

Avaliação do Óxido Misto $ZrO_2/Al_2O_3/SiO_2$ como Material Inibidor de Corrosão do Aço Carbono SAE 1020

Evaluation of $ZrO_2/Al_2O_3/SiO_2$ Mixed Oxide as Corrosion Inhibitor Material of SAE 1020 Carbon Steel

Marcelo Rodrigues da Silva Pelissari¹

Rafael Augusto Melquiades²

Luiz Henrique Dall'Antonia²

Resumo: Este trabalho apresenta os resultados da avaliação do óxido misto $ZrO_2/Al_2O_3/SiO_2$, produzido pelo processo sol gel, como material inibidor de corrosão do aço carbono SAE 1020. A caracterização física dos óxidos foi realizada por difração de raios-x (DRX), onde revelou a presença das fases cristalinas dos óxidos ZrO_2 e Al_2O_3 nas amostras. A avaliação dos processos de inibição de corrosão do aço carbono foi realizada pela técnica de impedância eletroquímica. Os ensaios foram conduzidos utilizando uma solução eletrolítica de NaCl 3 %, onde verificou-se um aumento nos valores resistivos quando o aço foi recoberto com os óxidos mistos, indicando a inibição dos processos de corrosão. A adição destes óxidos em tinta do tipo epóxi, para recobrir a superfície do aço, mostrou a eficiência dos óxidos frente a inibição da corrosão, quando comparado com o recobrimento do aço somente com a tinta.

Palavras-Chave: Óxido misto; $ZrO_2/Al_2O_3/SiO_2$; Inibidor de Corrosão; Aço Carbono.

Abstract: This work presents the results of the evaluation of $ZrO_2/Al_2O_3/SiO_2$ mixed oxide, obtained by sol gel process, as corrosion inhibitor material of SAE 1020 carbon steel. The physical characterization of the oxide was carried out by X-ray diffraction (XRD), where it revealed the presence of ZrO_2 and Al_2O_3 crystalline phases in the samples. The evaluation of the corrosion inhibition processes of carbon steel was carried out by electrochemical impedance technique. The tests were conducted using a 3% NaCl electrolytic solution, where an increase in the resistive values was verified when the steel was covered with the mixed oxide, indicating the inhibition of the corrosion processes. The addition of these oxides in epoxy type paint to cover the steel surface showed the efficiency of the oxides against corrosion inhibition as compared to the coating of the steel by only epoxy paint.

1: Professor Doutor, CTI/FEB, Bauru-SP, e-mail: marcelors@feb.unesp.br

2: Mestre, Departamento de Química, Universidade Estadual de Londrina, Londrina-PR.

3: Professor Doutor, Departamento de Química, Universidade Estadual de Londrina, Londrina-PR, luizh@uel.br

1 INTRODUÇÃO

O aço carbono é comumente empregado em diversos segmentos da indústria, sobretudo como material estrutural para várias aplicações, como por exemplo: tanques de armazenamento de combustível, torres de transmissão de energia, instalações industriais, nos meios de transporte, entre outras (Silva et al., 2013). No entanto o aço quando não está protegido está suscetível a sofrer corrosão em função do ambiente em que se encontra (Silva et al., 2013; Santos et al., 2005). A corrosão neste caso pode ser entendida como a deterioração do aço por ação química ou eletroquímica do meio ambiente aliada ou não a esforços mecânicos. A deterioração causada pela interação entre o aço e seu meio representa alterações indesejáveis levando-o a sofrer desgaste, variações químicas e estruturais, fragilizando-o (Luo et al., 2009; Prokes e Kalendová, 2007).

Dentre as diversas maneiras de prevenir o aço contra a corrosão, pode-se utilizar revestimentos orgânicos, denominados tintas, que além da proteção anticorrosiva, oferece acabamento estético ao material (Santos et al., 2005; Souto et al., 2004). Por muitos o chumbo e o cromo foram utilizados como pigmentos anticorrosivos em tintas por apresentarem excelente resistência a corrosão. No entanto, por serem extremamente nocivos a saúde humana e também ao meio ambiente, atualmente são pouco utilizados. Neste contexto, a busca por materiais isentos de metais pesados a serem utilizados em tintas anticorrosivas se faz necessário (Prokes e Kalendová, 2007; Zheludkevich et al., 2005). Óxidos do tipo SiO_2 , Al_2O_3 e ZrO_2 , obtidos nas dimensões nanométricas, vêm sendo amplamente estudados, pois apresentam elevada estabilidade química e física, não são tóxicos e podem ser sintetizados por processos que envolvam baixo custo (Prokes e Kalendová, 2007; Zheludkevich et al., 2005; Trinh et al., 2007).

A sílica (SiO_2) é um polímero inorgânico, constituído de grupos siloxanos (Si-O-Si) em seu interior, e de grupos silanóis (Si-OH) em sua superfície (Farias e Airoidi, 2000; Nassar et al., 2002). A principal propriedade da sílica está relacionada à sua superfície, a qual possui um considerável interesse quanto aos estudos de suas propriedades de adsorção de moléculas ou íons (Encheva et al., 2004). A sílica gel é amorfa e muito porosa, é amplamente usada como agente secante, catalisador, material suporte para colunas cromatográficas (Barrado et al., 2005) e pode ser aplicada em dispositivos óticos, sensores químicos, sistemas de conversão de energia (solar-elétrico) e na produção de nanomateriais (Encheva et al.,

2004; Gerasymchuk et al., 2005). A sílica gel apresenta propriedades como alta estabilidade química, mecânica e térmica durante as reações (Filha et al., 2006; Mohmoud et al., 2006), e boa transmissão de luz para ser utilizada em reações de fotocatalise (Wang et al., 2006). Estudos recentes também atribuíram à sílica a propriedade de inibição de corrosão e também promotor de aderência para diversos substratos metálicos (Chico et al., 2007; Wang e Bierwagen, 2009; Phanasgaonka e Raja, 2009).

O óxido de alumínio (Al_2O_3) é um material cerâmico de grande aplicação tecnológica devido ao seu elevado módulo de elasticidade, alta resistência ao desgaste, elevada estabilidade química, baixa condutividade elétrica, resistência ao ataque químico e estabilidade a elevadas temperaturas (Ravikiran, 2000; Lee et al., 2006). Dentre suas inúmeras aplicações tecnológicas, destacam-se a utilização do óxido como catalisador, suporte para catalisadores metálicos nanoparticulados, material isolante devido sua baixa condutividade elétrica, material inibidor de corrosão, entre outras (Lu et al., 2009; Guidi et al., 2005).

O Dióxido de zircônio (ZrO_2) é um dos mais importantes óxidos cerâmicos devido suas inúmeras propriedades, destacando-se: elevada dureza, excelente estabilidade química, estabilidade térmica e hidrotérmica, resistência a abrasão, entre outras (Shukla et al., 2003; Wong et al., 1997). Considerando estas interessantes propriedades, o ZrO_2 pode ser usado como catalisador, suporte para ancorar diversos catalisadores na forma de nanopartículas, na forma de filmes finos podem ser usados como isolantes térmicos (Kumari et al., 2009; Kustov et al., 2005; Domínguez-Crespo et al., 2009) e na forma de nanopartículas tem se destacado como um excelente material a ser usado em peças metálicas como revestimento anticorrosivo (Kozhukharov et al., 2008; Gusmano et al., 2007; Quinson et al., 1996).

Considerando a potencial aplicabilidade dos óxidos de alumínio e zircônio como materiais a serem utilizados como inibidores de corrosão, o presente trabalho propõe a síntese de óxidos mistos de Al_2O_3 e ZrO_2 em matriz de SiO_2 em diferentes proporções em massa pelo processo sol gel e a utilização destes óxidos como materiais inibidores de corrosão do aço carbono SAE 1020.

2 EXPERIMENTAL

Preparação do Óxido Misto $\text{ZrO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3/\text{SiO}_2$

Foram realizadas duas etapas para a obtenção do óxido misto, a pré-hidrólise e a etapa do óxido. Para a pré-hidrólise, tetraetil-ortosilicato ($\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_4$, Sigma Aldrich PA), representado pela abreviação TEOS, etanol anidro (Biotec PA), água deionizada e ácido nítrico (Nuclear PA) foram misturados nas proporções molares de 1,0 : 3,8 : 1,0 : 0,085, respectivamente. Em seguida, o sistema reacional foi mantido sob constante agitação por um tempo de 90 min a uma temperatura de 60 °C, conforme adaptação do procedimento descrito nos trabalhos de *Silva e colaboradores* (Silva et al., 2013) de *Nassar e colaboradores* (Nassar et al., 2002) e *Brinker e Mendez-Vivar* (Mendez-Vivar e Brinker, 1994).

Após a etapa da pré-hidrólise, realizou-se a etapa de obtenção do óxido misto $\text{ZrO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3/\text{SiO}_2$. Os óxidos mistos foram preparadas a partir das soluções de cloreto de zircônio (IV) octahidratado ($\text{Cl}_2\text{OZr} \cdot 8\text{H}_2\text{O}$, Fluka PA) e nitrato de alumínio nonahidratado ($\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$, Sigma Aldrich PA) nas proporções em mol apresentadas na Tabela 1.

Tabela 1. Proporções de reagentes precursores $\text{Cl}_2\text{OZr} \cdot 8\text{H}_2\text{O}$, $\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ e do $\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_4$ utilizadas para a obtenção dos óxidos mistos ($\text{SiO}_2/\text{ZrO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$).

Composição	Zr (%)	Al (%)	Si (%)
1	0	15	85
2	15	0	85
3	5	10	85
4	7,5	7,5	85
5	10	5	85

Para obtenção de cada uma das amostras de óxido misto, conforme proporção mencionada na tabela 1, a solução obtida na pré-hidrólise foi adicionada gota a gota a estas soluções (onde cada uma corresponde a uma amostra com diferentes proporções em mol dos óxidos), onde permaneceu sob agitação por 90 min. Em seguida este sistema foi colocado em banho de areia por 24 h a 60 °C, formando um xerogel. Por fim, o xerogel obtido foi triturado e calcinado em mufla a 1000 °C por 2 horas.

Corpos de Prova

Foram utilizadas como corpos de prova placas de aço previamente desengraxadas com acetona (Biotec), com dimensões de 2 cm x 2 cm e secas em estufa a 110 °C por 10 min. O aço utilizado foi o SAE 1020 e em sua composição química os

teores de carbono variam de 0,18 a 0,23%, manganês 0,30 a 0,60%, fósforo no máximo 0,030% e enxofre no máximo 0,050%.

Deposição do Óxido Misto $\text{ZrO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3/\text{SiO}_2$

A deposição dos óxidos mistos, nos substratos previamente preparados, foi realizada através da dispersão, em 50 mL de água ultra pura, de 2×10^{-2} g do óxido misto e 2×10^{-4} g de brometo de cetiltrimetil amônio (CTAB), $\text{C}_{19}\text{H}_{42}\text{BrN}$ (Vetec), utilizado como dispersante do óxido no meio aquoso. Mergulhou-se o corpo de prova na solução por 1 min e, posteriormente, lavou-se o substrato com água deionizada para remoção de resíduos da deposição. Por fim os corpos de prova foram secos em estufa a 110 °C por 10 min.

Caracterização Física

A caracterização física foi realizada pela técnica de difração de raios-x (DRX). Os ensaios de DRX, na configuração de pó, foram realizados por intermédio de um equipamento da Rigaku RINT 2000 Diffractometer com fonte de radiação $\text{Cu-K}\alpha 1$. O objetivo da utilização desta técnica foi a de identificar a estrutura cristalina do material em questão, assim como verificar a existência de fases secundárias na composição do produto final, comparando o perfil de difração destes óxidos com sua respectiva ficha cristalográfica encontrada no banco de dados (PCPDFWin, version 2.4, JCODS – ICDD). Os difratogramas foram coletados a uma velocidade de 1°/minuto, nos intervalos de $2\theta = 20 - 90^\circ$.

Ensaio Eletroquímico

As medidas de espectroscopia de impedância eletroquímica foram realizadas através de um potenciostato Voltalab – PGZ 100, com amplitude de 10 mV e varredura com frequências de 100 kHz a 6 mHz. Utilizou-se um eletrodo de referência Ag/AgCl (KCl 3,0 mol L^{-1}), um fio de platina como contra-eletrodo e placas de aço, com dimensão 2 cm x 2 cm, tratadas com as amostras de óxidos mistos como eletrodos de trabalho. A área exposta dos eletrodos de trabalho é de 0,45 cm^2 . Uma solução de cloreto de sódio a 3 % (NaCl) foi utilizada como eletrólito suporte.

3 RESULTADOS E DISCUSSÃO

Os resultados obtidos por difração de raios-x, que estão ilustrados na Figura 1, são referentes às seguintes amostras: (a) sílica pura, (b) 15% $\text{Al}_2\text{O}_3/85\%$ SiO_2 , (c) 15% $\text{ZrO}_2/85\%$ SiO_2 , (d) 5%

ZrO₂/10% Al₂O₃/85% SiO₂, (e) 7,5% ZrO₂/7,5% Al₂O₃/85% SiO₂ e (f) 10% ZrO₂/5% Al₂O₃/85% SiO₂.

Observa-se que a sílica pura obtida pela hidrólise TEOS apresenta um comportamento de material amorfo, conforme perfil de difração da amostra. Os óxidos mistos contendo zircônia apresentaram picos bastante definidos da fase cristalina tetragonal do ZrO₂ com grupo espacial P₄/nmc (137) e parâmetros de rede $a = 3,59 \text{ \AA}$ e $c = 5,18 \text{ \AA}$, conforme comparação com a ficha cristalográfica nº 79-1769 obtida através do software PCPDFWIN, versão 2,4, JCODS-ICDD. Segundo *Sarkar e colaboradores* (Sarkar et al., 2007), na síntese de compósitos contendo zircônia, ocorrem as seguintes transformações de fase durante a calcinação com o aumento de temperatura, amorfo \rightarrow t-ZrO₂ \rightarrow (t + m)-ZrO₂.

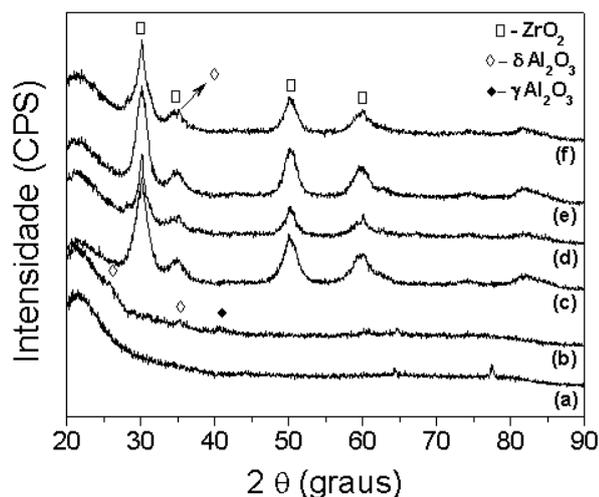


Figura 1. Difratogramas de raios-x para as amostras calcinadas a 1000 °C: (a) sílica pura, (b) 15% Al₂O₃/85% SiO₂, (c) 15% ZrO₂/85% SiO₂, (d) 5% ZrO₂/10% Al₂O₃/85% SiO₂, (e) 7,5% ZrO₂/7,5% Al₂O₃/85% SiO₂ e (f) 10% ZrO₂/5% Al₂O₃/85% SiO₂.

No entanto, através dos difratogramas das amostras obtidas neste trabalho contendo zircônia, observa-se apenas a fase tetragonal do ZrO₂, conforme picos demarcados na Figura 1. Com relação ao óxido de alumínio nas amostras, apenas na amostra contendo 15 % de Al₂O₃ na matriz da sílica é possível observar duas fases da alumina com baixa cristalinidade, a fase δ -Al₂O₃ conforme picos de difração em aproximadamente $2\theta = 25^\circ$ e 35° , e a fase γ -Al₂O₃ conforme pico de difração em $2\theta = 40,7^\circ$. Nas outras amostras contendo também o ZrO₂ observa-se apenas a fase tetragonal deste óxido, conforme perfil dos difratogramas. Estes resultados de difração de raios-X estão de acordo com alguns trabalhos já publicados (Sarkar et al., 2007; Gao et al., 2010; Santos e Santos, 1992; Cava et al., 2007). Por exemplo, no trabalho de Santos e Santos (Santos e Santos, 1992) os autores relatam que a fase δ -Al₂O₃ apresenta uma fraca transição a

1000°C para a fase α -Al₂O₃. No entanto, pelos resultados obtidos neste trabalho observa-se que esta transição de fase seja incompleta, uma vez que não é possível observar os picos de difração da fase α -Al₂O₃.

Os resultados obtidos por espectroscopia de impedância eletroquímica para aço carbono sem recobrimento e recoberto com os óxidos mistos em diferentes proporções em massa, amostras d, e e f, estão apresentados na Fig. 2.

Através dos diagramas apresentados (Fig. 2) observam-se características similares com a formação de um único arco capacitivo, sugerindo um único processo eletroquímico, no caso o de transferência de carga (Barsoukov e Macdonald, 2005; Mccafferty, 2010). Para o diagrama referente ao aço sem recobrimento, a extrapolação do arco capacitivo para o eixo real (eixo x) define um valor resistivo (adicionado a resistência da solução) de aproximadamente 144 $\Omega \text{ cm}^2$.

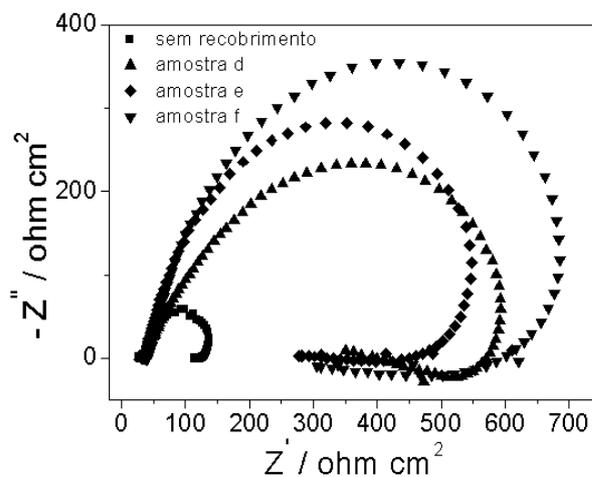


Figura 2. Diagrama de impedância eletroquímica referente ao aço carbono sem recobrimento e recoberto com os óxidos mistos. Amplitude de 10 mV, faixa de frequência de 100 kHz a 6 mHz. Solução de NaCl 3%. E_{inicial}: - 0,614V.

Com relação ao aço recoberto com as amostras mencionadas acima, observa-se que a extrapolação do arco para o eixo real define valores resistivos de aproximadamente 554 $\Omega \text{ cm}^2$, 605 $\Omega \text{ cm}^2$ e 700 $\Omega \text{ cm}^2$ para as amostras d, e e f, respectivamente. Diante dos resultados, observa-se um aumento nos valores resistivos para o aço recoberto com as amostras dos óxidos mistos, indicando a inibição dos processos corrosivos do aço carbono. A inversão da curva em baixas frequências pode estar associada ao processo corrosivo na interface eletrodo de trabalho/óxidos mistos. Estes resultados de resistência estão em boa concordância com alguns trabalhos previamente publicados utilizando ZrO₂/Al₂O₃ (Gaertner et al., 2004), ZrO₂/SiO₂ (Angel-López et al., 2013), ZrO₂

(Behzadnasab et al., 2013), Al_2O_3 (Harkonen et al., 2013) e $\text{Ni-P}/\text{Al}_2\text{O}_3$ (Afroukhteh et al., 2012).

Diante dos importantes resultados obtidos por impedância eletroquímica relatando a eficiência dos óxidos mistos como inibidores de corrosão do aço carbono, principalmente a amostra f, que contém 10% ZrO_2 /5% Al_2O_3 /85% SiO_2 , estudos preliminares utilizando a incorporação destas amostras de óxidos em tinta do tipo epóxi foram realizados. Os diagramas de impedância eletroquímica para o aço recoberto apenas com a tinta epóxi e recoberto com a mistura de tinta epóxi com as diferentes amostras de óxidos mistos estão ilustradas na Fig. 3. As medidas foram realizadas após 4 horas de imersão do corpo de prova pintado na solução de NaCl 3 %, sendo este tempo necessário para a estabilização do sistema. De modo geral todos os diagramas apresentam apenas um arco capacitivo, sugerindo a transferência de carga devido ao processo de permeação do eletrólito pela película até o substrato metálico.

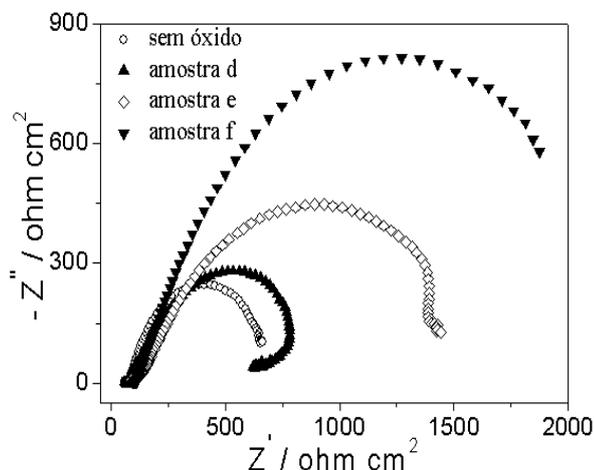


Figura 3. Diagrama de impedância eletroquímica referente ao aço carbono recoberto apenas com a tinta epóxi e recoberto com a tinta misturada com as amostras d, e e f dos óxidos mistos. Amplitude de 10 mV, faixa de frequência de 100 kHz a 6 mHz. Solução de NaCl 3%. E_{inicial} : - 0,614V. Tempo de imersão do corpo de prova de 4 horas.

Através da extrapolação do arco capacitivo para o eixo real (eixo x), obtém-se os valores resistivos de $630 \Omega \text{ cm}^2$, $780 \Omega \text{ cm}^2$, $1380 \Omega \text{ cm}^2$ e $1870 \Omega \text{ cm}^2$ para o aço recoberto apenas com a tinta epóxi, recoberto com a tinta misturada com as amostras d, e e f, respectivamente. O aumento dos valores resistivos para o aço recoberto com a tinta misturada com as amostras dos óxidos mistos, reforçam a eficiência destes óxidos a serem utilizados como inibidores dos processos de corrosão do aço carbono.

Com o objetivo de verificar a estabilidade, a aderência, tanto da tinta quanto da mistura de tinta com os óxidos mistos, na superfície do aço

carbono, o mesmo experimento de impedância eletroquímica citado anteriormente foi realizado, porém após um tempo bem maior, um tempo de 20 dias. Este experimento fornece informações a respeito da eficiência do recobrimento do aço por estes óxidos adicionados a tinta epóxi em longo prazo. Os resultados obtidos podem ser visualizados na Fig. 4. Analisando os diagramas de impedância eletroquímica, é possível observar que, mesmo após um tempo prolongado, as amostras de óxidos mistos continuam sendo eficientes na proteção aço em questão frente aos processos de corrosão. No entanto, os valores resistivos obtidos pela extrapolação do arco capacitivo para o eixo real são menores do que aqueles que foram obtidos na Figura 3, indicando que neste tempo prolongado a eficiência na inibição da corrosão do aço pelo recobrimento com os óxidos diminuiu.

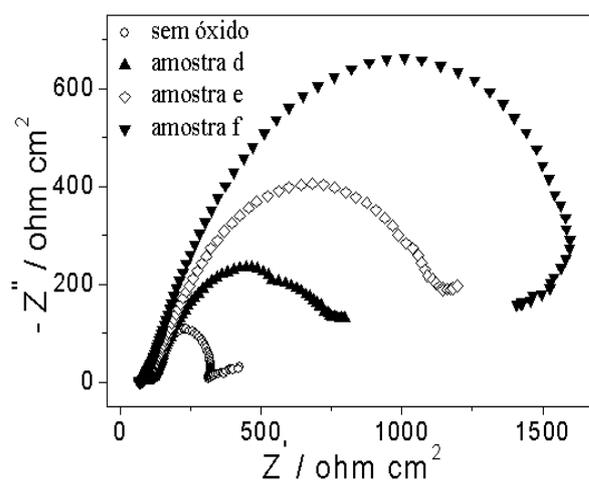


Figura 4. Diagrama de impedância eletroquímica referente ao aço carbono recoberto apenas com a tinta epóxi e recoberto com a tinta misturada com as amostras d, e e f dos óxidos mistos. Amplitude de 10 mV, faixa de frequência de 100 kHz a 6 mHz. Solução de NaCl 3%. E_{inicial} : - 0,614V. Tempo de imersão do corpo de prova de 20 dias.

Os valores resistivos observados neste trabalho estão abaixo dos valores obtidos em alguns trabalhos publicados (Gowri e Balakrishnan, 1994; Guenbour et al., 1999). Por exemplo, no trabalho de Gowri e Balakrishnan (Gowri e Balakrishnan, 1994), utilizando fosfato de zinco como aditivo, obtiveram valores resistivos entre 10^7 - $10^9 \Omega \text{ cm}^2$. Em outro trabalho, Guenbour et al. (Guenbour et al., 1999) utilizando também o fosfato de zinco como aditivo obtiveram valores resistivos de aproximadamente $3 \times 10^8 \Omega \text{ cm}^2$.

Esses valores resistivos obtidos utilizando os óxidos mistos, que são menores quando comparados a literatura (Gowri e Balakrishnan, 1994; Guenbour et al., 1999) pode estar associado com a espessura da camada de tinta protetora

aplicada sobre o substrato metálico, onde uma camada pouco espessa, dimensões nanométricas, além de uma não homogeneidade pode facilitar a difusão de cargas da solução eletrolítica até a superfície metálica, diminuindo os valores resistivos, aumentando o fluxo de cargas e, conseqüentemente, facilitando os processos corrosivos.

4. CONCLUSÃO

Os resultados obtidos por difração de raios-x mostram a eficiência do processo sol gel utilizado para obtenção do óxido misto $ZrO_2/Al_2O_3/SiO_2$, onde foi possível verificar a presença das fases cristalinas de ZrO_2 e Al_2O_3 na matriz amorfa da sílica. Os ensaios de impedância eletroquímica revelam a eficiência do óxido misto como material inibidor de corrosão do aço SAE 1020, através dos valores resistivos encontrados que foram superiores ao valor obtido quando se utilizou o aço sem recobrimento. Testes adicionais utilizando tinta do tipo epóxi mostraram que quando os óxidos foram adicionados a tinta, recobrando a superfície do metal, a inibição dos processos corrosivos foram mais pronunciados quando utilizou apenas a tinta como recobrimento.

5. AGRADECIMENTOS

Agradecemos ao CNPQ (processo: 406459/2016-9), à Faculdade de Engenharia/UNESP/Bauru-SP e ao Colégio Técnico Industrial “Prof. Isaac Portal Roldán” pelo apoio nesta publicação.

6. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

AFROUKHTEH, S.; DEGHANIAN, C.; EMAMY, M. Preparation of electroless Ni-P composite coatings containing nano-scattered alumina in presence of polymeric surfactant. *Progress in Natural Science: Materials International*, 22, p.318–325, 2012.

ANGEL-LÓPEZ, D. D.; DOMÍNGUEZ-CRESPO, M. A.; TORRES-HUERTA, A. M.; FLORES-VELA, A.; ANDRACA-ADAME, J.; DORANTES, H. Rosales, Analysis of degradation process during the incorporation of $ZrO_2:SiO_2$ ceramic nanostructures into polyurethane coatings for the corrosion protection of carbon steel. *Journal of Material Science*, 48, p.1067–1084, 2013.

BARRADO, E.; RODRÍGUEZ, J. A.; PRIETO, F.; MEDINA, J. Characterization of iron oxides embedded in silica gel obtained by two different

methods. *Journal of Non-Crystalline Solids*, 351, p.906–914, 2005.

BARSOUKOV, E.; MACDONALD, J. R. *Impedance Spectroscopy: Theory, Experiment and Applications*, Wiley-Interscience, Hoboken, NJ, 2005.

BEHZADNASAB, M.; MIRABEDINI, S. M.; ESFANDEH, M. Corrosion protection of steel by epoxy nanocomposite coatings containing various combinations of clay and nanoparticulate zirconia. *Corrosion Science*, 75, p.134–141, 2013.

CAVA, S.; TEBCHERANI, S. M.; SOUZA, I. A.; PIANARO, S. A.; PASKOCIMAS, C. A.; LONGO, E.; VARELA, J. A. Structural characterization of phase transition of Al_2O_3 nanopowders obtained by polymeric precursor method. *Materials Chemistry and Physics*, 103, p.394–399, 2007.

CHICO, B.; GALVÁN, J. C.; FUENTE, D.; MORCILLO, M. Electrochemical impedance spectroscopy study of the effect of curing time on the early barrier properties of silane systems applied on steel substrates. *Progress in organic coatings*, 60, p.45–53, 2007.

DOMÍNGUEZ-CRESPO, M. A.; GARCÍA-MURILLO, A.; TORRES-HUERTA, A. M.; CARILLO-ROMO, F. J.; ONOFRE-BUSTAMANTE, E.; YANEZ-ZAMORA, C. Characterization of ceramic sol-gel coatings as an alternative chemical conversion treatment on commercial carbon steel. *Electrochimica Acta*, 54, p.2932–2940, 2009.

ENCHEVA, G.; SAMUNEVA, B.; DJAMBASKI, P. Silica gels containing transition metal oxides. *Journal of Non-Crystalline Solids*, 345–346, p.615–619, 2004.

FARIAS, R. F.; AIROLDI, C. Síntese e reatividade de sílica lamelar. *Química Nova*, 23, p.88–93, 2000.

FILHA, V. L. S. A.; WANDERLEY, A. F.; SOUSA, K. S.; SPÍNDOLA, J. G. P.; FONSECA, M. G.; ARAKAKI, T.; ARAKAKI, L. N. H. Thermodynamic properties of divalent cations complexed by ethylenesulfide immobilized on silica gel. *Colloid Surface A*, 279, p.64–68, 2006.

GAERTNER, W. F.; HOPPE, E. E.; OMARI, M. A.; SORBELLO, R. S.; AITA, C. R. Zirconia-alumina nanolaminate for perforated pitting

corrosion protection of stainless steel. Journal of Vacuum Science & Technology A: Vacuum, Surfaces, and Films 22, p.272-280, 2004.

GAO, J.; HE, Y.; WANG, D. Fabrication and high temperature oxidation resistance of ZrO_2/Al_2O_3 micro-laminated coatings on stainless steel. *Materials Chemistry and Physics*, 123, p.731–736, 2010.

GERASYMCHUK, Y. S.; CHEMIL, V. Y.; TOMACHYNSKI L. A.; LEGENDZIEWICZ, J.; RADZKI, S. Spectroscopic characterization of zirconium(IV) and hafnium(IV) gallate phthalocyanines in monolithic silica gels obtained by sol-gel method. *Optical Materials.*, 27, p.1484–1494, 2005.

GOWRI, S.; BALAKRISHNAN, K. The Effect of the PVC/CPVC ratio on the corrosion-resistance properties of organic coatings. *Progress in Organic Coatings*, 23, p.363-377, 1994.

GUENBOUR, A.; BENBACHAIR, A.; KACEMI, A. Evaluation of the corrosion performance of zinc-phosphate-painted carbon steel. *Surface & Coatings Technology*, 133, p.36-42, 1999.

GUIDI, F.; MORETTI, G.; CARTA, G.; NATALI, M.; ROSSETTO, G.; PIERINO, Z.; SALMASO, G.; RIGATO, V. Electrochemical anticorrosion performance evaluation of Al_2O_3 coatings deposited by MOCVD on an industrial brass substrate. *Electrochimica Acta*, 50, p.4609–4614, 2005.

GUSMANO, G.; MONTESPERELLI, G.; RAPONE, M.; PADELETTI, G.; CUSMA, A.; KACIULIS, S.; MEZZI, A.; DI MAGGIO, R. Zirconia primers for corrosion resistant coatings *Surface Coatings and Technology*, 201, p.5822–5828, 2007.

HARKONEN, E.; POTTS, S. E.; KESSELS, W. M. M.; DÍAZ, B.; SEYEUX, A.; ŚWIATOWSKA, J.; MAURICE, V.; MARCUS, P.; RADNÓCZI, G.; TÓTH, L.; KARINIEMI, M.; NIINISTO, J.; RITALA, M. Hydrogen-argon plasma pre-treatment for improving the anti-corrosion properties of thin Al_2O_3 films deposited using atomic layer deposition on steel. *Thin Solid Films*, 534, p.384–393, 2013.

KOZHUKHAROV, S.; TSANEVA, G.; KOZHUKHAROV, V.; GERWANN, J.; SCHEM, M.; SCHMIDT, T.; VEITH, M. Corrosion protection properties of composite hybrid coatings with involved nanoparticles of zirconia and ceria. *Journal of the University of Chemical Technology Metallurgy*, 43, p.73–80, 2008.

KUMARI, L.; DU, G. H.; LI, W. Z.; VENNILA, R. S.; SAENA, S. K.; WANG, D. Z. Synthesis, microstructure and optical characterization of zirconium oxide nanostructures. *Ceramics International*, 35, p.2401–2408, 2009.

KUSTOV, A. L.; KUSTOVA, M. Y.; FEHRMANN, R.; SIMONSEN, P. Vanadia on sulphated- ZrO_2 , a promising catalyst for NO abatement with ammonia in alkali containing flue gases. *Applied Catalysis B: Environmental*, 58, p.97–104, 2005.

LEE, B. T.; SARKAR, S. K.; GAIN, A. K.; YIM, S.-J.; SONG, H. Y. Core/shell volume effect on the microstructure and mechanical properties of fibrous $Al_2O_3-(m-ZrO_2)/t-ZrO_2$ composite. *Materials Science and Engineering: A*, 432, p.317–323, 2006

LU, H.; CAI, O.; HE, J.; WEI, B. Preparation and properties of composite ceramic coating containing $Al_2O_3-ZrO_2-Y_2O_3$ on AZ91D magnesium alloy by plasma electrolytic oxidation *Current Applied Physics*, 9, p.1341–1346, 2009.

LUO, L.; YAO, J.; LI, J.; YU, J. Preparation and characterization of sol-gel $Al_2O_3/Ni-P$ composite coatings on carbon steel. *Ceramics International*, 35, p.2741-2745, 2009.

McCAFFERTY, E. *Introduction to Corrosion Science*, Springer, New York, 2010.

MENDEZ-VIVAR, J.; BRINKER, C. J. Development of two new approaches for preparation of zirconium silicate systems at low temperature. *Journal of Sol-Gel Science and Technology*, 2, p.393, 1994.

MOHMOUD, M. E.; HAGGAG, S. S.; HEGAZI, A. H. Synthesis, characterization, and sorption properties of silica gel-immobilized pyrimidine derivative. *Journal of Colloid and Interface Science*, 300, p.94–99, 2006.

NASSAR, E. J.; MESSADDEQ, Y.; RIBEIRO, S. J. L. Influência da catálise ácida e básica na

preparação da sílica funcionalizada pelo método sol-gel. Química Nova, 25, p.27–31, 2002.

PHANASGAONKA, A.; RAJA, V. S. Influence of curing temperature, silica nanoparticles and cerium on surface morphology and corrosion behaviour of hybrid silane coatings on mild steel. Surface and Coatings Technology., 203, p.2260–2271, 2009.

PROKES, P.; KALEDOVÁ, A. Anticorrosion efficiency of coatings containing metallic pigments. Journal of Physics and Chemistry of Solids, 68, p.1083-1086, 2007.

QUINSON, J. F.; CHINO, C.; BECDELIEVRE, A. M.; GUIZARD, C.; BRUNEL, M. Deformation capability and protective role of zirconia coatings on stainless steel. Journal of Material Science, 31, p.5179–5184, 1996.

RAVIKIRAN, A. Influence of Apparent Pressure on Wear Behavior of Self-Mated Alumina. Journal of the American Ceramic Society, 83, p.1302–1304, 2000.

SANTOS, D.; BRITES, C.; COSTA, M. R.; SANTOS, M. T. Performance of paint systems with polyurethane topcoats, proposed for atmospheres with very high corrosivity category. Progress in Organic Coatings, 54, p.344-353, 2005.

SANTOS, S. H.; SANTOS, S. P. Pseudomorphic formation of aluminas from fibrillar pseudoboehmite. Materials Letters, 13, p.175–179, 1992.

SARKAR, D.; MOHAPATRA, D.; RAY, S.; BHATTACHARYYA, S.; ADAK, S.; MITRA, N. Synthesis and characterization of sol-gel derived ZrO₂ doped Al₂O₃ nanopowder. Ceramics International, 33, p.1275–1282, 2007.

SHUKLA, S.; SEAL, S.; VANFLEET, R. Sol-gel synthesis and phase evolution behavior of sterically stabilized nanocrystalline zirconia. Journal of Sol-Gel Science and Technology, 27, p.119–136, 2003.

SILVA, M. R.; FREDERICO, A. D. F.; SILVA, A. C.; MONTANUCCI, J. R.; JUNIOR, O. B.; MELQUIADES, R.; DALL'ANTONIA, L. H. Óxidos Mistos de Al₂O₃/ZrO₂ como Inibidores de Corrosão do Aço SAE 1020. Orbital – The Electronic Journal of Chemistry, 5, p.264, 2013.

SOUTO, R. M.; GONZÁLEZ-GARCÍA, Y.; GONZÁLEZ, S.; BURSTEIN, G. T. Damage to paint coatings caused by electrolyte immersion as observed in situ by scanning electrochemical microscopy. Corrosion Science, 46, p.2621-2628, 2004.

TRINH, D. H.; OTTOSSON, M.; COLLIN, M.; REINECK, I.; HULTMAN, L.; HOGBERG, H. Nanocomposite Al₂O₃-ZrO₂ thin films grown by reactive dual radio-frequêncy magnetron sputtering. Thin Solid Films, 516(15), p.4977-4982, 2007.

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

WANG, Y. M.; LIU, S. W.; XIU, Z.; JIAO, X. B.; CUI, X. P.; PAN, J. Preparation and photocatalytic properties of silica gel-supported TiO₂. Materials Letters, 60, p.974–978, 2006.

WONG, M. S.; ANTONELLI, D. M.; YING, J. Y. Synthesis and characterization of phosphated mesoporous zirconium oxide. Nanostructured Materials., 9, p.165-168, 1997.

ZHELUDKEVICH, M. L.; SERRA, R.; MONTEMOR, M. F.; FERREIRA, M. G. S. Oxide nanoparticle reservoirs for storage and prolonged release of the corrosion inhibitors. Electrochemistry Communications, 7, p.836-840, 2005.