwaag, and U.S. Schubert, *Self-Healing Materials*. *Advanced Materials*, 2010. **22**(47): p. 5424-5430.

15. M.L. Zheludkevich, D. G. Shchukin, K. A. Yasakau, H. Möhwald, and M. G. S. Ferreira, *Anticorrosion Coatings with Self-Healing Effect Based on Nanocontainers Impregnated with Corrosion Inhibitor*. *Chemistry of Materials*, 2007. **19**(3): p. 402-411.
16. D. V. Andreeva, and D.G. Shchukin, *Smart self-repairing protective coatings*. *Materials Today*, 2008. **11**(10): p. 24-30.
17. S. Bohm, H. N. McMurray, D. A. Worsley, and S. M. Powell, *Novel environment friendly corrosion inhibitor pigments based on naturally occurring clay minerals*. *Materials and Corrosion*, 2001. **52**(12): p. 896-903.
18. G. Williams, H.N. McMurray, and M.J. Loveridge, *Inhibition of corrosion-driven organic coating disbondment on galvanised steel by smart release group II and Zn(II)-exchanged bentonite pigments*. *Electrochimica Acta*, 2010. **55**(5): p. 1740-1748.
19. J. Wu, K. Xiao, X. Li, C. Dong, and X. Li, *Application of ion-exchange compounds as corrosion inhibiting pigments to organic anticorrosion coatings I cation-exchange pigments*. *Corrosion and Protection*, 2011. **32**(5): p. 377-380.
20. N. M. Ahmed, H.S. Emira, and H.M. Tawfik, *Anticorrosive efficiency of ion-exchanged bentonites in chlorinated rubber paints*. *Pigment and Resin Technology*, 2013. **42**(3): p. 186-194.
21. *Schematic osmotic blister formation*, 2013: <http://www.amteccorrosion.co.uk/coatingsguide.html>.
22. Priscila, *Esboço da estrutura da montmorilonita*: <http://www.ebah.com.br>.
23. L.B. de Paiva, A.R. Morales, and F.R.V. Díaz, *Argilas organofílicas: características, metodologias de preparação, compostos de intercalação e técnicas de caracterização*. *Cerâmica*, 2008. **54**: p. 213-226.
24. J. Markwell, R. Curtright, and J.A. Rynearson, *Anthocyanins: Model Compounds for Learning about More than pH*. *Journal of Chemical Education*, 1996. **73**(4): p. 306.
25. *Frutas vermelhas*, 2012: <http://fastlanchessaudaveis.blogspot.pt>.
26. S. Bolognini, *Acer palmatum*, 2008: <http://pt.wikipedia.org/wiki/Antocianina>.
27. A. Gouvêa, and M. Santiago., *Petunia*: <http://www.cromatografialiquida.com.br>.
28. R.E. Wrolstad, R.W. Durst, and J. Lee, *Tracking color and pigment changes in anthocyanin products*. *Trends in Food Science & Technology*, 2005. **16**(9): p. 423-428.

29. C. R. Brundle, C.A. Evans, Jr., and S. Wilson, *Encyclopedia of Materials Characterization*, 1992.
30. *Técnicas de Caracterização*: <http://bicen-tede.uepg.br>. p. 39-52.
31. B. Stuart, *Infrared Spectroscopy: Fundamentals and Applications*.
32. Anderson Materials Evaluation, Inc., *Termogravimetry (TG) or Thermogravimetric Analysis (TGA) or Thermal Gravimetric Analysis*. 2013; Available from: <http://www.andersonmaterials.com/tga.html>.
33. Malvern. *Introduction to Size Measurement by Dynamic Light Scattering (DLS) & Introduction to Zeta Potencial and Protein Charge*. Available from: <http://www.malvern.com/common/downloads/MRK1839.pdf>.
34. A. Technologies, *Fundamentals of Liquid Chromatography (HPLC)*. 2011; Available from: http://polymer.ustc.edu.cn/xwxx_20/xw/201109/P020110906263097048536.pdf.
35. G. Instruments, *Basics of Electrochemical Impedance Spectroscopy*. 2013; Available from: <http://www.gamry.com/application-notes/basics-of-electrochemical-impedance-spectroscopy/>.
36. P. da Silva, J. Scarminio, and A. Urbano, *Princípios básicos da técnica de espectroscopia de impedância eletroquímica*, in *Departamento de Física*, Universidade Estadual de Londrina.
37. M. J. K. Thomas, and D. J. Ando, *Ultraviolet and Visible Spectroscopy*. Second Edition, 1996.
38. G. Darné, and J. Madero-Tamargo, *Mise au point d'une méthode d'extraction des lipides soluble totaux, des glucides solubles totaux et des composés phénoliques solubles totaux des organes de la vigne*. *Vitis*, 1979. **18**: p. 221 -228.
39. E. Nassar, K. Ciuffi, R. Gonçalves, Y. Messaddeq, and S. Ribeiro, *Filmes de titânio-silício preparados por "spin" e "dip-coating"*. *Química Nova*, 2003. **26**: p. 674-677.
40. *Disposable capillary cell (DTS1070)*, Editor: www.malvernstore.com.
41. *Thomas 3022050002 Polystyrene 1.5mL Disposable Cuvette*: <http://www.amazonsupply.com>.
42. M. Naswir, S.Arita, Marsi, and Salni, *Characterization of Bentonite by XRD and SEM-EDS and Use to Increase PH and Color Removal, Fe and Organic Substances in Peat Water*. *Journal of Clean Energy Technologies* 2013. **vol. 1, no. 4**: p. 313-317.

43. É. Teixeira-Neto, and Â. Teixeira-Neto, *Modificação química de argilas: desafios científicos e tecnológicos para obtenção de novos produtos com maior valor agregado*. Química Nova, 2009. **32**: p. 809-817.
44. R. Shannon, *Revised effective ionic radii and systematic studies of interatomic distances in halides and chalcogenides*. Acta Crystallographica Section A, 1976. **32**(5): p. 751-767.
45. S. Zha, Y. Zhou, X. Jin, and Z. Chen, *The removal of amoxicillin from wastewater using organobentonite*. Journal of Environmental Management, 2013. **129**(0): p. 569-576.
46. W. P. Gates, J. S. Anderson, M. D. Raven, and G. J. Churchman, *Mineralogy of a bentonite from Miles, Queensland, Australia and characterisation of its acid activation products*. Applied Clay Science, 2002. **20**(4-5): p. 189-197.
47. W. Wang, B. Zheng, Z. Deng, Z. Feng, and L. Fu, *Kinetics and equilibriums for adsorption of poly(vinyl alcohol) from aqueous solution onto natural bentonite*. Chemical Engineering Journal, 2013. **214**(0): p. 343-354.
48. S. Kumar, S. Ritesh, G. Sharmila, and C. Muthukumar, *Extraction optimization and characterization of water soluble red purple pigment from floral bracts of Bougainvillea glabra*. Arabian Journal of Chemistry, (0).
49. P. Mazzaracchio, S. Tozzi, C. Boga, L. Forlani, P. G. Pifferi, and G. Barbiroli, *Interaction between gliadins and anthocyan derivatives*. Food Chemistry, 2011. **129**(3): p. 1100-1107.
50. B. Caglar, B. Afsin, A. Tabak, and E. Eren, *Characterization of the cation-exchanged bentonites by XRPD, ATR, DTA/TG analyses and BET measurement*. Chemical Engineering Journal, 2009. **149**(1-3): p. 242-248.
51. P. Zhang, L. Li, C. Dong, H. Qian, and J. Ren, *Sizes of water-soluble luminescent quantum dots measured by fluorescence correlation spectroscopy*. Analytica Chimica Acta, 2005. **546**(1): p. 46-51.
52. M. Elzbieciak, D. Wodka, S. Zapotoczny, P. Nowak, and P. Warszynski, *Characteristics of Model Polyelectrolyte Multilayer Films Containing Laponite Clay Nanoparticles*. Langmuir, 2009. **26**(1): p. 277-283.
53. M.A. Arenas, A. Conde, and J.J. de Damborenea, *Cerium: a suitable green corrosion inhibitor for tinplate*. Corrosion Science, 2002. **44**(3): p. 511-520.
54. M. Bethencourt, F. J. Botana, J. J. Calvino, M. Marcos, M. A. Rodriguez-Chacón, *Lanthanide compounds as environmentally-friendly corrosion inhibitors of aluminium alloys: a review*. Corrosion Science, 1998. **40**(11): p. 1803-1819.