



Universidade do Estado do Rio de Janeiro

Centro de Tecnologia e Ciências

Instituto de Química

João Carlos Santos Silva Júnior

**Estudo da influência dos organossilanos TEOS e APS, associados ao
inibidor orgânico AMT, na resistência à corrosão de aço carbono AISI 1020
em meio salino**

Rio de Janeiro

2021

CATALOGAÇÃO NA FONTE
UERJ / REDE SIRIUS / BIBLIOTECA CTC/Q

S586 Silva Júnior, João Carlos Santos.

Estudo da influência dos organossilanos TEOS e APS, associados ao inibidor orgânico AMT, na resistência à corrosão de aço carbono AISI 1020 em meio salino. – 2021.
240 f.

Orientador(a): Lilian Ferreira Senna

Coorientador(a): Dalva Cristina Baptista do Lago

Dissertação (Doutorado) – Universidade do Estado do Rio de Janeiro.
Instituto de Química.

1. Corrosão e anticorrosivos – Teses. 2. Aço-carbono – Teses. 3. Aço - Corrosão – Teses. 4. Aço – Tratamento térmico – Teses. I. Senna, Lilian Ferreira. II. Lago, Dalva Cristina Baptista do. III. Universidade do Estado do Rio de Janeiro. Instituto de Química. IV. Título.

CDU 620.193

Autorizo, apenas para fins acadêmicos e científicos, a reprodução total ou parcial desta dissertação, desde que citada a fonte.

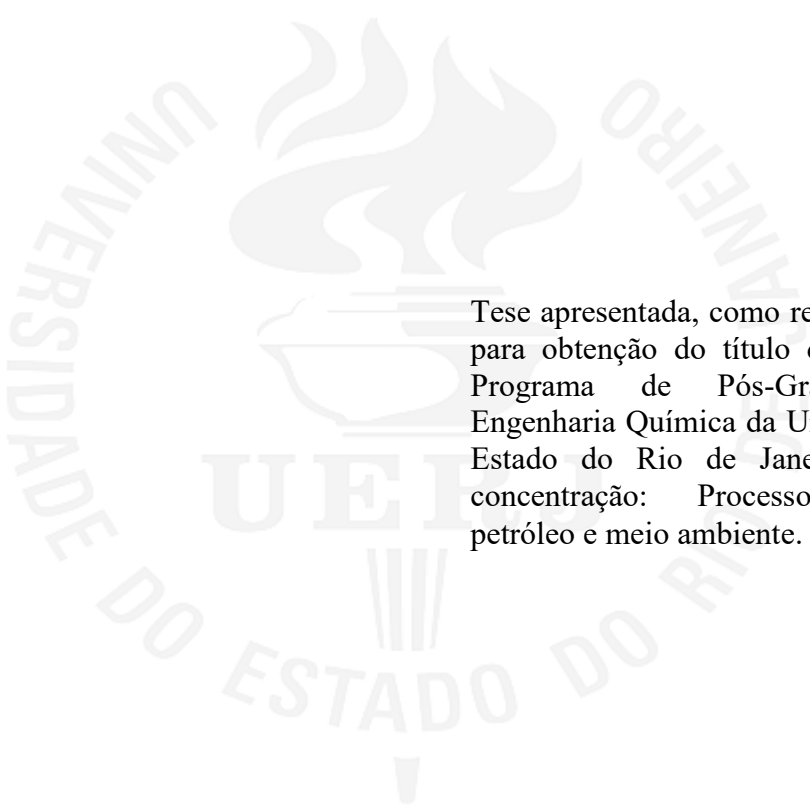
Assinatura

12/05/2022

Data

João Carlos Santos Silva Júnior

**Estudo da influência dos organossilanos TEOS e APS, associados ao inibidor orgânico
AMT, na resistência à corrosão de aço carbono AISI 1020 em meio salino**



Tese apresentada, como requisito parcial para obtenção do título de Doutor, ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química da Universidade do Estado do Rio de Janeiro. Área de concentração: Processos químicos, petróleo e meio ambiente.

Orientadora: Prof^ª. Dra. Lilian Ferreira Senna

Coorientadora: Prof^ª. Dra. Dalva Cristina Baptista do Lago

Rio de Janeiro

2021

João Carlos Santos Silva Júnior

**Estudo da influência dos organossilanos TEOS e APS, associados ao inibidor orgânico
AMT, na resistência à corrosão de aço carbono AISI 1020 em meio salino**

Tese apresentada, como requisito parcial
para obtenção do título de Doutor, ao
Programa de Pós-Graduação em
Engenharia Química da Universidade do
Estado do Rio de Janeiro. Área de
concentração: Processos químicos,
petróleo e meio ambiente.

Aprovada em 19 de maio de 2021.

Banca Examinadora:



Prof^ª. Dra. Lilian Ferreira Senna (Orientadora)

Instituto de Química – UERJ



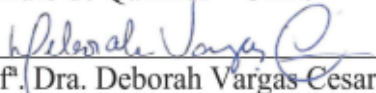
Prof^ª. Dra. Dalva Cristina Baptista do Lago (Co-orientadora)

Instituto de Química – UERJ



Prof^ª. Dra. Ana Maria Furtado de Sousa

Instituto de Química – UERJ



Prof^ª. Dra. Deborah Vargas Cesar

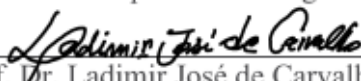
Instituto de Química – UERJ

ELBER VIDIGAL
BENDINELLI: 124278917
03

Assinado de forma digital por ELBER
VIDIGAL BENDINELLI: 124278917 03
Data: 2022.04.21 18:24:13 -03'00'

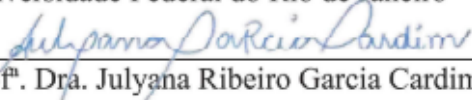
Dr. Elber Vidigal Bendinelli

Centro de Pesquisas de Energia Elétrica



Prof. Dr. Ladimir José de Carvalho

Universidade Federal do Rio de Janeiro



Prof^ª. Dra. Julyana Ribeiro Garcia Cardim

Instituto Federal de Educação Ciência e Tecnologia do Rio de Janeiro

Rio de Janeiro

2021

DEDICATÓRIA

Aos meus pais, Telma e João Carlos, que sempre valorizaram e investiram em minha
educação.

AGRADECIMENTOS

A Deus, amigo fiel e consolador nos momentos tão difíceis da vida. Gratidão sempre a Ele que sendo dono de toda ciência e sabedoria, compartilhou com os homens uma pequena parte de todo esse conhecimento infinito e grandioso.

Aos meus pais, Telma e João Carlos, por todo amor, carinho e compreensão nesse longo caminho percorrido de quase 16 anos de UERJ.

As minhas irmãs, Ana Lídia e Deborah que sempre aguentaram meus dias de estresse com muita compreensão e paciência nesses longos anos de doutoramento. Vocês são muito especiais.

Aos meus avós Zeny (in memorian), Adenir e Maria, por toda ajuda e orações para que eu concluísse cada etapa da minha formação acadêmica.

Ao Robson Marques, por todas as palavras de apoio e incentivo ao longo dessa caminhada.

As amigas Roberta Bordalo e Patrícia Filandro e ao amigo Wallace John por todos os momentos de companheirismo e risadas nos anos finais do doutorado. A amizade de vocês tornou essa fase da minha vida bem mais leve.

À minha orientadora, Lilian Senna, por toda atenção e dedicação ao longo de todos esses anos de formação acadêmica, me orientando na monografia de graduação, Dissertação de Mestrado e Tese de Doutorado. Obrigado, pelos ensinamentos científicos, acadêmicos e pessoais ao longo de quase 15 anos de UERJ.

À minha co-orientadora, Dalva Lago, pela colaboração, incentivo, ensinamentos e contribuições para vida científica e acadêmica, me orientando na monografia de graduação, Dissertação de Mestrado e Tese de Doutorado. Suas correções tão minuciosas foram muito importantes.

À professora Deborah Cesar (UERJ), por todos os ensinamentos acadêmicos e contribuições nas análises Químicas desse presente trabalho.

Aos amigos conquistados nesses longos anos de UERJ, Julyana Garcia, Jéssica Pinho, Thaís Guimarães, Antônio Vitor, Mariana Marques, Livia Araújo, Samantha Ramos, Alene Dutra e Camila Santos por toda cumplicidade nos momentos difíceis e nos momentos felizes com muitos risos e conversas durante os cafés no LEC. Levarei a amizade e carinhos de todos vocês por toda vida.

Aos amigos e alunos de iniciação científica sem os quais esse trabalho não poderia ser desenvolvido, Lucas Kornaenski, Amanda Lacerda e Camila Santos. Vocês fizeram parte da

realização desse sonho. Muito obrigado pela ajuda e cuidado que tiveram me auxiliando na execução prática desse projeto.

Ao Professor Eduardo Lima do Laboratório de Físico Química (DFISQ/IQ/UERJ), pelas análises das medidas de Ângulo de contato realizadas na presente tese. Muito obrigado pela presteza na realização desse trabalho.

Aos amigos André Pimenta (LINSComp/IFRJ-Paracambi) e Renato Freitas (LINSComp/IFRJ-Paracambi), pela realização das análises de FTIR e MEV do presente trabalho. Obrigado por estarem sempre disponíveis a me atender nas inúmeras análises realizadas e conversas para discutir resultados.

As pesquisadoras Fabiana Mendes e Érika Silveira do Centro de Caracterização em Nanotecnologia para Materiais e Catálise (CENANO/INT), pela realização das análises química de XPS. Meu agradecimento especial a Érika que me auxiliou no difícil tratamento de dados das amostras.

Aos Pesquisadores do Laboratório de corrosão do Centro de Pesquisas de Energia Elétrica (CEPEL), Alberto Ordine e Cristina Amorim, juntamente com toda a equipe e em especial ao Marco Sá, pela execução da pintura dos corpos de prova e realização dos ensaios de Névoa Salina e *Pull-off*. Muito obrigado por toda atenção que foi me dada durante a realização dos experimentos e na discussão dos resultados dos mesmos.

A todos os integrantes da Equipe de Química Geral e Inorgânica do IFRJ que sempre compreenderam e me ajudaram em algumas limitações que tive para conciliar os estudos do Doutorado com o trabalho.

Aos professores e funcionários da UERJ, pelos ensinamentos científicos e de vida compartilhados ao longo desses 15 anos de estudo.

A Fundação de Amparo a Pesquisa do Estado do Rio de Janeiro (FAPERJ), a Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior (CAPES), ao Conselho Nacional de Pesquisa (CNPq), ao programa de Apoio à Pós-Graduação (PROAP) e a Universidade do Estado do Rio de Janeiro (UERJ) pelo apoio financeiro.

Enfim, aqueles que direta ou indiretamente contribuíram para que eu chegasse até aqui. Muito obrigado.

“Uma coisa que aprendi ao longo de minha vida: a nossa ciência, comparada à realidade, é primitiva e infantil – e, mesmo assim, é a coisa mais preciosa que temos.”

Albert Einstein.

RESUMO

SILVA Jr., João Carlos Santos. *Estudo da influência dos organossilanos TEOS e APS, associados ao inibidor orgânico AMT, na resistência à corrosão de aço carbono AISI 1020 em meio salino*. 2021. 240 f. Tese (Doutorado em Engenharia Química) – Instituto de Química – Universidade do Estado do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 2021.

Esta tese propõe um estudo para a produção de revestimentos com diferentes combinações dos silanos tetraetilortosilicato (TEOS) e 3-aminopropil-trimetoxissilano (APS), associados ao inibidor de corrosão 5-amino-1,3,4-tiadiazol-2-tiol (AMT), sobre aço carbono AISI 1020, visando aumentar a resistência à corrosão desse material em meio salino. Inicialmente, as amostras de aço foram pré-tratadas em solução de AMT 10^{-2} mol L⁻¹ por 3h. Posteriormente, as mesmas amostras foram imersas em solução de APS 5% v/v e/ou TEOS 5% v/v em *dip coating*, usando um tempo de imersão de 14 min para cada etapa. A imersão do substrato em APS e/ou TEOS foi realizada duas vezes, a fim de produzir revestimentos com duas camadas de silano. Entre cada imersão na solução dos silanos, os revestimentos AMT/APS (duas camadas; Grupo I), AMT/TEOS (duas camadas - Grupo II), AMT/TEOS/APS (uma camada TEOS/uma camada APS – Grupo III) e AMT/APS/TEOS (uma camada APS/uma camada TEOS – Grupo IV) foram tratados termicamente em estufa, em diferentes temperaturas (50, 100 e 150°C) e tempos de cura (40, 80 e 120 min), a fim de verificar o efeito destes parâmetros no desempenho anticorrosivo dos sistemas preparados. Os revestimentos produzidos foram inicialmente caracterizados eletroquimicamente usando espectroscopia de impedância eletroquímica (EIE) em NaCl 0,5 mol L⁻¹. Aqueles que apresentaram os melhores resultados em termos de resistência à corrosão foram também avaliados por polarização potenciodinâmica (PP) no mesmo eletrólito. Análises de microscopia eletrônica de varredura (MEV), espectroscopia de energia dispersiva de raio-X (EDS) e medidas de ângulo de contato foram realizadas para avaliar a morfologia, a composição e a hidrofobicidade dos revestimentos. Os filmes produzidos nas condições dos Experimentos (Aço/AMT/APS – 100°C; 80 min), (Aço/AMT/TEOS – 100°C; 80 min) e (Aço/AMT/APS/TEOS – 100°C; 120 min) apresentaram as melhores propriedades anticorrosivas entre todos aqueles estudados nos seus respectivos grupos. Independentemente das condições de cura utilizadas, os resultados indicaram que, nessas condições, a presença do inibidor favoreceu a formação de revestimento mais protetores. Análises de XPS realizadas nos sistemas 2 (Aço/AMT) e 8 (Aço/AMT/APS) mostraram a formação da ligação química Fe-O-S-R, confirmando a interação do inibidor AMT com a superfície do aço tratado com NaOH. Os resultados obtidos permitem propor que a interação APS-AMT pode ter ocorrido a partir da ligação N-S identificada no espectro do N1s. Dentre todos os sistemas apresentados nos Grupos I, II, III e IV, a amostra 8 (Aço/AMT/APS – 100°C e 80 min) apresentou as melhores propriedades anticorrosivas comprovadas pelos ensaios eletroquímicos ($R_{ct} = 2867 \Omega \text{ cm}^2$; C_{dl} ; $8,50 \times 10^{-5} \text{ F cm}^{-2}$; $j_{corr} = 5,36 \times 10^{-6}$ e $E_{corr} = -0,598 \text{ V}$) e foi utilizada como um primer de um sistema pintado. Os ensaios de resistência a tração (*pull-off test*) e névoa salina mostraram que mesmo apresentando uma ligeira redução nos valores de tensão de ruptura quando comparados ao revestimento Aço/epóxi (23,93 MPa), os esquemas de pintura contendo o silano APS (22,58 MPa) e o conjunto AMT/APS (23,19 MPa) mantiveram a mesma natureza de falha (Coesiva do Tipo B), refletindo nos menores valores de avanço de corrosão após 1000h de exposição na atmosfera agressiva.

Palavras-Chave: Aço carbono. AMT. Silanos. Tratamento térmico. Corrosão. Pintura.

ABSTRACT

SILVA Jr., João Carlos Santos. *Study of the influence of the TEOS and APS organosilanes, associated with the organic inhibitor AMT, on the corrosion resistance of AISI 1020 carbon steel in saline medium*. 2021. 240 f. Tese (Doutorado em Engenharia Química) – Instituto de Química – Universidade do Estado do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 2021.

This thesis proposes a study for the production of coatings with different combinations of tetraethylorthosilicate (TEOS) and 3-aminopropyl-trimethoxysilane (APS) silanes, associated with the corrosion inhibitor 5-amino-1,3,4-thiadiazole-2-thiol (AMT), on AISI 1020 carbon steel, in order to increase the corrosion resistance of this material in a saline medium. Initially, the steel samples were pre-treated in 10^{-2} mol L⁻¹ solution for 3 hours. Subsequently, the same samples were immersed in 5% v/v APS solution and/or 5% v/v TEOS in dip coating, using a 14 min immersion time for each step. The immersion of the substrate in APS and/or TEOS was carried out twice to produce coatings with two layers of silane. Between each immersion in the silane solution, AMT/APS (two layers; Group I), AMT/TEOS (two layers - Group II), AMT/TEOS/APS (one TEOS layer/one APS layer - Group III), and AMT/APS/TEOS (an APS layer / a TEOS layer - Group IV) were heat-treated in an oven, at different temperatures (50, 100 and 150°C) and curing times (40, 80 and 120 min), in order to verify the effect of these parameters on the anticorrosive performance of the prepared systems. The coatings produced were initially characterized electrochemically using electrochemical impedance spectroscopy (EIS) in 0.5 mol L⁻¹ NaCl. Those that showed the best results concerning the corrosion resistance were also evaluated by potentiodynamic polarization (PP) in the same electrolyte. Analyses of scanning electron microscopy (SEM), X-ray dispersive energy spectroscopy (EDS), and contact angle measurements were performed to evaluate the morphology, composition, and hydrophobicity of the coatings. The films produced under the conditions of Experiments (Steel/AMT/APS - 100°C; 80 min), (Steel/AMT/TEOS - 100°C; 80 min) and (Steel/AMT/APS/TEOS - 100°C; 120 min) showed the best anti-corrosion properties among all those studied in their respective groups. Regardless of the curing conditions used, the results indicated that, under these conditions, the presence of the inhibitor favored the formation of more protective coatings. XPS analyses performed on systems 2 (Steel/AMT) and 8 (Steel/AMT/APS) showed the formation of the chemical bond Fe-O-S-R, confirming the interaction of the AMT inhibitor with the surface of the steel treated with NaOH. The results obtained allow us to propose that the APS-AMT interaction may have occurred from the N-S link identified in the N1s spectrum. Among all the systems presented in Groups I, II, III and IV, sample 8 (Steel/AMT/APS - 100°C and 80 min) showed the best anti-corrosion properties proven by electrochemical tests ($R_{ct} = 2867 \Omega \text{ cm}^2$; C_{dl} ; $8,50 \times 10^{-5} \text{ F cm}^{-2}$; $j_{corr} = 5.36 \times 10^{-6}$ and $E_{corr} = -0.598 \text{ V}$) and was used as a primer for a painted system. The pull-off test and salt spray tests showed that even with a slight reduction in the rupture stress values when compared to the Steel/epoxy coating (23.93 MPa), the painting schemes containing the APS silane (22.58 MPa) and the AMT/APS set (23.19 MPa) maintained the same nature of failure (Type B Cohesive), reflecting in the lower corrosion advance values after 1000h of exposure in the aggressive atmosphere.

Keywords: Carbon steel. AMT. Silanes. Heat treatment. Corrosion. Painting.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 - Estrutura geral de um monossilano Funcional e Não-Funcional.....	33
Figura 2 - Estrutura geral de um bissilano Funcional e Não-Funcional.....	34
Figura 3 - Estruturas químicas de alguns silanos comumente utilizados na literatura, como revestimentos para proteção do aço contra a corrosão, em meio de NaCl.....	35
Figura 4 - Reações de hidrólise e condensação de silanos em geral.....	38
Figura 5 - Dependência do pH das reações de hidrólise e condensação dos silanos.....	40
Figura 6 - Mecanismo de ligação entre as moléculas de silano e as hidroxilas presentes no metal durante a etapa de imersão.....	42
Figura 7 - Representação esquemática do mecanismo de ligação entre as moléculas de silano e as hidroxilas da superfície do metal. (a) antes da condensação – ligações de hidrogênio e (b) depois da condensação - ligações covalentes.....	43
Figura 8 - Estrutura Química do inibidor 2A5MT.....	54
Figura 9 - Representação esquemática de um diagrama de Tafel típico.....	61
Figura 10 - Modelo esquemático do ângulo de contato formado por uma gota de água sobre um sólido.....	71
Figura 11 - Fórmula geral do grupamento epoxídico.....	74
Figura 12 - Estruturas Químicas dos silanos (A) APS (B) TEOS e do inibidor (B) AMT.....	82
Figura 13 - Ensaio de imersão dos sistemas AMT/silanos utilizando o sistema <i>dip coating</i>	84
Figura 14 - Sistema utilizado para os ensaios de impedância no potenciostato/galvanostato Autolab PGSTAT 302N (A) e o sistema de três eletrodos ampliado (B).....	86
Figura 15 - Limpeza prévia com solvente orgânico (A) e superfície do substrato metálico após o jateamento abrasivo até o grau Sa 2 1/2 (B).....	89
Figura 16 - Ensaio de imersão dos substratos de aço (100 mm x 75 mm) utilizando o	

<i>dip coating</i>	90
Figura 17 - Corpos de provas sendo pintados com o substrato referência ao centro (A) sendo utilizado para controlar a espessura da camada orgânica (B).....	91
Figura 18 - Cura dos corpos de prova pintados por 7 dias.....	92
Figura 19 - Sistema utilizado para os ensaios de impedância dos corpos de prova pintados: potenciostato/galvanostatoAutolab PGSTAT 302N (A) e o sistema de três eletrodos ampliado (B).....	93
Figura 20 - Câmara de pulverização (A) e substratos metálicos com e sem incisão (B).....	94
Figura 21 - Equipamento POSITEST® AT-A (A) e os corpos de provas AE, BE e CE com os carretéis colados (B).....	95
Figura 22 - Modelo ilustrativo dos tipos de “falha de aderência”.....	97
Figura 23 - Espectros de FTIR das amostras de AMT no estado sólido, curadas na estufa em (A) diferentes tempos de cura (40, 80 e 120 min) a 100°C e (B) diferentes temperaturas de cura (50, 100 e 150 °C), após 80 min de tratamento.....	99
Figura 24 - Espectros de FTIR das amostras do xerogel APS curadas na estufa em (A) diferentes tempos de cura (40, 80 e 120 min) a 100°C e (B) em diferentes temperaturas de cura (50, 100 e 150 °C), após 80 min de tratamento.....	101
Figura 25 - Espectros de FTIR das amostras do xerogel TEOS, curadas na estufa em (A) diferentes tempos de cura (40, 80 e 120 min) a 100°C e (B) diferentes temperaturas de cura (50, 100 e 150 °C), após 80 min de tratamento.....	102
Figura 26 - Espectros de FTIR da mistura xerogel dos silanos TEOS/APS curadas na estufa em (A) diferentes tempos de cura (40, 80 e 120 min) a 100°C e (B) em diferentes temperaturas de cura (50, 100 e 150 °C), após 120 min de tratamento.....	105
Figura 27 - Diagramas de Nyquist para os sistemas Aço/AMT/APS produzidos em aço carbono a Temperatura de cura constante (100°C) e tempos de cura variáveis (40, 80 e 120 min), em solução de NaCl 0,5 mol L ⁻¹ (A). Ampliação da Figura 27A (B). Diagramas de Bode (Fase) para as amostras apresentadas na Figura 27A (C).....	110
Figura 28 - Diagramas de Nyquist para os sistemas Aço/AMT/APS produzidos em aço	

carbono em tempo de cura constante (80 min) e Temperaturas de cura variáveis (50, 100 e 150 °C), em solução de NaCl 0,5 mol L ⁻¹ (A). Ampliação da Figura 28A (B). Diagramas de Bode (Fase) para as amostras apresentadas na Figura 28A (C).....	113
Figura 29 - Modelos de circuitos elétricos equivalentes utilizados para simular os dados de EIE dos sistemas Aço/AMT/APS imersos em solução de NaCl 0,5 mol L ⁻¹	115
Figura 30 - Microscopia Eletrônica de Varredura dos sistemas Aço submetido a tratamento alcalino, Aço/AMT, Aço/APS e Aço/AMT/APS. Magnificação 2000X.....	121
Figura 31 - Análises de EDS e mapeamento elementar dos sistemas Aço submetido a tratamento alcalino, Aço/AMT, Aço/APS e Aço/AMT/APS.....	123
Figura 32 - Micrografia da Seção transversal e análises de mapeamento dos principais elementos presentes do sistema Aço/AMT/APS (Experimento 8). Magnificação 7000x.....	126
Figura 33 - Medidas do ângulo de contato utilizando gotículas de água na superfície dos sistemas Aço/APS e Aço/AMT/APS.	127
Figura 34 - Curvas de polarização dos sistemas Aço submetido a tratamento alcalino, Aço/AMT, Aço/APS e Aço/AMT/APS, obtidas em solução de NaCl 0,5 mol L ⁻¹	129
Figura 35 - Variação das medidas de PCA dos sistemas Aço submetido a tratamento alcalino, Aço/AMT, Aço/APS e Aço/AMT/APS, em função do tempo de imersão em solução de NaCl 0.5 mol L ⁻¹	133
Figura 36 - Diagramas de Nyquist para os sistemas Aço/AMT/TEOS produzidos em aço carbono a Temperatura de cura constante (100°C) e tempos de cura variáveis (40, 80 e 120 min), em solução de NaCl 0,5 mol L ⁻¹ (A). Diagramas de Bode (Fase) para as amostras apresentadas na Figura 36A (B).....	135
Figura 37 - (Diagramas de Nyquist para os sistemas Aço/AMT/TEOS produzidos em aço carbono em tempo de cura constante (80 min) e Temperaturas de cura variáveis (50, 100 e 150 °C), em solução de NaCl 0,5 mol L ⁻¹ (A). Diagramas de Bode (Fase) para as amostras apresentadas na Figura 28A	

(B).....	139
Figura 38 - Microscopia Eletrônica de Varredura dos sistemas Aço submetido a tratamento alcalino, Aço/AMT, Aço/TEOS e Aço/AMT/TEOS. Magnificação 2000X.....	146
Figura 39 - Análises de EDS e mapeamento elementar dos sistemas Aço submetido a tratamento alcalino, Aço/AMT, Aço/TEOS e Aço/AMT/TEOS.....	148
Figura 40 - Micrografia da seção transversal e análises de mapeamento dos principais elementos presentes do sistema Aço/AMT/TEOS (Experimento 13). Magnificação 4000x.....	150
Figura 41 - Medidas do ângulo de contato utilizando gotículas de água na superfície dos sistemas Aço/TEOS e Aço/AMT/TEOS.....	151
Figura 42 - Curvas de polarização dos sistemas Aço submetido a tratamento alcalino, Aço/AMT, Aço/TEOS e Aço/AMT/TEOS, obtidas em solução de NaCl 0,5 mol L ⁻¹	154
Figura 43 - Diagramas de Nyquist para os sistemas multicamadas Aço/AMT/TEOS/APS produzidos em aço carbono a Temperatura de cura constante (100°C) e tempos de cura variáveis (40, 80 e 120 min), em solução de NaCl 0,5 mol L ⁻¹ (A). Diagramas de Bode (Fase) para as amostras apresentadas na Figura 43A (B).....	158
Figura 44 - Diagramas de Nyquist para os sistemas Aço/AMT/TEOS/APS produzidos em aço carbono em tempo de cura constante (120 min) e Temperaturas de cura variáveis (50, 100 e 150 °C), em solução de NaCl 0,5 mol L ⁻¹ (A). Diagramas de Bode (Fase) para as amostras apresentadas na Figura 44A (B).....	160
Figura 45 - Microscopia Eletrônica de Varredura dos sistemas Aço submetido a tratamento alcalino, Aço/AMT, Aço/TEOS/APS e Aço/AMT/TEOS/APS. Magnificação 2000X.....	166
Figura 46 - Análises de EDS e mapeamento elementar dos sistemas Aço submetido a tratamento alcalino, Aço/AMT, Aço/TEOS e Aço/AMT/TEOS/APS.....	168
Figura 47 - Micrografia da seção transversal e análises de mapeamento dos principais elementos presentes do sistema Aço/AMT/TEOS/APS (Experimento 19). Magnificação 4000x.....	170

Figura 48 - Medidas do ângulo de contato utilizando gotículas de água na superfície dos sistemas Aço/TEOS/APS e Aço/AMT/TEOS/APS.....	171
Figura 49 - Curvas de polarização dos sistemas Aço submetido a tratamento alcalino, Aço/AMT, Aço/TEOS/APS e Aço/AMT/TEOS/APS, obtidas em solução de NaCl 0,5 mol L ⁻¹	172
Figura 50 - Diagramas de Nyquist para os sistemas multicamadas Aço/AMT/APS/TEOS produzidos em aço carbono a Temperatura de cura constante (100°C) e tempos de cura variáveis (40, 80 e 120 min), em solução de NaCl 0,5 mol L ⁻¹ (A). Diagramas de Bode (Fase) para as amostras apresentadas na Figura 50A (B).....	177
Figura 51 - Diagramas de Nyquist para os sistemas Aço/AMT/APS/TEOS produzidos em aço carbono em tempo de cura constante (120 min) e Temperaturas de cura variáveis (50, 100 e 150 °C), em solução de NaCl 0,5 mol L ⁻¹ (A). Diagramas de Bode (Fase) para as amostras apresentadas na Figura 51A (B).....	179
Figura 52 - Microscopia Eletrônica de Varredura dos sistemas Aço submetido a tratamento alcalino, Aço/AMT, Aço/APS/TEOS e Aço/AMT/APS/TEOS. Magnificação 2000X.....	185
Figura 53 - Análises de EDS e mapeamento elementar dos sistemas Aço submetido a tratamento alcalino, Aço/AMT, Aço/TEOS e Aço/AMT/APS/TEOS.....	187
Figura 54 - Micrografia da seção transversal e análises de mapeamento dos principais elementos presentes do sistema Aço/AMT/APS/TEOS (Experimento 24). Magnificação 6000x.....	189
Figura 55 - Medidas do ângulo de contato utilizando gotículas de água na superfície dos sistemas Aço/APS/TEOS e Aço/AMT/APS/TEOS.....	190
Figura 56 - Curvas de polarização dos sistemas Aço submetido a tratamento alcalino, Aço/AMT, Aço /APS/TEOS e Aço/AMT/APS/TEOS, obtidas em solução de NaCl 0,5 mol L ⁻¹	192
Figura 57 - Espectros XPS do sistema Aço/AMT sem tratamento térmico (Experimento 2) e do sistema Aço/AMT/APS tratado a 100 °C e 80 min. (Experimento 8).....	196
Figura 58 - Esquema de Mecanismo proposto para a formação do filme fino AMT/APS sobre a superfície do aço carbono.....	202

Figura 59 - Esquema de Mecanismo teórico para a formação do filme fino AMT/TEOS sobre a superfície do aço carbono.....	205
Figura 60 - Esquema de Mecanismo teórico para a formação do filme fino AMT/TEOS/APS sobre a superfície do aço carbono.....	206
Figura 61 - Esquema de Mecanismo teórico para a formação do filme fino AMT/APS/TEOS sobre a superfície do aço carbono.....	208
Figura 62 - Diagramas de Nyquist dos sistemas de pinturas.....	211
Figura 63 - Aço revestido com tinta epóxi e diferentes pré-tratamentos após 111 h no ensaio acelerado de corrosão em câmara de névoa salina com e sem incisão.....	213
Figura 64 - Aço revestido com tinta epóxi e diferentes pré-tratamentos após 228h no ensaio acelerado de corrosão em câmara de névoa salina com e sem incisão.....	214
Figura 65 - Aço revestido com tinta epóxi e diferentes pré-tratamentos após 774h no ensaio acelerado de corrosão em câmara de névoa salina, com e sem incisão.....	215
Figura 66 - Aço revestido com tinta epóxi e diferentes pré-tratamentos, após 774h e 1000h, no ensaio acelerado de corrosão em câmara de névoa salina, com delimitação da área em torno do empolamento.....	216
Figura 67 - Aspecto dos carretéis de alumínio (círculo vermelho) descolados da superfície dos revestimentos orgânicos sem incisão após uma tensão de arranchamento, com uma velocidade de 10 milímetros por minuto, nas regiões (limitadas pelo círculo em azul) submetidas aos ensaios de aderência antes (0h) e após (1000h) a exposição ao ensaio acelerado de corrosão em câmara de névoa salina.....	219

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 -	Composição básica de solução fosfatizante.....	31
Tabela 2 -	Abreviatura, nomenclatura e o grupo funcional de alguns alcóxisilanos utilizados na literatura.....	35
Tabela 3 -	Feixes de entrada e saída das técnicas XPS e AES.....	68
Tabela 4 -	Condições experimentais para produção dos revestimentos em substrato de aço carbono.....	85
Tabela 5 -	Média da espessura seca dos sistemas pintados sobre aço carbono, aço carbono/APS e aço carbono/AMT/APS.....	91
Tabela 6 -	Classificação e Natureza da “falha de aderência”.....	96
Tabela 7 -	Bandas de absorção características no espectro do infravermelho para o inibidor AMT.....	99
Tabela 8 -	Bandas de absorção características no espectro do infravermelho para o silano APS.....	100
Tabela 9 -	Bandas de absorção características no espectro do infravermelho para o silano TEOS.....	103
Tabela 10 -	Bandas de absorção características no espectro do infravermelho para a mistura xerogel TEOS/APS.....	104
Tabela 11 -	Dados obtidos pela simulação dos diagramas de Nyquist e Fase das Figuras 27 e 28, utilizando os circuitos elétricos equivalentes, apresentados na Figura 29.....	118
Tabela 12 -	Dados de j_{corr} e E_{corr} , obtidos a partir da extrapolação das retas de Tafel das curvas de polarização mostradas na Figura 34.....	129
Tabela 13 -	Dados obtidos pela simulação dos diagramas de Nyquist e Fase das Figuras 36 e 37, utilizando os circuitos elétricos equivalentes, apresentados na Figura 29.....	142
Tabela 14 -	Dados de j_{corr} e E_{corr} , obtidos a partir da extrapolação das retas de Tafel das curvas de polarização mostradas na Figura 42.....	156
Tabela 15 -	Dados obtidos pela simulação dos diagramas de Nyquist das Figuras 41 e 42, utilizando os circuitos elétricos equivalentes, apresentados na Figura 29.....	163
Tabela 16 -	Dados de j_{corr} e E_{corr} , obtidos a partir da extrapolação das retas de Tafel	

	das curvas de polarização mostradas na Figura 49.....	174
Tabela 17 -	Dados obtidos pela simulação dos diagramas de Nyquist das Figuras 47 e 48, utilizando os circuitos elétricos equivalentes, apresentados na Figura 29.	182
Tabela 18 -	Dados de j_{corr} e E_{corr} , obtidos a partir da extrapolação das retas de Tafel das curvas de polarização mostradas na Figura 56.....	193
Tabela 19 -	Média aritmética do avanço de corrosão total do Aço revestido com tinta epóxi e diferentes pré-tratamentos após 774h e 1000h no ensaio acelerado de corrosão em câmara de névoa salina. Onde: (AE) sistema Aço/Epóxi; (BE) Aço/APS/Epóxi e (CE) Aço/AMT/APS/Epóxi.	217
Tabela 20 -	Resultados dos ensaios de aderência dos esquemas de pintura antes (0h) e após a exposição a câmara de névoa salina (1000h). Onde: (AE) sistema Aço/Epóxi; (BE) Aço/APS/Epóxi e (CE) Aço/AMT/APS/Epóxi.....	219

SUMÁRIO

	INTRODUÇÃO.....	23
1	REVISÃO BIBLIOGRÁFICA.....	28
1.1	Pré-tratamentos de superfícies metálicas utilizados nas indústrias.....	28
1.1.1	<u>Cromatização.....</u>	28
1.1.2	<u>Fosfatização.....</u>	30
1.2	Revestimentos à base de filmes finos de silanos.....	32
1.2.1	<u>Classificação dos Silanos.....</u>	31
1.3	Produção de revestimentos a base de filmes finos de silano com propriedades anticorrosivas pelo método sol-gel.....	37
1.3.1	<u>Reações de Hidrólise e Condensação.....</u>	38
1.3.2	<u>Fatores que influenciam a cinética e equilíbrio das reações de hidrólise e condensação.....</u>	39
1.3.2.1	pH da solução.....	39
1.3.2.2	A natureza dos silanos.....	41
1.3.2.3	Razão água/silano.....	41
1.3.3	<u>Mecanismo de ligação dos Filmes finos de silanos.....</u>	41
1.3.4	<u>Fatores que influenciam a reticulação dos filmes finos de silano.....</u>	43
1.3.4.1	Concentração da solução de silano.....	43
1.3.4.2	Tempo de imersão na solução de silano.....	44
1.3.4.3	Temperatura e tempo de cura dos filmes finos de silano.....	44
1.4	Formas de produção dos revestimentos a base de filmes finos de silanos.....	45
1.4.1	<u>Spin Coating.....</u>	45
1.4.2	<u>Dip Coating.....</u>	46
1.4.3	<u>Spraying.....</u>	47
1.4.4	<u>Eletrodeposição.....</u>	47
1.5	Modificações e aplicações dos filmes finos de silanos.....	49
1.6	Inibidores Orgânicos.....	52
1.6.1	<u>Uso dos compostos orgânicos heterocíclicos como inibidores de corrosão associados aos filmes finos de silanos.....</u>	55
1.7	Técnicas utilizadas para caracterização dos filmes finos de silanos.....	56

1.7.1	<u>Técnicas Eletroquímicas</u>	56
1.7.1.1	Espectroscopia de Impedância Eletroquímica (EIE).....	57
1.7.1.2	Curvas de Polarização potenciodinâmicas.....	59
1.7.2	<u>Caracterização morfológica, química e física</u>	63
1.7.2.1	Microscopia Eletrônica de Varredura e espectroscopia de energia dispersiva de raio-X (EDS).....	63
1.7.2.2	Espectroscopia de absorção no infravermelho por transformada de Fourier (FTIR).....	65
1.7.2.3	Espectroscopia fotoeletrônica de raios X (XPS) e Espectroscopia de elétrons Auger (AES).....	67
1.7.2.4	Ângulo de contato.....	70
1.8	Pintura Industrial	72
1.8.1	<u>Filmes finos de Silanos associados a Pinturas</u>	75
2	MATERIAIS E MÉTODOS	82
2.1	Espectroscopia de absorção no infravermelho por transformada de Fourier (FTIR) - Caracterização dos reagentes utilizados para produção dos revestimentos inibidor/Silano	82
2.2	Preparo das soluções dos revestimentos AMT, TEOS e APS	83
2.3	Preparo dos substratos metálicos	83
2.4	Produção dos revestimentos AMT/APS, AMT/TEOS, AMT/APS/TEOS e AMT/TEOS/APS	84
2.5	Caracterizações dos revestimentos AMT/APS, AMT/TEOS, AMT/TEOS/APS e AMT/APS/TEOS produzidos sobre aço carbono	86
2.5.1	<u>Espectroscopia de Impedância Eletroquímica</u>	86
2.6	Caracterização dos sistemas com melhores propriedades anticorrosivas ..	87
2.6.1	<u>Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) e Espectroscopia de Energia Dispersiva de Raio-X (EDS)</u>	87
2.6.2	<u>Ângulo de contato</u>	87
2.6.3	<u>Polarização Potenciodinâmica</u>	87
2.6.4	<u>Medidas de Potencial de Circuito Aberto (PCA)</u>	88
2.6.5	<u>Espectroscopia Fotoeletrônica de Raio - X (XPS)</u>	88
2.7	Pintura do melhor revestimento dentre todos os sistemas estudados	89
2.7.1	<u>Substrato metálico e preparação da superfície</u>	89

2.7.2	<u>Produção do melhor revestimento AMT/APS e Esquemas de Pintura.....</u>	90
2.7.3	<u>Avaliação dos corpos de prova pintados por técnica eletroquímica.....</u>	92
2.7.4	<u>Ensaio de Exposição à Névoa Salina (<i>Salt Spray test</i>).....</u>	93
2.7.5	<u>Ensaio de Resistência à Tração (pull-off test).....</u>	95
3	RESULTADOS E DISCUSSÃO.....	98
3.1	Caracterização por FTIR dos reagentes utilizados para produzir os revestimentos inibidor/silano.....	98
3.2	Caracterização dos sistemas Aço/AMT/APS – GRUPO I.....	108
3.2.1	<u>Espectroscopia de impedância eletroquímica (EIE) de todos os sistemas Aço/AMT/APS.....</u>	109
3.2.2	<u>Caracterização do sistema Aço/AMT/APS selecionado.....</u>	120
3.2.2.1	Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) do sistema aço / AMT / APS selecionado.....	121
3.2.2.2	Espectroscopia de Energia Dispersiva de Raio-X (EDS) e seção transversal do sistema aço / AMT / APS selecionado.....	123
3.2.2.3	Molhabilidade e propriedades eletroquímicas do sistema aço / AMT / APS selecionado.....	127
3.3	Caracterização dos sistemas aço/AMT/TEOS – GRUPO II.....	134
3.3.1	<u>Espectroscopia de impedância eletroquímica (EIE) de todos os sistemas Aço/AMT/TEOS.....</u>	135
3.3.2	<u>Caracterização do sistema aço/AMT/TEOS selecionado.....</u>	145
3.3.2.1	Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) do sistema aço/AMT/TEOS selecionado.....	146
3.3.2.2	Espectroscopia de Energia Dispersiva de Raio-X (EDS) e seção transversal do sistema aço/AMT/TEOS selecionado.....	148
3.3.2.3	Molhabilidade e propriedades eletroquímicas do sistema aço/AMT/TEOS selecionado	151
3.4	Caracterização dos sistemas multicamadas aço/AMT/TEOS/APS – GRUPO III.....	157
3.4.1	<u>Espectroscopia de impedância eletroquímica (EIE) de todos os sistemas Aço/AMT/TEOS/APS.....</u>	158
3.4.2	<u>Caracterização do sistema aço/AMT/TEOS/APS selecionado.....</u>	165
3.4.2.1	Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) do sistema	

	aço/AMT/TEOS/APS selecionado.....	166
3.4.2.2	Espectroscopia de Energia Dispersiva de Raio-X (EDS) e seção transversal do sistema aço/AMT/TEOS/APS selecionado.....	167
3.4.2.3	Molhabilidade e propriedades eletroquímicas do sistema aço/AMT/TEOS/APS selecionado.....	170
3.5	Caracterização dos sistemas multicamadas aço/AMT/APS/TEOS – GRUPO IV	176
3.5.1	<u>Espectroscopia de impedância eletroquímica (EIE) de todos os sistemas Aço/AMT/APS/TEOS</u>	177
3.5.2	<u>Caracterização do sistema aço/AMT/APS/TEOS selecionado</u>	184
3.5.2.1	Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) do sistema aço/AMT/APS/TEOS selecionado.....	185
3.5.2.2	Espectroscopia de Energia Dispersiva de Raio-X (EDS) e seção transversal do sistema aço/AMT/APS/TEOS selecionado.....	186
3.5.2.3	Molhabilidade e propriedades eletroquímicas do sistema aço/AMT/APS/TEOS selecionado.....	190
3.6	Mecanismo de formação dos filmes finos inibidor/silano	195
3.6.1	<u>Adsorção do inibidor AMT e do conjunto AMT/APS na superfície do substrato de aço carbono</u>	195
3.6.2	<u>Mecanismo teórico da adsorção conjunta do inibidor AMT e os filmes TEOS, TEOS/APS e APS/TEOS na superfície do substrato de aço carbono</u>	204
3.7	Pintura do revestimento com melhor propriedade anticorrosiva - aço/AMT/APS	210
3.7.1	<u>Espectroscopia de Impedância Eletroquímica dos sistemas de pintura</u>	210
3.7.2	<u>Ensaio acelerado de corrosão em câmara de névoa salina</u>	212
3.7.3	<u>Método de resistência à Tração (<i>pull-off test</i>)</u>	218
	CONCLUSÕES FINAIS	223
	SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS	227
	REFERÊNCIAS	2

INTRODUÇÃO

O impacto da corrosão do aço carbono na economia, a nível mundial, é reconhecidamente elevado e sabe-se que entre 1 a 5% do Produto Interno Bruto (PIB) dos países são perdidos a cada ano devido à corrosão. Este custo inclui também as possíveis formas de mitigação da corrosão, como a aplicação de revestimentos protetores (pré-tratamento de superfície e pinturas), assim como os processos de inspeção e reparo de superfícies e estruturas corroídas (HU et al., 2021; KOCH et al., 2016).

Para proteger o aço e outros metais da corrosão, geralmente aplicam-se películas protetoras, tintas ou revestimentos que, por meio de modificações químicas, podem conferir resistência a corrosão e mecânica ao substrato (CHICO et al., 2012; TRABELSI et al., 2005; WANG; BIERWAGEN, 2009). Geralmente, um pré-tratamento é depositado nas superfícies metálicas antes da aplicação de revestimentos orgânicos (tintas, vernizes, entre outros) ou inorgânicos (camadas de cerâmica e ligas metálicas), potencializando as interações físicas e químicas na interface substrato/revestimento (BRAGA et al., 2019; CERTHOUX et al., 2013; DEYÁ, 2015; MEYER et al., 2014; PARHIZKAR; RAMEZANZADEH; SHAHRABI, 2018). Embora os processos de cromatização e fosfatização tenham sido tradicionalmente utilizados para atingir esses objetivos (BERA et al., 2015; FIGUEIRA; SILVA; PEREIRA, 2015; MEYER et al., 2014; SANTANA et al., 2016; WANG et al., 2012), os compostos cancerígenos e ambientalmente agressivos derivados do Cr (VI), e o processo de eutrofização causado pelos fosfatos em ambientes marinhos, estimularam o desenvolvimento de novos revestimentos para substituir esses pré-tratamentos convencionais (DEYÁ, 2015; FIGUEIRA; SILVA; PEREIRA, 2015; GUPTA; PATHAK; KHANNA, 2012; MEYER et al., 2014; NADERI et al., 2013; TAMILSELVI et al., 2015).

Dentro desse contexto, os pré-tratamentos à base de silanos já são considerados uma alternativa interessante para a substituição dos processos de cromatização e fosfatização (ASADI et al., 2014; BERA et al., 2015; CERTHOUX et al., 2013; CHICO et al., 2012; FIGUEIRA; SILVA; PEREIRA, 2015; MEYER et al., 2014; WANG et al., 2012), diminuindo os impactos ambientais e melhorando a resistência à corrosão dos metais. Além disso, os filmes de silano têm surgido como excelentes agentes de acoplamento, contribuindo para um aumento da aderência de uma pintura subsequente na superfície metálica devido às fortes ligações químicas formadas com o revestimento orgânico (CHICO et al., 2007; CHICO et al., 2012; GUPTA; PATHAK; KHANNA, 2012; HU et al., 2012; TRABELSI et al., 2005).

Como desvantagem, os silanos geralmente apresentam pouca proteção ativa devido às baixas densidades de ligações covalentes reticuladas (áreas de Si-O-Si) e pequenos defeitos, como microporos e microfissuras, causados pela evaporação do solvente durante o processo de formação do filme (ASADI et al., 2014; BERA et al., 2016; CHICO et al., 2012; OWCZAREK; ADAMCZYK, 2016; PARHIZKAR; RAMEZANZADEH; SHAHRABI, 2018). Devido a esses problemas de tensão interna, as condições de cura na formação do filme de silano devem ser cuidadosamente controladas (ANSARI; NADERI; DEHGHANIAN, 2015; CONDE et al., 2006; DEYÁ et al., 2015; FRANQUET et al., 2003; PAN; SCHAEFER; LLAUSKY, 2006; PHANASGAONKAR; RAJA, 2009; SERÉ et al., 2014; WANG; BIERWAGEN, 2009; WANG et al., 2007).

Assim, várias alternativas têm sido sugeridas na literatura para melhorar o desempenho de proteção da camada de silano, incluindo a combinação de misturas de diferentes silanos (ALIBAKHSHI et al., 2018; ASADI et al., 2014; BERA et al., 2015; CERTHOUX et al., 2013; CHICO et al., 2012; DEFLORIAN et al., 2010; RAMEZANZADEH; RAEISI; MAHDAVIAN, 2015; WANG et al., 2012), a aplicação, no substrato metálico de silanos incorporados com diferentes nanopartículas inorgânicas ou metais terras raras (ANSARI; NADERI; DEHGHANIAN, 2015; BALAN et al., 2014; DIGIGOW et al., 2014; FERREIRA et al., 2004; KIM; HWANG, 2012; MONTEMOR; PINTO; FERREIRA, 2009; NADERI et al., 2013; PALIMI et al., 2014; PARHIZKAR; RAMEZANZADEH; SHAHRABI, 2018; SANTANA et al., 2016), e a utilização de silanos modificados organicamente, seja por polímeros condutores ou por um inibidor orgânico (CORREA-BORROEL et al., 2009; GLADKIKH et al., 2019; MONTOYA et al., 2014; OWCZAREK; ADAMCZYK, 2016; PALANIVEL; HUANG; VAN OOIJ, 2005; TAHERI et al., 2016; TRABELSI et al., 2005; YU et al., 2016). A eletrodeposição de silano e metais menos nobres (por exemplo, Zn), para produzir revestimentos com propriedades de proteção catódica (REGO; LEONI; BRASIL, 2020) e a produção de revestimentos híbridos de silano-epóxi (JI et al., 2007) também foram alternativas propostas para aumentar a capacidade anticorrosiva de revestimentos de silano.

Quando usados para a finalidade citada, os inibidores de corrosão são diretamente adicionados a sol de silano (GLADKIKH et al., 2019; TAHERI et al., 2016; WANG et al., 2017; YU et al., 2016) ou em *microcontainers* inteligentes (Sílica Mesoporosa) impregnados com o inibidor orgânico, os quais respondem à mudança de pH causada pela reação de corrosão, ativando a liberação do inibidor para proteger o substrato no meio corrosivo. Neste caso, são geralmente utilizados inibidores orgânicos que formam uma película sobre o

substrato protegendo-o (SOLEYMANIBROJENI et al., 2019). No entanto, as desvantagens de alguns inibidores orgânicos são a sua toxicidade. De acordo com os órgãos de proteção ambiental, os inibidores orgânicos utilizados em processos industriais devem ser substituídos por inibidores ambientalmente mais amigáveis (ABBOUD et al., 2006). Dentre os vários compostos contendo nitrogênio e que são estudados como inibidores, o 2-amino-5-mercaptop-1,3,4-tiadiazol (AMT) foi identificado como um daqueles que causa menor impacto ao meio ambiente (RAMESH; RAJESWARI, 2004), apresentando ampla aplicação como um inibidor de corrosão para diferentes tipos de aço, cobre e ligas de cobre em soluções ácidas (HASSAN; ABDELGHANI; AMIN, 2007; LI et al., 2007; SOLMAZ et al., 2008; YING et al., 2003).

Os poucos trabalhos relativos ao uso do AMT como inibidor de corrosão do aço em soluções salinas ou neutras (GUZMÁN; LARA; VERA, 2009) e os resultados obtidos com outros triazóis nesses meios (KUZNETSOV, 1996; KARTSONAKIS; CHARITIDIS, 2020) reforçam a hipótese de que o AMT também poderia ser usado para proteger o aço carbono sob estas condições. O AMT possui dois tipos de heteroátomos como centros de adsorção (N e S) que apresentam a capacidade de formar ligações químicas com a superfície do metal ou com as camadas de óxido-hidróxido presentes no substrato. Isso significa que o AMT pode oferecer proteção anticorrosiva aos metais devido à formação de um filme protetor insolúvel em nanoescala, que é quimissorvido no substrato metálico (HASSAN; ABDELGHANI; AMIN, 2007; LI et al., 2007; RAMESH; RAJESWARI, 2004; SOLMAZ et al., 2008).

Estudos anteriores do nosso grupo de pesquisa mostraram que o AMT também pode ser usado como um pré-tratamento para melhorar a proteção do bronze na água da chuva artificial (LAGO et al., 2013). Nesse estudo, o substrato foi inicialmente imerso na solução AMT antes da exposição ao meio corrosivo. Verificou-se a formação de um filme fino de Cu-AMT sobre o substrato, inibindo o processo de corrosão do bronze no meio agressivo. Essas características indicam que o AMT pode ser estudado como um inibidor de corrosão orgânico em conjunto com os silanos para proteger o aço em meios agressivos.

Portanto, é proposto na presente tese o uso do inibidor AMT como uma camada de pré-tratamento, antes da deposição dos filmes dos silanos 3-aminopropiltrimetoxissilano (APS) e Tetraetilortosilicato (TEOS) sobre o substrato de aço carbono AISI 1020 usando a técnica *Dip-Coating*. A deposição prévia de um filme fino do inibidor AMT ao substrato de aço é um dos pontos diferenciais deste estudo quando comparada aos trabalhos anteriormente mencionados que combinam inibidores de corrosão e silanos (GLADKIKH et al., 2019; TAHERI et al., 2016; WANG et al., 2017; YU et al., 2016). O outro ponto importante

estudado neste trabalho são as diferentes condições de cura (tempo e temperatura) utilizadas para produzir os filmes AMT/TEOS, AMT/APS, AMT/TEOS/APS e AMT/APS/TEOS, visando evitar qualquer dano no efeito inibitório do AMT. Geralmente, as condições utilizadas para tratar termicamente os revestimentos de silano são as mesmas para os revestimentos de silano misturado ao inibidor, sem considerar as especificidades do inibidor orgânico (GLADKIKH et al., 2019; PALANIVEL; HUANG; VAN OOIJ; 2005; TAHERI et al., 2016). Assim, ao aplicar as diferentes condições de cura (tempo e temperatura) para produzir os filmes de AMT/TEOS, AMT/APS, AMT/TEOS/APS e AMT/APS/TEOS, esperou-se encontrar as condições para melhorar as propriedades protetoras do filme de inibidor/silano no substrato de aço. Além disso, o melhor sistema AMT/silano encontrado foi avaliado como promotor de adesão para a aplicação de um sistema de pintura, tradicionalmente empregado em substratos de aço carbono.

Para tal, o presente trabalho apresenta o seguinte objetivo geral:

Produzir filmes finos dos silanos APS e TEOS de forma isolada e combinados, em duas camadas, usando o inibidor de corrosão AMT como pré-tratamento ao substrato de aço-carbono AISI 1020, avaliando as propriedades anticorrosivas desses revestimentos em meio de NaCl 0,5 mol L⁻¹.

E os seguintes objetivos específicos:

- 1) Avaliar as influências do tempo e da temperatura de cura na produção dos revestimentos de silanos e em suas propriedades anticorrosivas;
- 2) Avaliar o efeito do inibidor de corrosão AMT nas propriedades anticorrosivas dos revestimentos;
- 3) Utilizar as caracterizações dos revestimentos produzidos, a partir de análises eletroquímicas, morfológicas, químicas e física, para correlacionar o processo de formação do filme inibidor/silano com suas propriedades anticorrosivas.
- 4) Aplicar tinta industrial sobre o sistema inibidor/silano com a melhor propriedade anticorrosiva usando as técnicas de espectroscopia de impedância eletroquímica (EIE) ao longo do tempo e ensaios de exposição à névoa salina (*Salt Spray test*), e verificar sua função como promotor de adesão a partir do teste de resistência à tração (*pull-off*).

Desse modo, a tese foi dividida em três capítulos, os quais são aqui brevemente descritos. No capítulo “Revisão Bibliográfica” será apresentado um estudo bibliográfico sobre os diferentes pré-tratamentos de superfícies metálicas a base de silanos, seus métodos de produção e os fatores que influenciam o processo. No capítulo “Materiais e Métodos”, as metodologias utilizadas para a produção e caracterização dos revestimentos serão

apresentadas, enquanto que no capítulo “Resultados e Discussão” serão descritos os resultados alcançados através dos experimentos realizados, bem como a discussão dos mesmos. Posteriormente, as conclusões obtidas a partir da análise e discussão dos resultados serão apresentadas, assim como as referências bibliográficas utilizadas na tese. Finalmente, serão feitas as sugestões para a continuidade deste trabalho.

1. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

1.1. Pré-tratamentos de superfícies metálicas utilizados nas indústrias

Os Pré-tratamentos produzidos sobre superfícies metálicas desempenham papel fundamental no comportamento do sistema de proteção contra a corrosão. Podem atuar formando uma camada protetora sobre o metal, que age como barreira física contra o meio e retarda o início do processo corrosivo, assim como promovendo a aderência de tintas de proteção e decorativas a serem aplicadas sobre o substrato (BERA et al., 2016; CERTHOUX et al., 2013; CHICO et al., 2012). Os processos mais utilizados pelas indústrias para estas finalidades são a anodização do alumínio e de suas ligas, o tratamento de fosfatização sobre o aço carbono e o zinco, e a cromatização sobre o aço galvanizado e ligas de alumínio (CHICO et al., 2007; LU et al., 2013; ALVARENGA 2011). Os recobrimentos assim formados são chamados de camadas ou revestimentos de conversão, pois convertem a superfície ativa de um metal em uma superfície não ativa de um óxido, hidróxido ou sal metálico. Por esse motivo, são usados principalmente pelas indústrias de construção civil e automobilística, para promoverem a aderência à pintura e/ou resistência à corrosão da superfície metálica (DE AZEVEDO 2011; MEYER et al., 2014; PARHIZKAR; RAMEZANZADEH; SHAHRABI, 2018).

1.1.1. Cromatização

A cromatização é um processo em que o revestimento obtido é produzido a partir de soluções contendo sais de cromo ou ácido crômico, que reagem quimicamente com o metal a ser tratado, para formar um filme complexo sobre toda a superfície. Esse revestimento pode ser produzido isoladamente sobre um metal com o objetivo de aumentar a resistência à corrosão ou em conjunto com uma posterior pintura, melhorando a aderência de tintas sobre a superfície metálica e adicionalmente formando uma barreira eficaz contra ataques corrosivos através de poros ou arranhões presentes na camada orgânica (CHICO et al., 2007; GENTIL 2008; RAMEZANZADEH; RAEISI; MAHDAVIAN, 2015).

O processo de cromatização pode ser realizado em meio ácido ou básico, em geral, à temperatura ambiente. Os revestimentos podem ser aplicados no metal por imersão ou jateamento, em tempos que variam de alguns segundos a minutos. A espessura dos filmes obtidos varia de 0,01 a 1 µm, apresentando diferentes colorações (incolor, azulada, amarela, verde-oliva, violácea e verde), dependendo do substrato a ser tratado, das condições da superfície e do tipo de solução de cromato utilizados (FERREIRA et al., 2012; GENTIL, 2008). Os substratos mais utilizados nesse tipo de processo são alumínio, zinco, cádmio e magnésio (FERREIRA et al., 2012). No entanto, também pode ser utilizado para estanho, cobre, prata, ferro, aço, ligas de níquel, de titânio e de zircônio (GENTIL, 2008).

À solução de cromatização, são adicionados ativadores como ânions sulfato, nitrato, cloreto, fluoreto, fosfato ou acetato, os quais aceleram o ataque ao metal (Reação 1). O hidrogênio produzido (Reação 2) reduz parte dos íons dicromato ou cromato (dependendo do pH da solução), formando um filme protetor na forma de hidróxido de crômio (Reação 3 e 4), que se deposita sobre a superfície metálica. Com a elevação do pH, o filme protetor também pode ser depositado sobre a superfície metálica na forma de cromato básico de crômio $\text{Cr}(\text{OH})_3 \cdot \text{Cr}(\text{OH}) \cdot \text{CrO}_4$ (Reação 5), (GENTIL, 2008).



As camadas de passivação à base de crômio (usando ácido crômico, dicromato de sódio ou cromato de sódio) podem ser produzidas por tratamentos químicos e eletroquímicos, utilizando uma solução de crômio hexavalente com outros compostos (ácidos orgânicos e inorgânicos - sulfúrico e clorídrico, íons de crômio III). O filme é formado pela reação química da superfície metálica com uma solução ácida contendo o crômio hexavalente (Cr VI), que é parcialmente reduzido a crômio trivalente (Cr III) (EPPENSTEINER; JENKINS, 1999; SERÉ et al., 2014).

O tratamento de superfícies metálicas com soluções à base de cromato, Cr (VI), vem sendo utilizado há bastante tempo para proteger diversos materiais. Revestimentos de conversão produzidos a partir de crômio VI apresentam elevada resistência a corrosão, alta condutividade elétrica, boa adesão dos revestimentos orgânicos e resistência à fadiga. Esses revestimentos também têm a capacidade de autorregeneração quando arranhados ou desgastados, sendo capazes de selar pequenos defeitos nos revestimentos de conversão através da redução dos íons crômio (VI) que ficam aprisionados na superfície do filme, formando uma película passiva de óxido de crômio trivalente no local danificado (FERREIRA et al., 2012; VAN OOIJ et al., 2005). No entanto, esse tipo de revestimento, é alvo de muitas críticas devido a sua toxicidade e riscos à saúde humana. (CHICO et al., 2007; FERREIRA et al., 2004; MAKHLOUF, 2011).

1.1.2. Fosfatização

O processo de fosfatização é utilizado como tratamento para proteção de superfícies de aço há mais de 60 anos. Sabe-se que a maior parte da produção mundial de máquinas de lavar, móveis de escritório, bicicletas, refrigeradores e automóveis utilizam-se desse tipo de processo para produção de revestimento de conversão (DEBNATH; BHAR, 2002).

Os revestimentos produzidos a partir da fosfatização são constituídos por finas camadas cristalinas de compostos de fosfato que aderem à superfície do substrato metálico. Esses cristais são geralmente porosos e podem ser formados a partir de soluções de fosfatos de zinco, manganês ou ferro. Cada um dos três tipos de soluções fosfatizantes, fornece um revestimento com propriedades anticorrosivas diferentes, devido aos distintos tamanhos do cristal e espessura dos filmes formados (FERREIRA et al., 2012).

A fosfatização consiste na aplicação de uma solução contendo fosfato terciário, normalmente ligado a cátions metálicos bivalentes de um ou dois elementos diferentes, sobre variados materiais metálicos, tais como aço carbono, aço de baixa liga e ferro fundido. No entanto, também podem ser aplicados ao zinco, cádmio, alumínio, estanho e aço galvanizado. O revestimento é formado por pulverização ou imersão do substrato em uma solução de ácido fosfórico diluído combinado com outros produtos químicos que auxiliam no processo. Os principais componentes de uma solução fosfatizante podem ser vistos na tabela 1 (BANCZEK, 2008; FERREIRA et al., 2012; GENTIL, 2008).

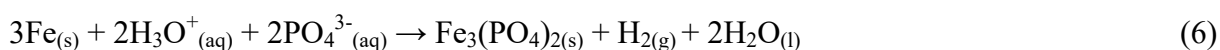
Tabela 1 – Composição química da solução fosfatizante.

	Compostos	Concentração (g L ⁻¹)
Cátions Bivalentes	Zn ²⁺ , Fe ²⁺ , Mn ²⁺	160,0
Ácido fosfórico	H ₃ PO ₄	521,4
Acelerador*	HNO ₃	363,3
Catalisadores	Ni, Cu	-
Água	H ₂ O	-

*Reagente oxidante que atua aumentando a taxa do processo e reduzindo o tamanho de grão do depósito.

Fonte: BANCZEK, 2008; FERREIRA et al., 2012.

Para a formação do filme protetor, a fosfatização baseia-se em reações químicas que ocorrem espontaneamente sobre um substrato metálico. O aço carbono, por exemplo, em contato com a solução ácida, produz íons Fe²⁺, que reagem com os íons PO₄³⁻, formando sais pouco solúveis (Fe₃(PO₄)₂) em água (Reação 6).



Assim, os íons metálicos produzidos em presença de solução aquosa de ácidos minerais (HNO₃, H₃PO₄), depositam-se na superfície do aço carbono na forma de fosfatos neutros de ferro, zinco ou manganês, criando uma espécie de camada de passivação (FERREIRA et al., 2012).

Esse tipo de revestimento aumenta a porosidade e a área específica da superfície tratada, permitindo a penetração de tintas (ou absorção de óleos lubrificantes protetivos), de modo a criar uma unidade integrada metal base/depósito cristalino/recobrimento orgânico. A película de fosfato aprimora a aderência dos sistemas de pinturas à superfície, em comparação com o processo sem tratamento. Essa alta afinidade entre a camada fosfatada e a tinta melhora a resistência à corrosão e confere propriedades decorativas aos substratos em geral (GENTIL, 2008). Os substratos mais comumente submetidos à fosfatização são os substratos ferrosos (aços e ferro fundido), alumínio e suas ligas, zinco e suas ligas e cádmio e suas ligas (DEBNATH; BHAR, 2002; FERREIRA et al., 2012).

No entanto, os revestimentos fosfatados, isoladamente, não proporcionam uma resistência à corrosão adequada para os diferentes substratos utilizados, devido à presença de porosidades e algumas microfissuras. Dessa forma, tem-se utilizado, posteriormente à camada de fosfatização, o banho de cromatização à base de crômio (VI), que deve, nesse caso, atuar como agente selante, a fim de que seja possível a obtenção de uma superfície com menos

porosidade e maior resistência à corrosão (RAMEZANZADEH; RAEISI; MAHDAVIAN, 2015). Outras desvantagens do banho de fosfatização deve-se à presença de metais pesados (Ni, Cu), o que torna esse tratamento bastante agressivo ambientalmente. Seu elevado volume de efluentes líquidos e sólidos gerados contribuem para o processo de eutrofização das águas naturais (TAMILSELVI et al., 2015; CHICO et al., 2007).

Dessa forma, devido à natureza tóxica e/ou cancerígena dos revestimentos de conversão convencionais, seu uso foi extremamente restrito nas últimas décadas, levando à diferentes pesquisas para desenvolver tratamentos ambientalmente aceitáveis e menos agressivos a saúde humana. Entre as possíveis alternativas, os revestimentos à base de filmes finos de silanos têm surgido como uma opção viável para o tratamento inicial de substratos metálicos (ASADI et al., 2014; CHICO et al., 2007; PARHIZKAR; RAMEZANZADEH; SHAHRABI, 2018; RAMEZANZADEH; RAEISI; MAHDAVIAN, 2015).

1.2. Revestimentos à base de filmes finos de silanos

Os revestimentos à base de filmes finos de silanos têm sido objeto de grande desenvolvimento por mais de 50 anos, produzindo avanços que têm proporcionado inovação industrial nos mercados automotivos, aeroespaciais e de eletrônicos. Esses revestimentos muitas vezes demonstram propriedades melhoradas, incluindo resistência térmica, química, mecânica ou à umidade, sob materiais de natureza completamente orgânica (BERA et al., 2015; MEYER et al., 2014; SANTANA et al., 2016; VAN OOIJ et al., 2005). Uma classe geral de monômeros e oligômeros com uma grande variedade de funções orgânicas, chamados alcóxi-silanos, foram identificados por diversos pesquisadores como excelentes agentes de acoplamento, isto é, um material que proporciona ligações adesivas entre diferentes superfícies, permitindo uma melhor propriedade interfacial (PARHIZKAR; RAMEZANZADEH; SHAHRABI, 2018; RAMEZANZADEH; RAEISI; MAHDAVIAN, 2015). Além disso, os processos de produção desses revestimentos são simples e ambientalmente aceitáveis (FIGUEIRA; SILVA; PEREIRA, 2015; NADERI et al., 2013; PARHIZKAR; RAMEZANZADEH; SHAHRABI, 2018).

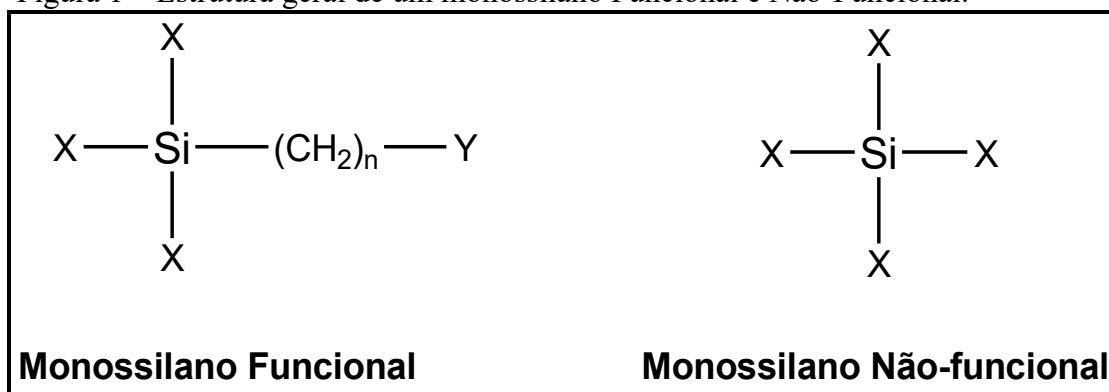
Estes tratamentos alternativos fornecem proteção contra corrosão além de funcionalidades de superfície, melhorando a compatibilidade do substrato metálico com os sistemas de pintura, a fim de proporcionar efeito visual e protetor na superfície metálica.

Revestimentos à base de silanos levam à formação de um filme orgânico que fornece proteção contra a corrosão, pois atua como uma barreira protetora isolante que retarda a penetração de espécies agressivas em direção ao substrato metálico, mesmo que de forma temporária (MAKHLOUF, 2011; MONTEMOR; FERREIRA, 2007; MONTOYA et al., 2014).

1.2.1. Classificação dos Silanos

Os silanos são classificados em duas categorias, de acordo com sua estrutura química: monossilanos (possuem um átomo de Si em sua estrutura) e bissilanos (possuem dois átomos de Si em sua estrutura). Eles ainda podem ser classificados, quanto à presença ou não de grupos funcionais em suas estruturas, como silanos Funcionais e Não-Funcionais, respectivamente. As estruturas gerais de um monossilano funcional e de um Não-Funcional são representadas na Figura 1, onde: X representa um éster de silício, que através de reações de hidrólise pode ser transformado em grupo silanol; Y representa um grupo organofuncional tais como, cloreto, amina primária ou secundária, ou vinil, podendo estar ou não presentes na molécula (Silanos Funcionais e Silanos Não-Funcionais, respectivamente). O valor de n é aproximadamente três, embora possa variar (ASADI et al., 2014; VAN OOIJ et al., 2005).

Figura 1 – Estrutura geral de um monossilano Funcional e Não-Funcional.



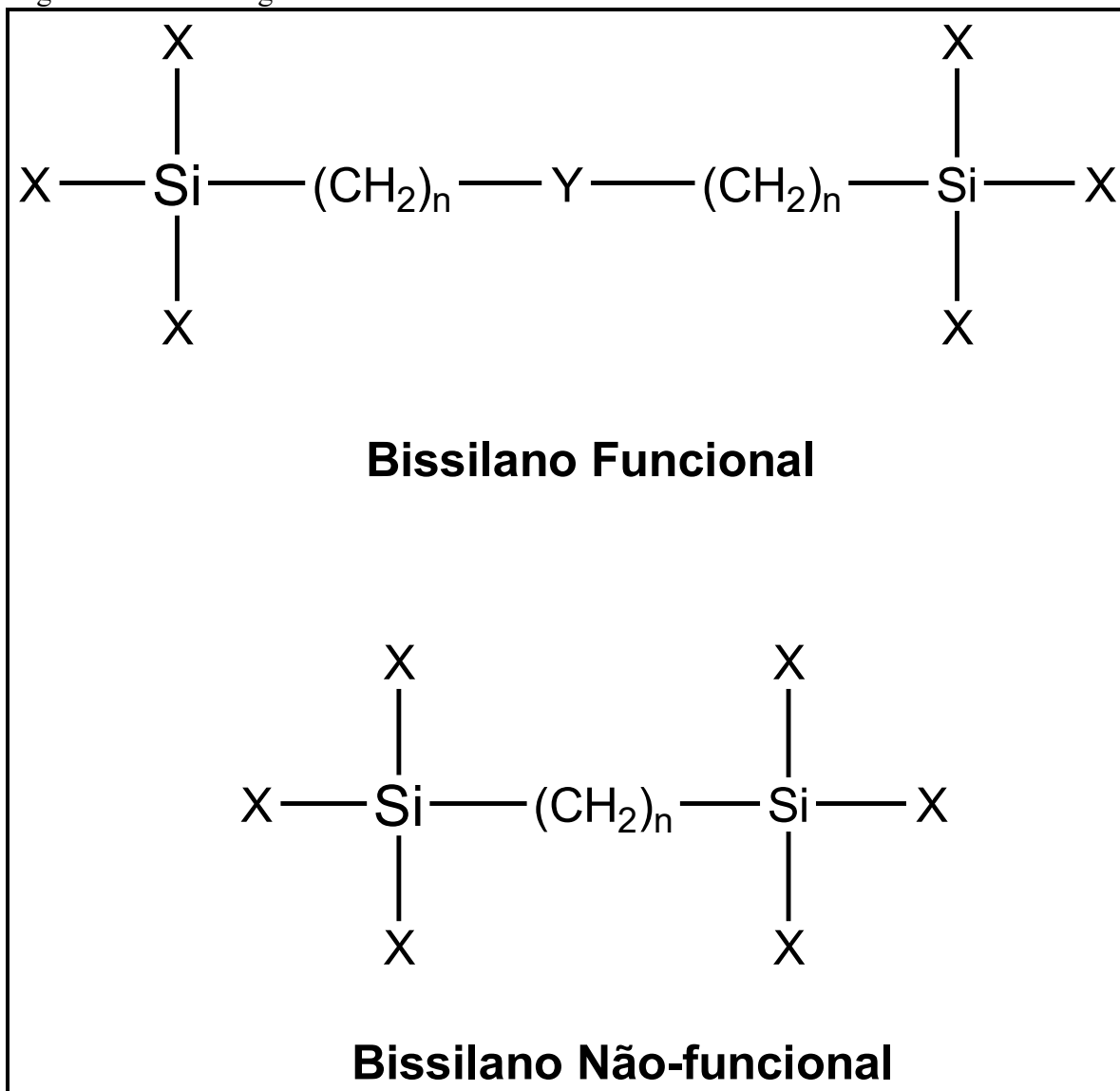
Fonte: O autor, 2021.

Os monossilanos apresentam solubilidade em água variável, dependendo do tipo de grupo Y e do número n em sua estrutura. No entanto a maior parte desses compostos é solúvel, o que facilita as reações de hidrólise. Chico et al. (2007) relatam que o tempo de hidrólise do monossilano funcional 3-aminopropil-trimetóxisilano (APS) é de apenas 1h. Van

Ooij et al., (2005) afirmam que os silanos solúveis em água hidrolisam muito rápido, em tempos que variam de 15 min a 1 h.

Já as estruturas gerais de um bissilano, que podem existir com ou sem a presença de grupos funcionais, são apresentadas na Figura 2.

Figura 2 - Estrutura geral de um Bissilano Funcional e Não-Funcional



Fonte: O autor, 2021.

Os bissilanos apresentam baixa solubilidade em água, o que limita o seu uso industrial àqueles contendo grupos funcionais com estabilização em água, tais como aminas (VAN OOIJ et al., 2005). Esses silanos são solúveis em solventes orgânicos, o que dificulta suas reações de hidrólise, que levam entre 18 e 48 h para ocorrer (PAN; SCHAEFER; LLAVSKY, 2006; VAN OOIJ et al., 2005).

Como mencionado, a produção dos revestimentos de silanos ocorre a partir de precursores alcóxi-silanos. A Tabela 2 mostra a abreviação, a nomenclatura e o grupo funcional de alguns alcóxi-silanos, comumente utilizados na literatura para essa finalidade. Já na Figura 3, são apresentadas as estruturas químicas de alguns silanos (monossilanos ou bissilanos), comumente utilizados na literatura como revestimentos para proteção contra a corrosão do aço (carbono, inoxidável e galvanizado) em meio de NaCl, a temperatura ambiente (BERA et al., 2016; GLADKIKH et al., 2019; MONTTOYA et al., 2014; VAN OOIJ et al., 2005; WANG; BIERWAGEN, 2009).

Tabela 2 - Abreviatura, nomenclatura e o grupo funcional de alguns alcóxisilanos utilizados na literatura.

Abreviatura	Nomenclatura	Grupo Funcional
TEOS	Tetraetilortosilicato	-
TMOS	Tetrametilortosilicato	-
MTES/MTEO	Metiltrietóxisilano	Metil
MTMS	Metiltrimetóxisilano	Metil
VTMS	Viniltrimetóxisilano	Vinil
PTMS	Feniltrimetóxisilano	Fenil
PHS	Dietilfosfonatoetiltrimetóxisilano	Fosfonato-
APS	3-aminopropil-trimetóxisilano	Amino
AEAPS/DAS	3-(2-Aminoetilaminopropil)trimetóxisilano	Amino
MAPTS	Metacrilóxi-propiltrimetóxisilano	Metacrilóxi-
MPTMS	Y-Mercaptopropiltrimetóxisilano	Mercapto-
BTSTS	Bis-[3-{trietóxisilil}-propil]tetrasulfeto	Sulfeto

Fonte: ASADI et al., 2014; BERA et al., 2016; CHICO et al., 2012; GLADKIKH et al., 2019; WANG; BIERWAGEN, 2009.

Figura 3 - Estruturas químicas de alguns silanos comumente utilizados na literatura, como revestimentos para proteção do aço contra a corrosão, em meio de NaCl (continua).

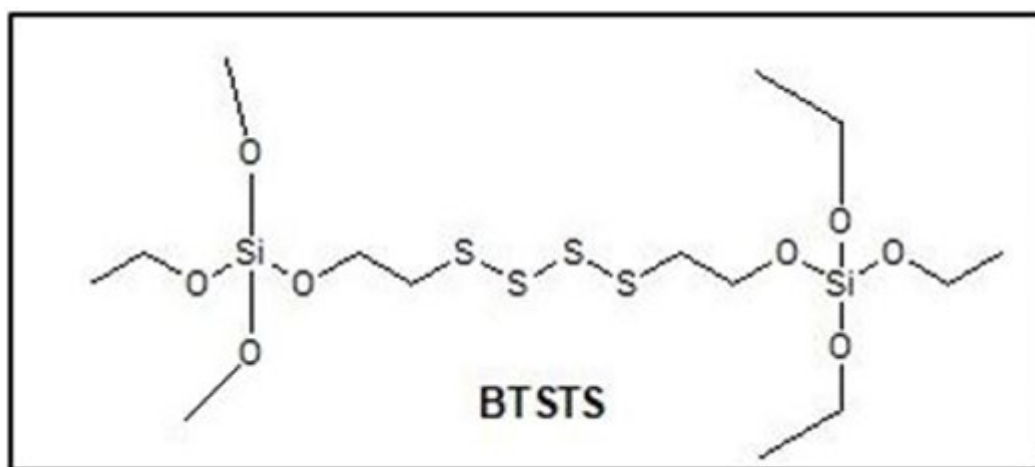
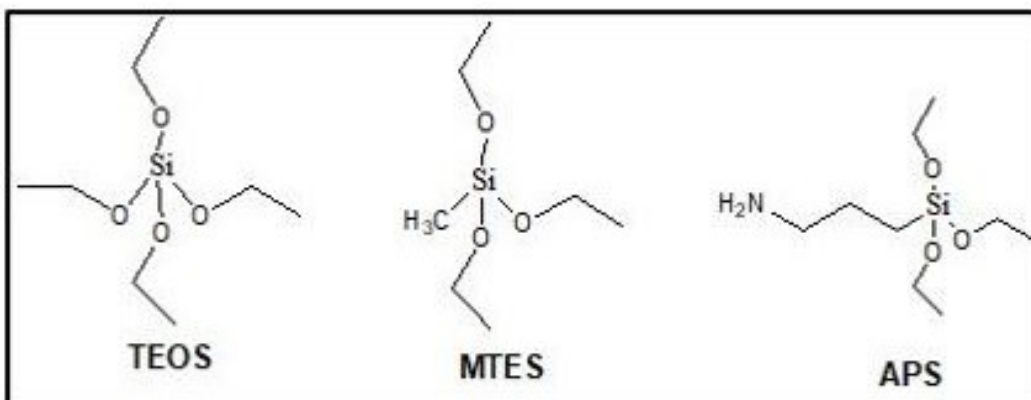


Figura 3 - Estruturas químicas de alguns silanos comumente utilizados na literatura, como revestimentos para proteção do aço contra a corrosão, em meio de NaCl (conclusão).



Fonte: Adaptado de VAN OOIJ et al., 2005; WANG; BIERWAGEN, 2009.

Estudos têm mostrado que revestimentos de filmes finos à base de bissilanos funcionais exibem uma elevada proteção às superfícies metálicas (Ferro, Alumínio, Cobre e suas ligas) em meio de NaCl. Por outro lado, os chamados bissilanos não-funcionais isoladamente não promovem uma boa adesão quando uma camada de pintura é aplicada sobre este tipo de revestimento, devido à ausência do grupo funcional em sua molécula. Porém, de um modo geral, considera-se que os bissilanos melhoram o desempenho anticorrosivo do sistema por depositar uma camada mais pronunciada de siloxano hidrofóbico (SiOSi) durante a condensação e ainda por permitir o acoplamento químico, utilizando o grupo funcional presente em sua própria estrutura (bissilano funcional) ou presente em uma solução aditiva de um monosilano organofuncional, os quais promovem a aderência de uma posterior camada orgânica. Dessa forma, a utilização de soluções com misturas de diferentes silanos geralmente resulta em um melhor desempenho anticorrosivo em comparação àquelas com apenas um tipo de silano (ALIBAKHSHI et al., 2018; DEFLORIAN et al., 2010; MONTROYA et al., 2014; RAMEZANZADEH; RAEISI; MAHDAVIAN, 2015; VAN OOIJ et al., 2005).

Os silanos organofuncionais são considerados compostos híbridos, por possuírem grupos orgânicos e inorgânicos, que conferem a esses compostos grandes versatilidades. Tais silanos apresentam propriedades de materiais poliméricos, como flexibilidade e compatibilidade com outros polímeros (tintas ou revestimentos orgânicos, por exemplo). Apresentam também propriedades de materiais cerâmicos, contribuindo para o aumento da resistência mecânica, durabilidade e aderência ao substrato. Esses silanos são conhecidos por serem excelentes promotores de aderência entre superfícies metálicas e posteriores camadas orgânicas, contribuindo para uma boa resistência à corrosão do filme formado, quando em meio de NaCl (ZHU; VAN OOIJ, 2003; BERA et. al., 2016).

1.3. Produção de revestimentos a base de filmes finos de silano com propriedades anticorrosivas pelo método sol-gel

As moléculas de silano são comumente aplicadas sobre superfícies metálicas a partir de alcóxidos de silício. Por meio desses precursores moleculares, é possível obter redes sólidas através do processo sol-gel, envolvendo reações de hidrólise do alcóxido de silício e outras reações de condensação entre as diferentes moléculas hidrolisadas (SHARMA; EDDY, 2011).

Entre as várias metodologias de produção de silanos, o método sol-gel apresenta inúmeras vantagens. A temperatura de processamento é geralmente baixa, próxima a temperatura ambiente. Assim, a volatilização e degradação térmica das espécies em solução, tais como inibidores orgânicos, são minimizadas. Desde que precursores líquidos sejam utilizados, é possível obter revestimentos em forma complexa e produzir filmes finos, sem a necessidade de usinagem ou de fusão (MAKHLOUF, 2011; WANG; BIERWAGEN, 2009). Além de seu baixo custo, o método oferece a produção de filmes com boa aderência à superfície metálica por meio de ligações químicas. Uma das principais vantagens do método sol-gel é a sua capacidade para produzir revestimentos com uma grande variedade de composições em diferentes substratos, sem limitação de tamanho ou geometria da peça de trabalho (TIWARI et al., 2011).

Os filmes formados a partir de sol-gel sobre metais são produzidos por tecnologias ambientalmente aceitáveis, tais como *dip coating* e *spin coating*. Estas técnicas, além de utilizarem compostos que não introduzem impurezas no produto final, são livres de resíduos e excluem a etapa de lavagem (MAKHLOUF, 2011; WANG; BIERWAGEN, 2009). Os revestimentos de conversão produzidos por sol-gel usando essas técnicas formam películas altamente aderentes e quimicamente inertes sobre substratos metálicos (FIGUEIRA; SILVA; PEREIRA, 2015; METROKE; PARKHILL; KNOBBE, 2001).

A formação de filmes de silanos pelo método sol-gel ocorre em quatro etapas (SHARMA; EDDY, 2011; WANG; BIERWAGEN, 2009):

- hidrólise das moléculas de alcóxido de silício;
- reações de condensação e polimerização dos monômeros para formar cadeias;
- crescimento das cadeias;

- aglomeração das estruturas de polímeros, seguindo-se a formação de redes, que se estendem por todo o meio líquido, resultando em um gel.

As reações de hidrólise e condensação ocorrem simultaneamente, uma vez que a hidrólise é iniciada. Tanto a etapa de hidrólise, quanto a de condensação geram álcool e água como subprodutos de baixa massa molar. Após o tratamento térmico, estas moléculas pequenas são eliminadas e a rede se contrai, podendo ainda ocorrer condensação (WANG; BIERWAGEN, 2009; ZHU; VAN OOIJ, 2003).

1.3.1. Reações de Hidrólise e Condensação

Antes da aplicação em qualquer substrato, os silanos devem ser hidrolisados para que tenham suficientes grupos silanóis (Si-OH) para interagir com o substrato metálico (ASADI; NADERI; SAREMI, 2015; ASADI et al., 2014). Os grupos silanóis hidrolisados podem sofrer reações de condensação, resultando em uma lenta polimerização e eventual precipitação. A Figura 4 mostra as reações de hidrólise e condensação de silanos, em geral (WANG; BIERWAGEN, 2009; ZHU; VAN OOIJ, 2003).

Figura 4 - Reações de hidrólise e condensação de silanos em geral (continua).

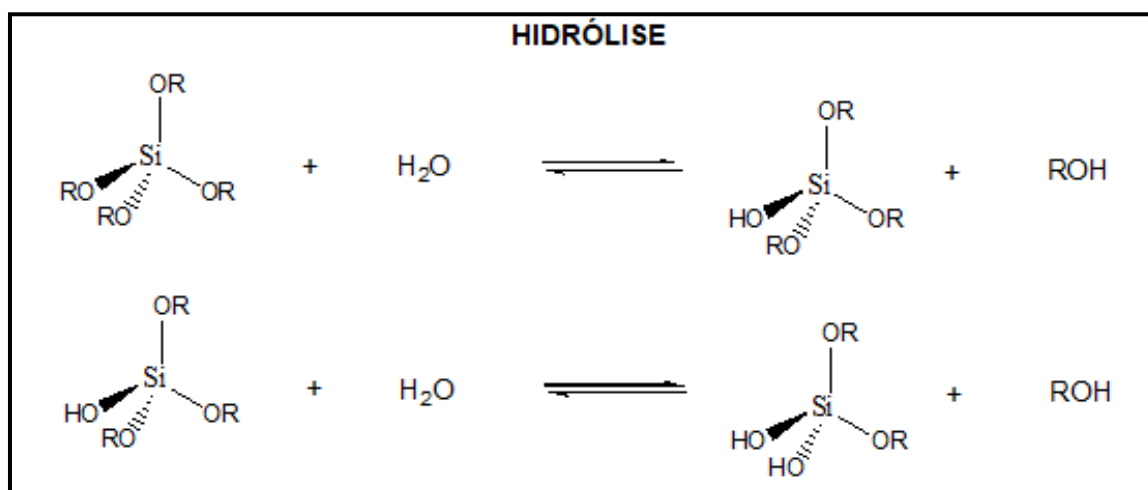
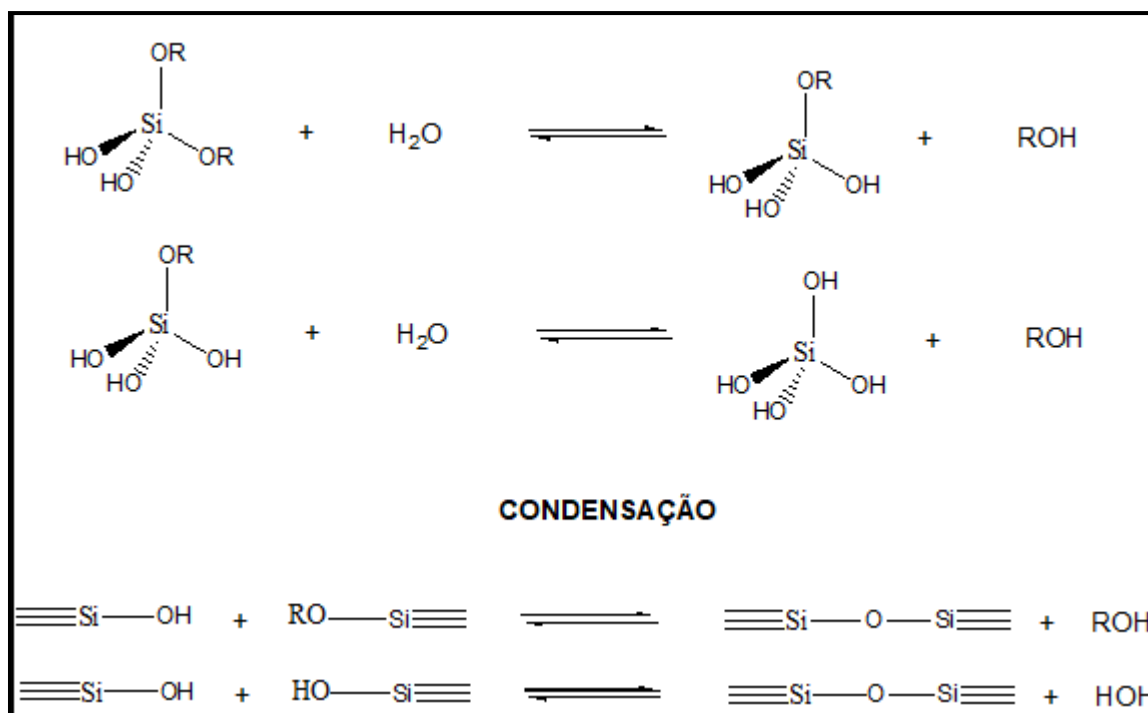


Figura 4 - Reações de hidrólise e condensação de silanos em geral (conclusão).



Fonte: Adaptado de WANG; BIERWAGEN, 2009.

As reações de hidrólise e condensação prosseguem simultaneamente, a menos que uma delas seja limitada sob condições específicas. Por exemplo, a taxa de hidrólise diminui quando a cadeia de carbono dos grupos alcóxido torna-se mais prolongada. Contudo, utilizando solventes adequados, pode-se retardar ou até mesmo impedir a precipitação ou gelificação (VAN OOIJ et al., 2005). Embora a hidrólise completa não seja necessária, um número suficiente de grupos silanóis deve ser gerado em solução para que um revestimento sólido e aderente seja formado na superfície do substrato (FIGUEIRA; SILVA; PEREIRA, 2015; VAN OOIJ et al., 2005).

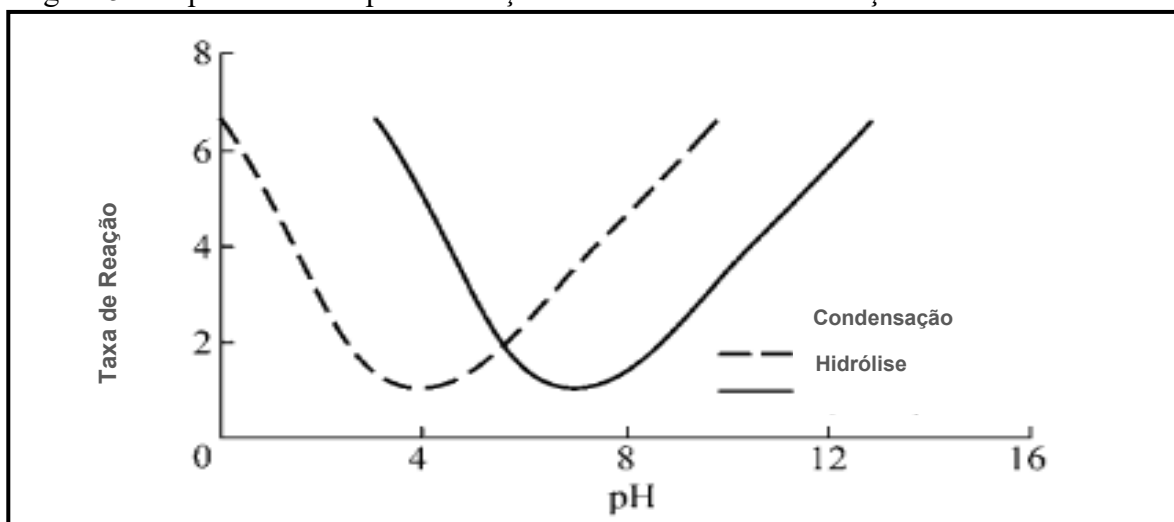
1.3.2. Fatores que influenciam a cinética e equilíbrio das reações de hidrólise e condensação

As reações de hidrólise e condensação são afetadas, basicamente, pelas condições iniciais da reação, que levam em consideração valores de pH, a natureza dos silanos e a razão água/silano (SHARMA; EDDY, 2011; WANG; BIERWAGEN, 2009).

1.3.2.1. pH da solução

As reações de hidrólise e condensação são catalisadas por ácidos ou bases e, por isso, o pH da solução é fator determinante na estabilidade dos silanos em solução aquosa (SHARMA; EDDY, 2011). Essa influência foi bastante estudada na literatura (ABEL et al., 2006; ASADI et al., 2014; SUGAMA, 2005; VAN OOIJ et al., 2005). A Figura 5 apresenta a dependência do pH das reações de hidrólise e condensação dos silanos, em geral.

Figura 5 - Dependência do pH das reações de hidrólise e condensação dos silanos.



Fonte: Adaptado de SHARMA; EDDY, 2011; VAN OOIJ et al., 2005.

É possível observar que o processo de hidrólise apresenta taxa de reação mínima em $\text{pH} = 7$, enquanto a taxa mínima de condensação está entre $\text{pH} 4$ e 5 . Assim, em $\text{pH} \sim 4$, a taxa de hidrólise é mais rápida do que a taxa de condensação, enquanto que em valores de pH próximos à neutralidade ou pouco alcalinos, o processo de hidrólise é mais lento. Em soluções altamente alcalinas (aproximando-se de $\text{pH} 13-14$), o processo de hidrólise é acelerado novamente (VAN OOIJ et al., 2005). Portanto, quando as reações são catalisadas por OH^- (até $\text{pH} \sim 8$), uma alta taxa de condensação é favorecida com rápida gelificação. Diferentemente, quando as reações são catalisadas por H^+ (até $\text{pH} \sim 4$), uma alta taxa de hidrólise é favorecida, com lenta gelificação (ABEL et al., 2006; VAN OOIJ et al., 2005). As cinéticas dos processos de hidrólise e de condensação na presença dos diferentes catalisadores afetam a estrutura polimérica que está em formação. Nas condições ácidas citadas, a hidrólise é mais rápida do que a condensação e, assim, formam-se cadeias poliméricas longas e pouco ramificadas. Por outro lado, se a condensação for mais rápida do que a hidrólise, as espécies hidrolisadas são rapidamente consumidas, levando à formação de estruturas altamente ramificadas (SHARMA; EDDY, 2011).

1.3.2.2. A natureza dos silanos

A natureza química do substituinte orgânico (R) dos silanos afeta a taxa das reações de hidrólise, em particular, o impedimento estérico decorrente da presença desse substituinte. Assim, quanto maior o comprimento da cadeia polimérica, mais lenta é a taxa de hidrólise, mesmo na presença de um catalisador. Similarmente, o aumento do número de ramificações do substituinte (R) diminui a velocidade da reação de hidrólise (SHARMA; EDDY, 2011).

1.3.2.3. Razão água/silano

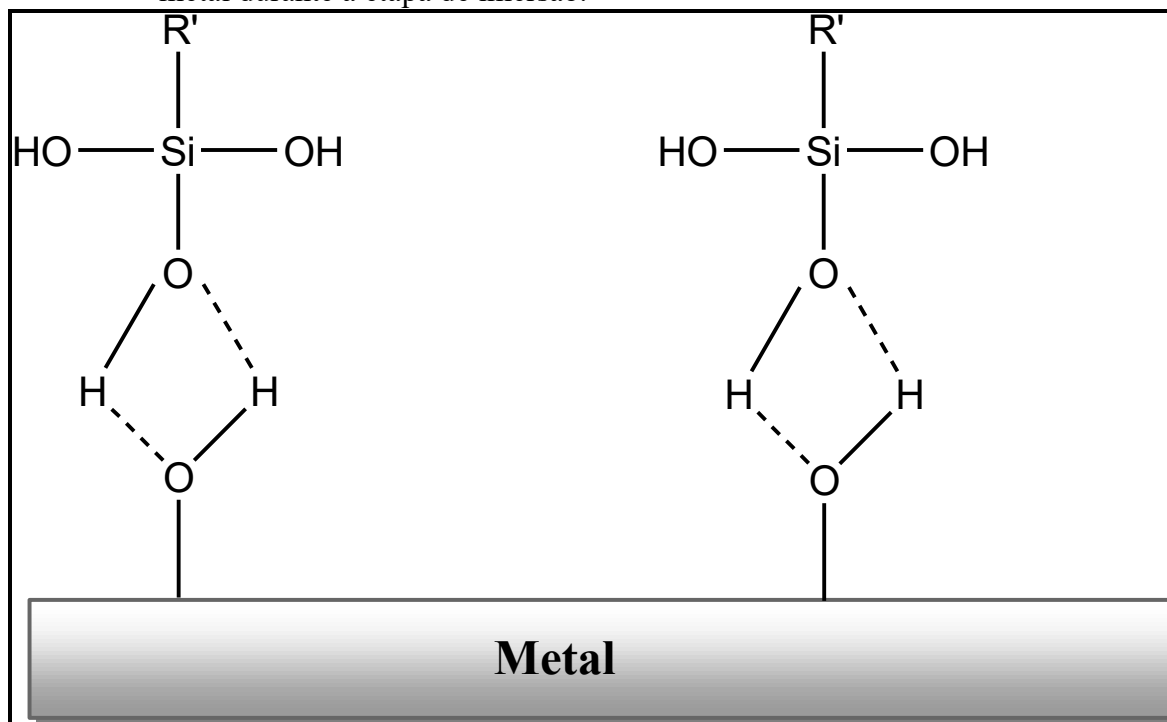
Em geral, a razão água/silano influencia tanto a cinética de hidrólise, quanto a de condensação. Ao aumentar o teor de água, as reações de hidrólise são favorecidas em relação às reações de condensação. Contudo, como as reações de condensação são reversíveis, grandes quantidades de água (ou seja, alta razão água/silano) promovem o favorecimento da formação de espécies silanóis (Si-OH), em relação às espécies condensadas (Si-O-Si) (SHARMA; EDDY, 2011). Van Ooij et. al, (2005) sugerem que sejam utilizadas soluções diluídas, com concentrações de 2 a 5 % v/v de silano em água, para que a hidrólise seja preferencialmente favorecida.

1.3.3. Mecanismo de ligação dos Filmes finos de silanos

As interações entre um substrato metálico e as moléculas de silanos ocorrem através de um mecanismo de ligação entre os grupos silanóis e os grupos hidroxilas produzidos na superfície metálica, a partir de um tratamento alcalino, ou entre óxidos/hidróxidos, que são produzidos naturalmente na superfície do metal para protegê-lo (ASADI et al., 2014; SHARMA; EDDY, 2011). Quando um metal é mergulhado em uma solução diluída de silano, os grupos silanóis se adsorvem instantaneamente sobre a superfície do metal, através de ligações de hidrogênio (SHARMA; EDDY, 2011). A Figura 6 mostra o mecanismo de ligação

entre as moléculas de silano e as hidroxilas presentes no metal durante a etapa de imersão (ZHU; VAN OOIJ, 2003).

Figura 6 - Mecanismo de ligação entre as moléculas de silano e as hidroxilas presentes no metal durante a etapa de imersão.



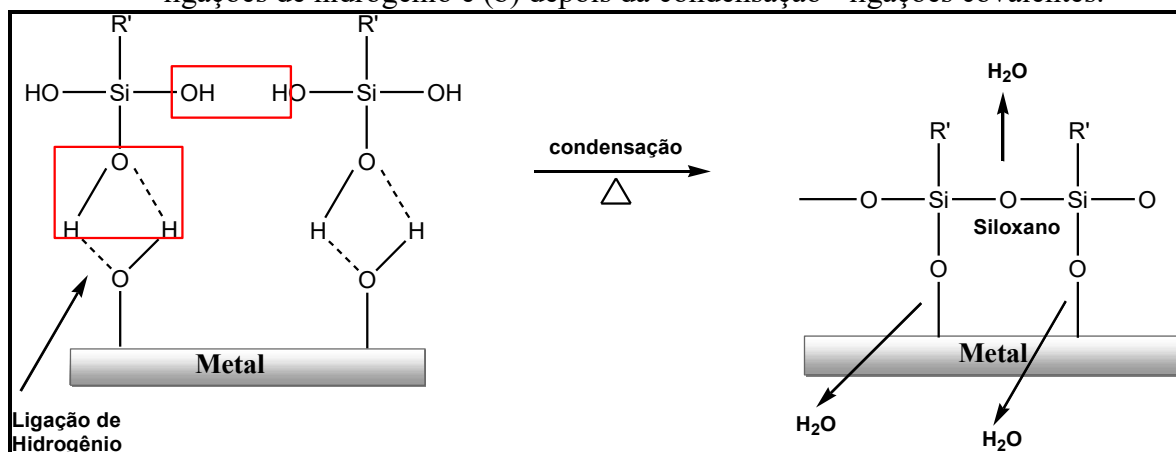
Fonte: Adaptado de ZHU; VAN OOIJ, 2003.

No que diz respeito à aplicação de filmes sol-gel de silano sobre metal, é necessário ter um número suficiente de grupos silanóis (Si-OH) para interagir com o substrato metálico, porque somente as espécies hidrolisadas são capazes de interagir com os hidróxidos metálicos do substrato. Isso leva à formação de uma fraca ligação de hidrogênio, em uma primeira etapa, e fortes ligações covalentes em uma segunda etapa, após a condensação na superfície metálica (CECCHETTO et al., 2008). No entanto, a competição entre as reações de hidrólise e condensação na solução, anteriormente mencionada, implica que, após certo grau de hidrólise, o número de silanóis na solução começa a diminuir, como resultado das reações de condensação. Se essas reações ocorrerem na solução e não na superfície do metal para formar o filme protetor, o número de grupos silanóis (Si-OH) que interage com os hidróxidos metálicos (Me-OH) tende a diminuir, afetando diretamente o desempenho de proteção contra a corrosão do filme sol-gel formado (SHARMA; EDDY, 2011).

Após o processo de imersão na solução de silano, os filmes produzidos devem ser tratados termicamente (secagem ou cura), ocorrendo a evaporação de água e a condensação dos grupos SiOH e Me-OH, para formar um metalo-silano (MeOSi). Simultaneamente,

grupos silanóis (SiOH) reagem entre si por reticulação e contribuem para formação de uma rede Si-O-Si (siloxano). Esta rede pode funcionar como um revestimento de barreira hidrofóbica, impedindo o transporte de água/íons através da interface revestimento/metal (VAN OOIJ et al., 2005). Portanto, após a cura desses revestimentos, ambas ligações covalentes Me-O-Si e Si-O-Si são formadas na interface, sendo estas ligações responsáveis pela excelente adesão do filme ao substrato metálico, bem como pela reticulação do filme polimérico formado. A Figura 7 mostra a representação esquemática do mecanismo de ligação entre as moléculas de silano e as hidroxilas da superfície do metal, antes e após a condensação.

Figura 7 - Representação esquemática do mecanismo de ligação entre as moléculas de silano e as hidroxilas da superfície do metal. (a) antes da condensação – ligações de hidrogênio e (b) depois da condensação - ligações covalentes.



Fonte: Adaptado de ZHU; VAN OOIJ, 2003.

1.3.4. Fatores que influenciam a reticulação dos filmes finos de silano

1.3.4.1. Concentração da solução de silano

A concentração de silanos tem sido estudada para controlar a espessura dos filmes (ALIBAKHSHI et al., 2018; GUPTA; PATHAK; KHANNA, 2012; PAN; SCHAEFER; ILAVSKY, 2006). Vários estudos têm mostrado que a relação entre a espessura do filme de silano e a concentração da solução é praticamente linear (FRANQUET et al., 2003; RAMEZANZADEH, RAEISI, MAHDAVIAN, 2015; VAN OOIJ et al., 2005;). Porém, Van

Ooij et. al, (2005) sugerem que sejam utilizadas soluções diluídas, com concentrações de 2 a 5 % v/v de silano, pois concentrações maiores podem favorecer a condensação.

1.3.4.2. Tempo de imersão na solução de silano

Franquet et al., (2003) e Van Ooij et al., (2005) afirmam que não houve qualquer modificação na espessura dos filmes de diferentes tipos de silanos, produzidos sobre substratos de alumínio, para tempos de imersão na solução entre 30 segundos e 30 minutos. De acordo com os autores, isso ocorreu porque os grupos silanóis se adsorvem instantaneamente sobre a superfície metálica através de ligações de hidrogênios, atingindo um número máximo de ligações em poucos segundos, fazendo com que a espessura da camada não possa ser aumentada, mesmo se o substrato permanecer imerso por longos períodos de tempo.

1.3.4.3. Temperatura e tempo de cura dos filmes finos de silano

Pan, Schaefer e Ilavsky (2006) relatam que a elevação da temperatura de cura e/ou tempo de cura pode aumentar a densidade de reticulação dos filmes de siloxano. Em concordância, alguns autores mostraram que, com o aumento da temperatura e tempo de cura, a intensidade dos grupos Si-OH diminuem, enquanto a intensidade dos grupos Si-O-Si aumenta, o que proporcionou melhores propriedades de barreira aos filmes de silanos (ASADI et al., 2014; CHICO et al., 2007; FRANQUET et al., 2003; WANG et al., 2007). Contudo, Phanasgaonkar e Raja (2009) estudaram revestimentos de silanos produzidos a 200 °C e 400 °C e observaram que o filme de silano produzido, sobre substrato de aço macio, na maior temperatura de cura (400 °C) apresentou menores propriedades anticorrosivas, em solução aquosa de NaCl 3,5% m/v, que os demais, devido a formação de defeitos/fissuras.

É importante salientar que a grande quantidade de evaporação de solvente e água, ocorrida durante o processo de cura, gera uma substancial contração de volume e acúmulo de tensão na superfície dos revestimentos formados. Assim, trincas são facilmente encontradas nos filmes de silano após a etapa de tratamento térmico, as quais podem se tornar caminhos

para a difusão de espécies agressivas ao substrato metálico e, conseqüentemente, locais preferenciais para a iniciação da corrosão (MONTEMOR; FERREIRA, 2007; OWCZAREK; ADAMCZYK, 2016; VAN OOIJ et al., 2005;). Devido a esta tensão interna, as condições de formação do filme devem ser cuidadosamente controladas (WANG; BIERWAGEN, 2009).

1.4. Formas de produção dos revestimentos à base de filmes finos de silanos

Um revestimento à base de filmes finos de silanos pode ser aplicado a um substrato metálico através de várias técnicas, tais como *spin coating* (BERA et al., 2016; CHANDEKAR; SENGUPTA; WHITTEN, 2010; PATEL et al., 2012; WANG et al., 2015) e *dip coating* (ASADI et al., 2014; ANSARI; NADERI; DEHGHANIAN et al., 2015; PARHIZKAR; RAMEZANZADEH; SHAHRABI, 2018; TAHERI et al., 2016) que são os dois métodos mais comumente utilizados, *spraying* (DING; LI; LI, 2014; PARKHILL; KNOBBE; DONLEY, 2001; ZOUAGHI et al., 2018) e eletrodeposição (HAU et al., 2017; HERLEM et al., 2008; HU et al., 2006; HU et al., 2007).

1.4.1. Spin Coating

A técnica de *spin coating* consiste em verter um líquido sobre o substrato, que é rotacionado a uma velocidade conhecida e constante. Dessa forma, há deposição do filme por meio do espalhamento do líquido vertido sobre o substrato pela ação da força centrífuga (KREBS, 2009). O processo é dividido em quatro etapas: deposição, *spin-up*, *spin-off* e evaporação, embora esta ocorra simultaneamente às outras etapas (BRINKER et al., 1991).

Nesse processo, o substrato é totalmente recoberto pela solução durante uma rotação em alta velocidade angular, o que faz com que o líquido em excesso seja projetado radialmente para fora do substrato, devido à força centrífuga, dando origem à etapa *spin-up*. Contudo, o excesso de líquido também pode fluir para fora em forma de gotas, originando etapa *spin-off*. Após este estágio, a fina camada que restou sobre o substrato se reduz ainda mais com a evaporação do solvente. A evaporação é tida como mecanismo primário de diminuição da espessura do filme e forma um polímero rígido sobre o substrato (BRINKER et

al., 1992; KREBS, 2009). A espessura final do filme e outras propriedades dependerão da natureza do revestimento (viscosidade, taxa de secagem, tensão superficial, entre outros) e dos parâmetros escolhidos para o processo de centrifugação, como a velocidade de rotação (MAKHLOUF, 2011).

A vantagem da técnica *spin coating* se deve a formação de um filme uniforme na superfície do substrato durante a etapa *spin off*. Essa tendência é favorecida devido ao equilíbrio entre as duas forças principais: a força centrífuga, que impulsiona o fluxo radialmente para fora e a força de atrito, que age radialmente para dentro (BRINKER et al., 1991).

Apesar desta técnica ser utilizada na produção de revestimentos de silanos (PEPE et al., 2006), apresenta uma grande desvantagem em relação à técnica de *dip coating* posteriormente apresentada: há um enorme desperdício de material (KREBS, 2009).

1.4.2. Dip Coating

Dip coating (imersão) é uma técnica geralmente utilizada para aplicação de filmes finos em substratos diversos, a partir do método sol-gel (SHARMA; EDDY, 2011). Esse processo consiste na imersão de uma amostra do substrato a uma solução contendo o material de revestimento. O substrato é preso na garra do equipamento, onde é feita a imersão e a retirada do substrato da solução. Para promover uma boa adesão do filme à superfície metálica, as soluções de alcóxidos de silício devem ser diluídas em água e/ou álcool. (DE GRAEVE et al., 2008; SHARMA; EDDY, 2011).

A técnica de *dip coating* é realizada em cinco etapas: imersão, emersão, deposição, drenagem e evaporação. A evaporação do solvente ocorre simultaneamente à deposição e à drenagem (SHARMA; EDDY, 2011). O substrato a ser recoberto é imerso em uma solução homogênea de alcóxidos de silício hidrolisado e mantido nesta solução por um tempo determinado. Em seguida, o substrato é retirado da solução a uma velocidade controlada. Nessa fase, uma fina película já começa a se formar na superfície da amostra, havendo drenagem da solução em excesso. Após essas etapas de produção do filme, deve-se prosseguir para uma etapa de tratamento térmico, para envelhecimento ou cura do revestimento obtido na superfície do substrato. Essa etapa é realizada usando temperaturas que podem variar de 100 a 400 °C e tem a finalidade de eliminar água e obter maior aderência do sistema filme/substrato.

Durante esse processo ocorre a reticulação e contração do filme, levando à formação de um material denso (JONES, 2000; SHARMA; EDDY, 2011).

Dentre as técnicas utilizadas para a produção de filmes finos de silanos, o sistema *dip coating* apresenta inúmeras vantagens, tais como: a possibilidade de deposição de filme nos dois lados do substrato e a repetição do processo por várias vezes, na mesma solução ou em soluções diferentes, para aumentar a espessura do filme. Além disso, a técnica é simples, de baixo custo financeiro e de fácil controle, apresentando recobrimento uniforme. Isso significa que, se peças similares forem utilizadas, todos os filmes obtidos devem apresentar espessura e aparência semelhantes (JONES, 2000).

1.4.3. Spraying

A técnica de *spraying* (pulverização) consiste na pulverização de uma solução de interesse sobre a superfície do substrato, em geral à temperatura ambiente, utilizando uma pistola manual, associada a um sistema semi-automático de controle de pressão (MICHELI, 2003; PARKHILL; KNOBBEB; DONLEY, 2001).

Nesse processo, utiliza-se um fluxo de gás para separar o fluido em pequenas gotas, projetando-as na direção da deposição sobre o material de interesse. Alguns parâmetros influenciam na deposição e formação dos filmes produzidos por pulverização, entre os quais é possível destacar a distância do bocal à amostra, a abertura da agulha (fluxo do fluido), a pressão e o tempo de pulverização (MICHELI, 2003). Essa técnica é amplamente utilizada nas indústrias de vernizes orgânicos, pinturas e vidros, devido a sua capacidade de fornecer revestimentos que variam de 15 μm a alguns mm de espessura para substratos com grandes áreas de superfície, além de sua fácil aplicação em superfícies irregulares (MAKHLOUF, 2011).

1.4.4. Eletrodeposição

O processo de eletrodeposição de silano em solução aquosa é induzido pela redução eletroquímica do oxigênio (Reação 7) ou pela reação de eletrólise da água (Reação 8) que geram íons hidroxila em uma região próxima ao catodo.



Esses íons atuam como catalisadores nas reações de hidrólise (9) e condensação do silano (10), produzindo cadeias poliméricas lineares de átomos de Si na superfície do eletrodo (SHEFFER; GROYSMAN; MANDLER, 2003).



Essa técnica é realizada em superfícies de eletrodos condutores carregados negativamente de modo a favorecer a formação de filmes mais uniformes e com menos poros que os revestimentos obtidos pelo processo de imersão (HERLEM et al., 2008; HU et al., 2006).

Outras vantagens do processo de eletrodeposição em relação aos métodos convencionais para deposição de filmes sol-gel em metais, como *dip coating*, *spin coating* e *spraying*, deve-se ao fato destas serem adequadas apenas para superfícies planas, além de não distinguirem entre o metal e outras partes não metálicas que não precisam ser recobertas ou protegidas. No caso da eletrodeposição a aplicação de potenciais negativos ao substrato (Metal/Polímero) a ser revestido consome prótons na superfície do metal, causando um aumento local do pH. Isso permite a deposição do filme sol-gel apenas nas partes condutoras do substrato e possibilita um maior controle da espessura do filme depositado a partir do potencial aplicado ao sistema (SHEFFER; GROYSMAN; MANDLER, 2003).

Hu et al., (2006) estudaram a produção de filmes finos do silano bis-1,2-[trietóxisilil]etano (BTSE) em substrato de Liga de Alumínio AA 2024-T3 usando o método

potenciostático. A solução de deposição foi composta pelo silano BTSE 3% v/v dissolvido na mistura etanol (75 v/v) / água (25 v/v) em pH igual a 4,5 e pré-hidrolisada a 35 ° C por 48 h. A eletrodeposição foi realizada em uma célula de três eletrodos. Nesta, o eletrodo de trabalho foi o substrato de Alumínio AA 2024-T3 (2 cm²), o eletrodo de referência foi o de calomelano saturado (ECS) e uma placa de platina (2,0 cm x 2,0 cm) atuou como contra-eletrodo. Além do potencial de circuito aberto (OCP) igual -0,45 V / ECS, dois potenciais anódicos (-0,40 e -0,20 V / ECS) e três potenciais catódicos (-0,60, -0,80 e -1,0 V / ECS) foram selecionados para a deposição dos filmes de silano. A deposição foi realizada por 20 minutos e em seguida as amostras foram retiradas e secas para remoção de qualquer excesso de líquido, sendo posteriormente curadas a 100 ° C por 15 minutos em estufa. Nessas condições os autores observaram a partir da técnica de Espectroscopia de Impedância Eletroquímica (EIE), em meio salino (NaCl 3,5% m/v), que filmes preparados com potenciais catódicos apresentaram uma melhora nas propriedades de inibição de corrosão, enquanto aqueles preparados com potenciais anódicos apresentaram deterioração da proteção. No caso da deposição catódica, o potencial de deposição ideal encontrado foi o de -0,8 V / ECS. As análises de microscopia eletrônica de varredura (MEV) mostraram que o filme depositado nesse potencial apresentou maior compacidade, uniformidade e, portanto, as melhores propriedades de barreira. Assim, Hu et al., (2006) sugerem que nessa condição ideal (-0,8V/ECS) foi obtido um revestimento com melhor propriedade anticorrosiva que os demais devido a produção de uma quantidade significativa de catalisadores de condensação, íons OH⁻, que favoreceram as reações de hidrólise e condensação do silano BTSE na superfície do eletrodo, em detrimento de uma evolução insignificante do gás hidrogênio confirmada pelas medições da curva de voltametria catódica da liga de alumínio em solução do silano BTSE.

1.5. Modificações e aplicações dos filmes finos de silanos

Os filmes finos de silanos podem proporcionar resistência à corrosão e uma melhor adesão de uma posterior camada de tinta, ao serem depositados sobre metais (BERA et al., 2016; CHICO et al., 2012; ZHU; VAN OOIJ, 2003). Contudo, apesar dessas excelentes propriedades anticorrosiva e mecânica, os processos de contração de volumes gerados na etapa de tratamento térmico podem diminuir estas qualidades, em função da formação de

trincas. Além disso, outras desvantagens são apresentadas pelos filmes de silanos, em comparação com aqueles formados a partir dos cromatos (VAN OOIJ et al., 2005):

- a) Os filmes de silano são muito finos (cerca de 200-300 nm), o que limita sua capacidade de fornecer proteção contra corrosão em longo prazo;
- b) Os filmes de silanos não possuem capacidade de auto-cura de defeitos. Essa propriedade é característica dos filmes de cromatos, que são capazes de selar defeitos pequenos no revestimento, pela formação de um filme passivo de óxido de cromo trivalente no local danificado.

Para tentar minimizar esses problemas inerentes aos filmes de silanos e melhorar suas propriedades protetoras, alguns autores sugerem a combinação de misturas de diferentes silanos (ALIBAKHSHI et al., 2018; ASADI et al., 2014; BERA et al., 2015; CERTHOUX et al., 2013; CHICO et al., 2012; DEFLORIAN et al., 2010; WANG et al., 2012; RAMEZANZADEH; RAEISI; MAHDAVIAN, 2015); a aplicação no substrato metálico de silanos incorporados com diferentes nanopartículas inorgânicas ou metais terras raras (ANSARI; NADERI; DEHGHANIAN, 2015; BALAN et al., 2014; DIGIGOW et al., 2014; FERREIRA et al., 2004; KIM; HWANG, 2012; MONTEMOR; PINTO; FERREIRA, 2009; NADERI et al., 2013; PALIMI et al., 2014; PARHIZKAR; RAMEZANZADEH; SHAHRABI, 2018; SANTANNA et al., 2016) ou ainda a utilização de silanos modificados organicamente, seja por polímeros condutores ou por um inibidor orgânico (CORREA-BORROEL et al., 2009; GLADKIKH et al., 2019; MONTOYA et al., 2014; OWCZAREK; ADAMCZYK, 2016; PALANIVEL; HUANG; VAN OOIJ, 2005; TAHERI et al., 2016; TRABELSI et al., 2005; SOLEYMANIBROJENI et al., 2019; YU et al., 2016).

Owczarek e Adamczyk (2016) produziram revestimentos de silanos sobre aço inoxidável X20Cr13, pelo método *dip coating*, a partir de um sistema composto do polímero condutor polirodanina (pRh) 0,025 mol L⁻¹ e isobutiltrietóxisilano (IBTES) 2,0 mol L⁻¹. Inicialmente, filmes de pRh foram eletrodepositados sobre sobre aço inoxidável a partir de um monômero de rodanina, utilizando a técnica de voltametria cíclica (CV), com potencial variando entre 0,00 e 1,40 V, a uma taxa de varredura de 50 mVs⁻¹. Os filmes de IBTES foram produzidos por *dip coating* durante 20 minutos e curados a temperatura ambiente (24 °C) durante 72 h. A produção dos revestimentos foi realizada em diferentes etapas (1 – pRh; 2 – IBTES 3 – pRh/IBTES). Ao caracterizar por microscopia eletrônica de varredura os filmes obtidos, os autores verificaram que o revestimento em bicamada pRh/IBTES (espessura 8 nm – Talysurf50 Rank Taylor Hobson) apresentou uma morfologia mais uniforme, bem como boa estabilidade e compacidade, além de uma excelente adesão ao substrato demonstrada nos

testes de aderência (Teste de fita adesiva). Os dados das curvas de polarização potenciodinâmica ($\text{NaCl } 0,5 \text{ mol L}^{-1}$) mostraram que os revestimentos pRh, IBTES e pRh/IBTES protegeram o substrato de aço contra a corrosão e deslocaram o potencial de corrosão para um valor mais positivo. Os revestimentos em uma camada inibiram apenas os processos anódicos, enquanto que o revestimento em duas camadas pRh/IBTES inibiu os processos anódicos e catódicos. Todos esses resultados levaram os autores a concluir que a polirodanina serve como matriz estável e condutora, com os heteroátomos S e O ou grupos N-H proporcionando uma excelente adsorção do grupo silano hidrolisado (Si-OH). Dessa forma o revestimento pRh/IBTES dificultou efetivamente o acesso de ânions agressivos ao substrato e apresentou melhores propriedades de barreira, em comparação com revestimentos de pRh e IBTES isolados.

Ansari, Naderi e Dehghanian (2015) produziram revestimentos híbridos de silanos contendo nanopartículas de montmorilonita de sódio, sobre aço inoxidável 304L, pelo método *dip coating*. Os filmes foram preparados a partir de um sistema composto da mistura γ -glicidiloxipropiltrimetoxisilano (γ -GPS), tetraetóxisilano (TEOS) e metiltrietóxisilano (MTES) 10% m/m, pH = 2,1, com a adição de 1000 ppm de nanopartículas de montmorilonita de sódio. As amostras de aço inoxidável 304L foram imersas na solução híbrida de silano por 10 s, sendo posteriormente tratadas termicamente a 100, 150 e 200 °C, por 5, 30 e 60 minutos. A partir dos dados de EIE, após 2 e 14 dias de imersão do sistema em solução de NaCl 3,5% m/V, e das medidas de ângulo de contato, foi verificado que o revestimento de silano curado a 150 °C durante 30 min exibiu a maior proteção anticorrosiva, quando comparado aos revestimentos produzidos em diferentes condições. As melhores propriedades anticorrosivas dessa amostra foram atribuídas à rede densa e estável de ligações de siloxano formada, que proporcionou uma maior hidrofobicidade desse revestimento frente aos demais ensaios. Por outro lado, a proteção inferior dos revestimentos híbridos de silano, tratados nas diferentes temperaturas (100 e 200°C) e/ou nos diferentes tempos de cura (5 e 60 min), foi atribuída à baixa densidade de reticulação e à pouca homogeneidade do filme, o que poderia causar uma difusão mais fácil do eletrólito para a interface.

Asadi et al., (2014) produziram revestimentos de silanos, em aço com baixo teor de carbono, pelo método *dip coating*, a partir de um sistema composto de γ -glicidiloxipropiltrimetoxisilano (γ -GPS), tetraetóxisilano (TEOS) e metiltrietóxisilano (MTES). Os silanos foram solubilizados em água separadamente e depois foram misturados e agitados por 24 h, a fim de preparar uma solução 10 % m/m, com valores de pH iguais a 2,8 e 4,0. Três diferentes tempos de imersão foram utilizados (30, 60 e 120 s) e as amostras foram

tratadas termicamente a 150 °C por 30 minutos. De acordo com dados extraídos da espectroscopia de impedância eletroquímica (EIE), em solução de NaCl 0,1 mol L⁻¹ após 8h de imersão do sistema no meio salino, o revestimento mais protetor foi aquele obtido após 120 s submerso na solução dos silanos. Os autores sugerem que este comportamento foi observado devido à formação de um filme com um maior grau de reticulação e homogeneidade. Os dados de densidade de corrente, retirados das curvas de polarização, após 1h de imersão do sistema em solução NaCl 0,1 mol L⁻¹, revelaram que os revestimentos produzidos em pH 2,8 apresentaram maiores valores de resistência à corrosão do que aqueles produzidos em pH 4,0. Asadi *et. al.* (2014) afirmaram que no menor valor de pH as reações de hidrólise são favorecidas, obtendo-se filmes mais homogêneos e aderentes.

Ferreira *et al.*, (2004) estudaram a aplicação, pelo método *dip coating*, de revestimentos híbridos (orgânico-inorgânico) de silanos sobre aço galvanizado. Para isso, utilizaram um sistema composto de soluções de Ce(NO)₃ 0,01 mol L⁻¹, La(NO)₃ 0,01 mol L⁻¹ e solução de bis(trietoxisililpropil)tetrassulfeto (BTESPT) 4% v/v. Os ensaios de imersão do aço galvanizado foram realizados nas diferentes soluções em uma e duas etapas (1 – BTESPT; 2 - Ce(NO)₃; 3 - La(NO)₃; 4 - Ce(NO)₃ / BTESPT; 5 - La(NO)₃ / BTESPT) por 10 s, e curados a 120 °C durante 40 min. A partir dos dados de polarização potenciodinâmica em meio de NaCl 0,05 N, os autores observaram que as amostras produzidas em duas etapas apresentaram valores de densidade de corrente mais negativas no ramo catódico, mostrando-se mais eficazes na proteção à corrosão do que aquelas preparadas em uma etapa, assim como as recobertas com o revestimento de cromo comercial. Os autores concluíram que os sais de metais terras raras podem atuar como uma mistura de inibidores, reduzindo tanto a atividade anódica, quanto a catódica. Nesse caso, o silano atuaria principalmente como uma barreira física, abrangendo as áreas ativas restantes. Os dados extraídos da EIE, em solução de NaCl 0,05 N após 1h de imersão do sistema aço/revestimento no meio salino, corroboraram com os resultados da polarização, indicando que os tratamentos em duas etapas apresentaram boa proteção contra a corrosão. Ferreira *et. al.* (2004) sugerem que o melhor desempenho obtido entre o pré-tratamento em duas etapas foi do sistema La(NO)₃/BTESPT.

1.6. Inibidores Orgânicos

Nessa tese, será enfatizado o uso dos inibidores orgânicos como um pré-tratamento do aço carbono a uma posterior camada de silano. Desse modo, é necessário algum conhecimento sobre inibidores de corrosão e sua aplicação nos processos anticorrosivos.

Inibidores são substâncias ou mistura de substâncias que, quando presentes em concentrações adequadas no meio corrosivo, reduzem ou eliminam a corrosão. No grupo dos inibidores orgânicos estão incluídas as substâncias contendo átomos de oxigênio, nitrogênio ou enxofre em sua estrutura, tais como, aldeídos, aminas, compostos heterocíclicos nitrogenados, uréia e tiouréia substituídas (GENTIL, 2008).

A indústria, em geral, utiliza amplamente soluções ácidas em seus processos de decapagem, limpeza industrial, descalcificação, acidificação do petróleo, entre outros (LI et al., 2007; LOTO; LOTO 2015). No entanto, a maioria dos meios ácidos causa o detrimento de materiais e consideráveis perdas econômicas. Para superar esse problema inevitável, os inibidores orgânicos geralmente são utilizados como aditivos em soluções ácidas, reduzindo a taxa de corrosão do aço (HASSAN; ABDELGHANI; AMIN, 2007; LI et al., 2007; LOTO; LOTO 2015; SOLMAZ et al., 2008).

Os inibidores orgânicos têm a capacidade de formar películas protetoras sobre as áreas anódicas e catódicas, interferindo nos processos eletroquímicos (GENTIL, 2008). De acordo com este mecanismo, as reações anódicas, catódicas ou ambas podem ser minimizadas a partir da adsorção do inibidor nos locais ativos correspondentes (TRABANELLI, 1987). O processo inibidor é geralmente explicado pela formação de uma película de adsorção física e/ou química na superfície metálica (LI et al., 2007). Esse efeito depende principalmente de algumas propriedades físico-químicas e eletrônicas da molécula orgânica, que relaciona seus grupos funcionais e efeitos estereoquímicos, densidade eletrônica dos átomos doadores e as características dos orbitais π doadores de elétrons (QURAIISHI; SARDAR, 2003; LI et al., 2007). A natureza da superfície metálica, a temperatura da reação e o potencial eletroquímico na interface metal-solução também determinam o grau de adsorção e, portanto, a eficácia do inibidor (TRABANELLI, 1987).

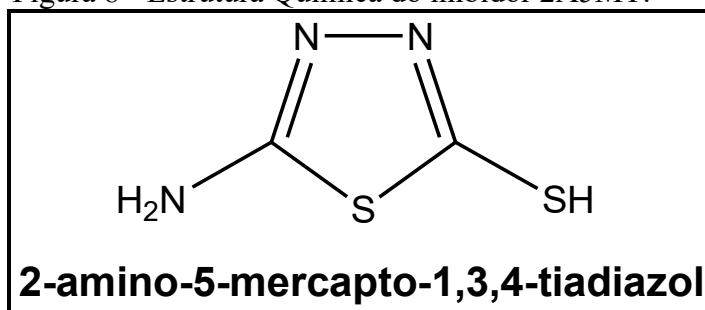
A adsorção da molécula orgânica ocorre, inicialmente, na interface metal-solução, sendo necessária a existência de forças atrativas entre o adsorvente e o metal. De acordo com o tipo dessas forças, a adsorção pode ser classificada em fisissorção e quimissorção, podendo ainda haver uma combinação de ambas (SOLMAZ et al., 2008). A fisissorção se deve a forças atrativas eletrostáticas entre o dipolo ou íon do inibidor orgânico e a superfície eletricamente carregada do metal. A quimissorção ocorre pela interação entre pares de elétrons não compartilhados (ou elétrons π) do adsorvente e do metal para formar um tipo de ligação

coordenada. Esta ligação pode ocorrer na presença de heteroátomos (P, Se, S, N, O), com pares de elétrons livres, e/ou anéis aromáticos nas moléculas adsorvidas (ABDEL-MAKSOUDE; HASSAN, 2007; HASSAN; ABDELGHANI; AMIN, 2007;).

No entanto, as desvantagens de alguns inibidores são a sua toxicidade. De acordo com os órgãos de proteção ambiental, os inibidores orgânicos utilizados em processos industriais devem ser substituídos por inibidores ambientalmente amigáveis (ABBOUD et al., 2006). Entre as várias substâncias que são estudadas como inibidores, os compostos orgânicos heterocíclicos foram identificados como aqueles que causam menos impacto ao meio ambiente (RAMESH; RAJESWARI, 2004). Muitos desses compostos foram estudados como inibidores de corrosão efetivos para aço em meios ácidos (DÖNER et al., 2010; LI et al., 2007, HASSAN; ABDELGHANI; AMIN, 2007; SOLMAZ et al., 2008).

Solmaz et al. (2008) estudaram a adsorção e o efeito inibidor do composto orgânico heterocíclico (concentrações variando de 10^{-4} a 10^{-2} mol L⁻¹), 2-amino-5-mercapto-1,3,4-tiadiazol (2A5MT) (Figura 8), para o aço com baixo teor de carbono em solução de HCl 0,5 mol L⁻¹, usando tempos de imersão curto (1h) e longo (120h).

Figura 8 - Estrutura Química do inibidor 2A5MT.



Fonte: O autor, 2021.

Os resultados mostraram que o 2A5MT, na concentração $1,0 \times 10^{-2}$ mol L⁻¹, apresentou um excelente efeito inibidor para a corrosão do aço com baixo teor de carbono, com eficiência de inibição superior a 99% após 120 h de exposição ao meio corrosivo. O elevado valor de EI foi atribuído à forte adsorção da molécula inibidora na superfície metálica, com a formação de uma película protetora. O estudo dos dados termodinâmicos a partir das isothermas de Langmuir mostrou que, além da adsorção física, a adsorção do 2A5MT pode ocorrer diretamente com base nas interações dos elétrons π do anel, ou através dos elétrons não ligantes dos átomos de S e/ou N, com os orbitais vagos do átomo de ferro. Nesse caso, o processo de adsorção física seria a base da adsorção química. Assim, sem a adsorção física (atração eletrostática) seria difícil para o 2A5MT transferir elétrons dos átomos polares

(S e N) para orbitais *d* do ferro (SOLMAZ et al., 2008). As ligações coordenadas são formadas por transferência parcial de elétrons dos grupos eletrodoadores da molécula 2A5MT para a superfície metálica. Os autores também perceberam um aumento dos valores da constante de equilíbrio para o processo de adsorção (K_{ads}) e da energia livre de adsorção (G_{ads}), após um período mais longo de imersão (120h), o que sugeriu a predominância de uma adsorção química à física.

Hassan, Abdelghani e Amin (2007) estudaram o desempenho dos derivados de triazóis (concentrações variando de 10^{-6} a 10^{-2} mol L⁻¹), 5-amino-1,2,4-triazol (5-ATA), 5-amino-3-mercaptop-1,2,4-triazol (5-AMT), 5-amino-3-metiltio-1,2,4-triazol (5- AMeTT) e 1-amino-3-metiltio-1,2,4-triazol (1-AMeTT), como inibidores para a corrosão de aço com baixo teor de carbono em solução de HCl 0,1 mol L⁻¹, a 20 °C. Os inibidores estudados no trabalho citado são compostos contendo N e S, os quais podem ser protonados em meio ácido, facilitando sua adsorção à superfície do aço. Os resultados desses estudos mostraram que o 5-AMT foi o inibidor mais eficiente, atingindo o valor de eficiência de inibição no meio em questão (EI%) de 96 %, a uma concentração de 10^{-3} mol L⁻¹. Por outro lado, o 5-ATA foi o menos eficiente nesse mesmo meio, com EI = 38%, na mesma concentração. A menor eficiência do 5-ATA deveu-se, provavelmente, à adsorção mais fraca através dos átomos de N e os elétrons π do anel.

1.6.1. Uso compostos orgânicos heterocíclicos como inibidores de corrosão associados aos filmes finos de silanos

Os inibidores orgânicos apresentam vasta aplicação como inibidores de corrosão para diferentes tipos de aço em soluções aquosas ácidas (DA CUNHA et al., 2009; DÖNER et al., 2011; HASSAN; ABDELGHANI; AMIN, 2007; LI et al., 2007; LOTO; LOTO 2015; SOLMAZ et al., 2008), no entanto, raros são os trabalhos que estudam o comportamento de inibição dessas substâncias em meio neutro (SHERIF; PARK, 2006; ZHELUDKEVICH et al., 2005). A partir do excelente efeito inibidor desses compostos quando adicionados ao meio corrosivo, vários autores têm estudado a adição desses inibidores em soluções de diferentes silanos, a fim de dar ao filme o efeito de auto-cura verificado nos revestimentos à base de cromato (GLADKIKH et al., 2019; PALANIVEL; HUANG; VAN OOIJ, 2005; SOLEYMANIBROJENI et al., 2019; TAHERI et al., 2016). Esses inibidores podem atuar em

pequenos defeitos ou trincas presentes na película de silano, minimizando o processo corrosivo (MONTROYA et al., 2014; OWCZAREK; ADAMCZYK, 2016). Também é relatado na literatura que a presença de uma camada de inibidor orgânico pode diminuir a adesão de uma posterior pintura sobre o sistema, enfraquecendo a força da ligação adesiva metal-polímero, uma vez que o inibidor pode agir como um contaminante da superfície metálica (NUNES; LOBO, 2014). Dessa forma o uso conjunto de um inibidor e organossilanos para proteção contra corrosão de metais estruturais é de grande interesse, uma vez que esses são eficientes promotores de adesão capazes de formar uma forte ligação com revestimentos orgânicos (Tintas, vernizes, entre outros) (GLADKIKH et al., 2019; PALANIVEL; HUANG; VAN OOIJ, 2005; TAHERI et al., 2016).

Desse modo, é importante ressaltar que a ideia de usar diferentes inibidores orgânicos adicionados a solução de silano (PALANIVEL; HUANG; VAN OOIJ, 2005; SOLEYMANIBROJENI et al., 2019) ou ao meio corrosivo neutro (GLADKIKH et al., 2019; SHERIF; PARK, 2006) para a produção de filmes finos com propriedades anticorrosivas, já é encontrada na literatura. Contudo, o diferencial deste trabalho que o torna novo em relação aos demais já citados, consiste na utilização do inibidor AMT como um tratamento prévio do aço carbono de forma que este contribua para melhorar as propriedades protetoras do posterior filme fino de silano no sistema Aço/AMT/APS.

1.7. Técnicas utilizadas para caracterização dos filmes finos de silanos

Nesta seção será abordada a definição e aplicação das técnicas de caracterização eletroquímica, morfológica, química e física utilizadas na presente tese de modo sucinta, seguida da discussão dos principais resultados encontrados na literatura com a utilização das mesmas. Nesse tópico não se teve por objetivo realizar uma fundamentação teórica das técnicas de caracterização, uma vez que as mesmas já se encontram bastante discutidas nas literaturas de modo geral.

1.7.1. Técnicas Eletroquímicas

1.7.1.1. Espectroscopia de Impedância Eletroquímica (EIE)

A espectroscopia de impedância eletroquímica (EIE) é estabelecida como uma poderosa ferramenta para investigar os mecanismos de reações eletroquímicas que ocorrem na interface eletrodo/eletrólito, para medir as propriedades dielétricas e de transporte dos materiais, para explorar as propriedades dos eletrodos porosos e para investigar superfícies passivas (HARRINGTON; VAN DEN DRIESCHE, 2004; MACDONALD, 2006). Essa técnica é amplamente utilizada para investigar a corrosão de metais protegidos por revestimentos em geral, dentre eles os filmes de silanos (VAN OOIJ et al., 2005). Geralmente, a avaliação da proteção fornecida pelos revestimentos em função do tempo de imersão é obtida a partir da utilização de soluções condutoras de sais agressivos, sendo o NaCl, comumente utilizado. (ANSARI; NADERI; DEGHANIAN, 2015; CHICO et al., 2012; MONTEMOR; PINTO; FERREIRA, 2009; TAHERI et al., 2016, VAN OOIJ et al., 2005).

O conhecimento teórico para a análise de interfaces eletroquímicas com a utilização da EIE é bastante discutido na literatura (HARRINGTON; VAN DEN DRIESCHE, 2004; HUANG et al., 2011; MACDONALD, 2006). Dessa forma apenas as aplicações da técnica serão brevemente apresentadas a seguir.

Akbarzadeh, Naderi e Mahdavian (2019) estudaram a influência da adição de nanotubos de carbono (CNTs), previamente agitados em uma mistura de H_2SO_4 (75 % v/v) e HNO_3 (65 % v/v) por 8h (C1), 12h (C2) e 24h (C3) a 100°C , a fim de atingir diferentes níveis de oxidação dos CNTs, na diminuição da captação de água dos revestimentos produzidos pela mistura equimolar (10% m/m; pH = 3,0) dos silanos γ -glicidiloxipropiltrimetoxisilano (γ -GPS), tetraetóxisilano (TEOS) e metiltrietóxisilano (MTES), em aço, pelo método *dip coating*. As amostras de aço foram imersas na solução de silano por 1 min, sendo posteriormente secas à temperatura ambiente por 24h e curadas a 150°C por 30 min. Os revestimentos foram designados como Sil (mistura de silano), SiC1 (silanos + C1), SiC2 (silanos + C2) e SiC3 (Silanos + C3). Os autores observaram a partir dos dados da EIE, em solução de NaCl $0,1 \text{ mol L}^{-1}$, um aumento do diâmetro dos semicírculos nos diagramas de Nyquist atribuídos à resistência dos poros (R_{poro}) e resistência à transferência de carga (R_{tc}) indicando que a inclusão dos CNTs na mistura sol-gel melhorou a resistência à corrosão de todos os revestimentos quando comparados ao silano (Sil). Além disso, os diagramas de Bode (ângulo de fase) mostraram claramente que, ao incorporar os CNTs oxidados na matriz de silano, os ângulos de fase de alta frequência mudaram para -90° , refletindo uma melhora

no comportamento capacitivo e nas propriedades de proteção dos revestimentos. No entanto, a amostra SiC3, apresentou o maior diâmetro total dos semicírculos nos diagramas de Nyquist e deslocamento para maiores valores de frequência do ângulo máximo de fase, dentre todas as amostras testadas, o que comprovou seu melhor comportamento de resistência à corrosão pela incorporação dos CNTs com maior nível de oxidação (24h). Os autores ainda observaram que o aumento do tempo de imersão em solução NaCl 0,1 mol L⁻¹ (1, 3 e 6 h), resultou em diminuição de R_{poro} e R_{tc} devido à difusão de eletrólitos e íons agressivos, em todos os revestimentos estudados, sugerindo que a difusão da água gerou aumento no tamanho dos poros do revestimento ou formaram novos poros, criando caminhos de baixa resistividade para alcançar o substrato. Neste trabalho, também foi avaliado o efeito da adição de nanotubos de carbono (CNTs) com diferentes níveis de oxidação na captação de água do revestimento de silano através de cálculos teóricos. Para tanto, considerou-se todos os elementos do circuito de impedância (incluindo eletrólito, resistência a transferência de carga e resistência dos poros, elementos EFC da dupla camada e impedância do revestimento) no cálculo teórico. Assim, determinou-se a fração do volume de água no revestimento (Equação de Brasher e Kingsbury) e a resistividade e permissividade do eletrólito difuso (Teoria do meio eficaz). Os cálculos teóricos corroboraram com os dados experimentais de EIE, levando os autores a concluir que os CNTs produzidos no maior nível de oxidação (C3) levou a uma menor absorção e permissividade da água e maior resistividade do revestimento SiC3. Adicionalmente, os autores revelam que a junção dos CNTs a matriz de silano, contribuiu não apenas para a compactação dos revestimentos de silano, mas também para o aumento no comprimento dos caminhos de difusão do eletrólito através do revestimento para alcançar o metal, portanto a deterioração do revestimento ocorreu em um período mais longo.

Asadi et al., (2014) utilizaram a técnica de EIE para avaliar o comportamento eletroquímico do substrato de aço com baixo teor de carbono, imerso por 8h em meio de NaCl 0,1 mol L⁻¹, revestido com um filme híbrido produzido, pelo método *dip coating*, a partir de uma solução 10 %m/m (pH = 2,8) contendo os seguintes silanos: γ -glicidiloxipropiltrimetoxisilano (γ -GPS), tetraetóxisilano (TEOS) e metiltrietóxisilano (MTES). Três diferentes tempos de imersão na solução de silano foram utilizados (30, 60 e 120 s) e as amostras foram tratadas termicamente a 150 °C por 30 minutos. Os autores observaram que, embora todos os revestimentos formados dentro de diferentes tempos de imersão na solução de silano apresentaram uma queda no desempenho de proteção com o tempo decorrido, a amostra imersa por 120 s revelou a proteção mais eficiente durante todo o período de imersão. Esse ensaio apresentou valor elevado de resistência a transferência de

carga (R_{tc}), bem como menor capacitância da dupla camada elétrica (C_{dce}), mostrando assim um elevado grau de proteção para o substrato de aço, em comparação com as outras amostras estudadas, durante todo o período a exposição ao meio salino. Em todos os casos estudados (30, 60 e 120 s de imersão na solução dos silanos) os valores de R_{tc} diminuíram e os de C_c aumentaram, com o passar do tempo de imersão no eletrólito, provavelmente devido a criação de vias condutoras e penetração de água através dos filmes de silano.

Ferreira et al. (2004) utilizaram a técnica de EIE para estudar o comportamento eletroquímico do sistema aço galvanizado/revestimentos híbridos de silanos (orgânico-inorgânico), em meio de NaCl 0,05 mol L⁻¹. Para isso, os autores produziram três tipos de filmes sobre o aço galvanizado, pelo método *dip coating*, em uma etapa (1 - Ce(NO)₃ 0,01 mol L⁻¹; 2 - La(NO)₃ 0,01 mol L⁻¹; 3 - silano bis(trietoxisililpropil)tetrasulfeto (BTESPT) 4% v/v), assim como filmes em duas etapas, onde a primeira camada foi formada por um metal terra rara (Ce ou La) e a segunda camada pelo silano (BTESPT), ambas no mesmo substrato. A partir dos gráficos de Bode, os autores verificaram que não existiram diferenças significativas, quando comparados os revestimentos de conversão do silano em monocamada com aqueles em bicamadas de “Ce + silano”. Adicionalmente, os valores de módulo de impedância desses filmes foram ligeiramente menores do que o do revestimento de referência, a base de cromo (aço galvanizado imerso em solução padrão comercial de cromo). No entanto, os revestimentos de conversão de “La + silano” apresentaram os mais elevados valores de módulo de impedância, mostrando dessa maneira um desempenho superior à amostra de referência e aos demais revestimentos. A partir do modelo de circuito equivalente utilizado para ajustar os dados de EIE, os autores observaram que o revestimento formado apenas por “La” levou a um pequeno aumento da resistência a transferência de carga (R_{tc}), comparativamente ao aço galvanizado não tratado. Já a adição do silano BTESPT sobre o aço galvanizado levou a um aumento de cerca de uma ordem de grandeza nos valores de resistência à transferência de carga (R_{tc}). Assim, quando o silano foi adicionado ao aço galvanizado, previamente tratado com La, os efeitos sobre R_{tc} tornam-se muito mais pronunciados.

1.7.1.2. Curvas de Polarização potenciodinâmica

Em uma célula galvânica, quando uma corrente flui, o potencial do anodo E_a se aproxima do potencial do catodo E_c , e vice-versa. Com isso, a diferença do potencial entre os eletrodos diminui. Desta forma é obtida a chamada polarização dos eletrodos, ou seja, polarização anódica no anodo e polarização catódica no catodo (WOLYNEC, 2003).

De acordo com Bard e Foulkner (1980) quando um potencial E , diferente de E_{corr} , é imposto a um metal através de uma fonte externa e a velocidade da reação é controlada pela etapa eletroquímica lenta, que requer uma energia de ativação, tem-se uma sobretensão, η , de acordo com a equação (1).

$$\eta = E - E_{corr} \quad (1)$$

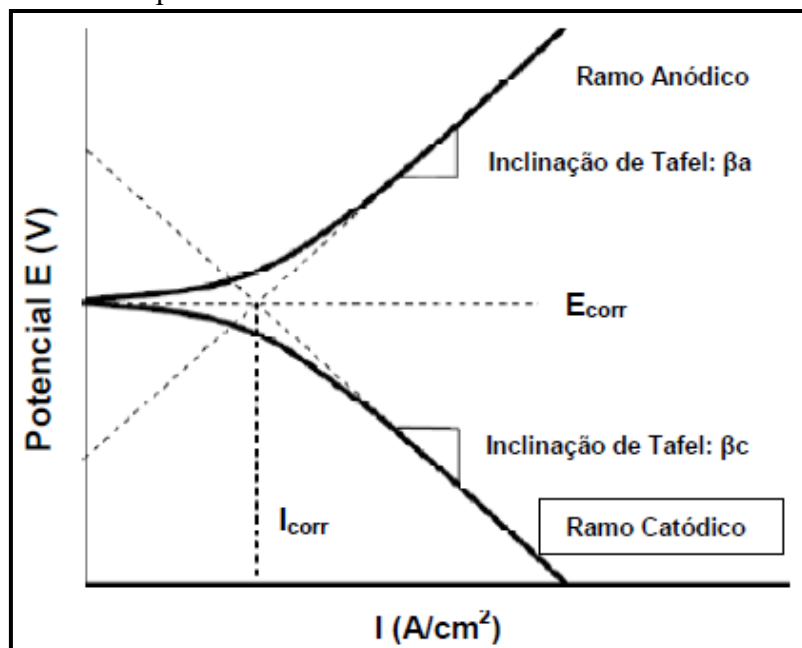
A relação entre a corrente e a sobretensão de ativação η foi deduzida por Butler-Volmer (Equação (2)) para casos de equilíbrio eletroquímico. Nos casos de corrosão, utiliza-se uma extrapolação à equação de Butler-Volmer, verificada empiricamente por Tafel, através da chamada “Lei de Tafel”, (Equação (3)).

$$i = i_{corr} \exp \left[\frac{E - E_{corr}}{0,434b_a} \right] - i_{corr} \exp \left[\frac{E_{corr} - E}{0,434b_c} \right] \quad (2)$$

$$\eta = a \pm b \log i \quad (3)$$

Nota-se que a Equação (3) tem a forma $y = mx + n$. Assim, a extrapolação de uma curva η vs. $\log i$ resulta em uma reta de inclinação β_a e β_c (Constantes de Tafel), gerando um diagrama denominado Diagrama de Tafel, conforme ilustrado na figura 9.

Figura 9 - Representação esquemática de um diagrama de Tafel típico.



Fonte: Adaptado de BARD; FOULKNER, 1980.

O diagrama de Tafel é uma das principais técnicas para avaliação de parâmetros cinéticos da corrosão. A partir do potencial de corrosão, são feitas duas varreduras distintas, uma para o sentido catódico e outra para o sentido anódico, medindo para cada sobretensão a corrente característica. Assim, constroem-se dois ramos independentes que, à medida que a polarização avança, aproximam-se das retas de Tafel (equação (3)). A extrapolação destas retas ao potencial de corrosão possibilita a obtenção da corrente de corrosão i_{corr} , a partir da qual se calcula a taxa de corrosão. (BARD; FOULKNER, 1980).

Akbarzadeh, Naderi e Mahdavian (2019) utilizaram a técnica de polarização potenciodinâmica para avaliar o comportamento eletroquímico do substrato de aço, imerso por 6h em meio de NaCl 0,1 mol L⁻¹, revestido com um filme híbrido produzido a partir da mistura equimolar dos silanos γ -GPS+TEOS+MTES 10 % m/m, com adição de nanotubos de carbono (CNTs) previamente oxidados em diferentes tempos (8h (C1), 12h (C2) e 24h (C3)) como detalhado na seção 2.8.1.1 do presente trabalho. Os autores observaram que em todos os revestimentos de silanos incorporados com os CNTs, a corrente de corrosão alcançou os valores mais baixos, enquanto o potencial de corrosão mudou para valores mais positivos, conforme aumentou o tempo de oxidação dos CNTs, quando comparados com o revestimento de silano isolado. O revestimento de silano associado aos CNTs oxidados no maior tempo (24h) apresentou o mais baixo valor de corrente de corrosão, o que mostrou um

aprimoramento no desempenho anticorrosivo dessa amostra, corroborando os resultados da EIE discutidos na seção 1.7.1.1.

Asadi et al., (2014) utilizaram a técnica de polarização potenciodinâmica para avaliar o comportamento eletroquímico do substrato de aço com baixo teor de carbono, imerso por 1h em meio de NaCl 0,1 mol L⁻¹, revestido com um filme híbrido produzido a partir de duas soluções de mistura dos silanos γ -GPS+TEOS+MTES 10 %m/m (pH = 2,8 e pH = 4,0), como detalhado na seção 2.8.1.1 da presente tese. Os autores observaram uma queda na densidade de corrente de corrosão na presença dos revestimentos dos silanos γ -GPS/TEOS/MTES quando comparados ao aço não tratado. Dessa forma a influência do pH da solução de silano no comportamento das amostras revestidas foi evidenciada, onde a amostra de menor valor de pH = 2,8, apresentou um valor de I_{corr} menor que a amostra de pH mais elevado (pH = 4,0). O desempenho inferior dessa amostra (pH = 4,0) pode ser atribuído à formação de um revestimento de silano com menor densidade de reticulação como consequência do menor grau de hidrólise da solução, ou seja, o teor de hidrólise que determina a reatividade da solução de silano que pode afetar a homogeneidade e as propriedades de barreira do filme.

Ferreira et al. (2004) utilizaram a técnica de Polarização potenciodinâmica em meio de NaCl 0,05 mol L⁻¹ para estudar o comportamento eletroquímico do sistema aço galvanizado revestido com Cério (Ce), Lantânio (La), Ce+ silano BTESPT e La + BTESPT, produzidos nas condições detalhadas no item 2.8.1.1. Os autores observaram que as correntes catódicas se deslocaram para valores mais negativos quando o substrato de aço foi previamente tratado com os sais terras raras e/ou silano. A densidade de corrente diminuiu na seguinte ordem: Aço > apenas BTESPT > apenas Ce > apenas La > Cr > Ce + BTESPT > La + BTESPT. Comparativamente à amostra não tratada (Aço galvanizado), a amostra revestida apenas com silano forneceu uma ligeira redução das correntes catódicas, no entanto, as amostras tratadas em duas etapas levaram à redução mais efetiva em termos de polarização catódica. Comparativamente à amostra de referência (aço galvanizado imerso em solução padrão comercial de cromo) apenas os pré-tratamentos em duas etapas são mais eficazes em termos de polarização catódica. Levando em consideração as curvas anódicas, todos os pré-tratamentos levaram a uma ligeira redução das correntes anódicas, de acordo com a seguinte ordem: Aço > apenas Ce > apenas La > Cr > Ce + BTESPT ~ apenas BTESPT > La + BTESPT. O pré-tratamento com apenas terras raras reduz ligeiramente a corrente anódica, comparado ao substrato não tratado, mas não são tão eficazes comparados a amostra de referência (Cr). No entanto, os pré-tratamentos em duas etapas tendem a mostrar os mais baixos valores de correntes anódicas. Segundo os autores, os resultados obtidos no presente

trabalho sugerem que os pré-tratamentos à base de sais de terras raras podem atuar como uma mistura de inibidores reduzindo tanto a atividade anódica, quanto a catódica. Essa redução de corrente catódica na presença de sais terras raras é devido a formação de um filme de óxido desses metais em sítios catódicos que cria uma barreira para o fornecimento de oxigênio ou de elétrons para a reação de redução do oxigênio que libera íons OH^- . Estes íons levam à formação de hidróxidos de zinco e óxidos que podem complexar com cloretos presentes na solução favorecendo o aparecimento de corrosão. A presença da camada de silano no revestimento de conversão aumenta estas tendências, especialmente no ramo catódico, onde a corrente diminui em mais de uma ordem de magnitude. Esse comportamento é atribuído ao fato de o silano poder atuar principalmente como uma barreira física sobre as áreas ativas do substrato, não recobertas pelos filmes de óxido de Ce e La.

1.7.2. Caracterização morfológica, química e física

1.7.2.1. Microscopia Eletrônica de Varredura e espectroscopia de energia dispersiva de raio-X (EDS)

O princípio básico de um microscópio eletrônico de varredura (MEV) consiste na utilização de um feixe de elétrons de pequeno diâmetro para explorar a superfície da amostra, ponto a ponto, por linhas sucessivas e transmitir o sinal do detector a uma tela catódica cuja varredura está perfeitamente alinhada com aquela do feixe incidente (CASTRO, 2002; GOLDSTEIN; NEWBURY, 1992).

Na microscopia eletrônica de varredura, os sinais de maior interesse para a formação da imagem são os elétrons secundários e os elétrons retroespalhados. Os elétrons secundários fornecem imagem de topografia da superfície da amostra e são os responsáveis pela obtenção das imagens de alta resolução, já os retroespalhados fornecem imagem característica de variação de composição, uma vez que permitem a individualização de fases através de contraste de tons de cinza em função do número atômico (KESTENBAC; BOTA FILHO, 1994).

O MEV tem seu potencial ainda mais desenvolvido com a adaptação, na câmara da amostra, de detectores de raios-X, permitindo a realização de análise química na amostra em

observação. Através da captação pelos detectores e da análise dos raios-X característicos emitidos pela amostra, resultado da interação dos elétrons primários com a superfície, é possível obter informações qualitativas e semi-quantitativas da composição da amostra na região submicrométrica de incidência do feixe de elétrons. Atualmente, quase todos os MEVs são equipados com detectores de raios-X, sendo que devido à confiabilidade e principalmente devido à facilidade de operação, a grande maioria faz uso do detector de energia dispersiva (EDX) (MALISKA, 2013; NAGATANI et al., 1987).

Ramezanzadeh; Raeisi e Mahdavian (2015) estudaram a superfície morfológica do aço com baixo teor de carbono revestido a partir de várias misturas de diferentes concentrações mássicas (% v/v TEOS(T)/APS(A) – 100/0, 70/30, 50/50, 30/70, 0/100) dos silanos tetraetilortosilicato (TEOS) e 3-aminopropiltrietoxisilano (APS). Os autores observaram a partir da técnica de MEV que a superfície do aço sem tratamento apresentou sulcos e arranhões característicos do processo de preparação da amostra, sendo a morfologia superficial dos substratos visivelmente alterada após o tratamento com as misturas dos silanos TEOS/APS. Eles ainda mostraram que a morfologia da superfície da amostra revestida com T / A: 70/30 diferiu das demais, se apresentando com um filme mais compacto e sem fissuras aparentes. No entanto, uma diminuição adicional da razão TEOS / APS, isto é, T / A: 30/70 e T / A: 0/100, resultou na formação de uma fina camada de silano na superfície do aço. A partir da análise de EDS foram detectados os elementos N, O, Fe, Si e C na superfície do aço tratado pelos revestimentos de silano. Pode-se observar que a quantidade de Fe diminuiu e o teor de O aumentou após a silanização. A detecção de Si e C nas amostras revestidas com silano indicou que um filme fino de silano foi formado na superfície da amostra. À medida que a razão T / A diminuiu, a quantidade de Si, C e N aumentou. Segundo os autores, esses elementos correspondem aos grupos Si-O-Si ou O-Si-O, Si-C e NH₂ nos filmes de silano. Uma maior quantidade de C e Si foi observada na amostra tratada na razão T / A: 70/30. Essas observações confirmam que o filme formado na superfície do aço na solução de silano de T / A: 70/30 é provavelmente mais espesso do que em outras amostras, além de demonstrar que a substituição parcial do TEOS pelo APS resultou em uma melhor formação do filme de silano na superfície do aço.

Wang et al., (2012), estudaram a superfície morfológica do aço galvanizado e do aço revestido a partir da imersão (*dip coating*), por 5s, em solução aquosa da mistura dos silanos γ – aminopropiltrietóxisilano (APS) e γ -glicidoxipropilttrimetóxisilano (GPT), tratado termicamente a 200⁰C por 30 s. A partir da análise de MEV, os autores mostraram que o aço galvanizado apresentou uma área superficial não uniforme com a presença de relevos e

depressões na superfície. Com a formação do filme APS/GPT a superfície se mostrou lisa e suavizada. A análise de EDS mostrou que a composição, em porcentagem atômica (%), do filme de silano formado foi de 75,28% (Zn), 5,88% (O), 1,86% (Si), 15,65% (C) e 1,13% (N). Este resultado indicou que o revestimento fino da mistura dos silanos foi formado na superfície da amostra.

1.7.2.2. Espectroscopia de absorção no infravermelho por transformada de Fourier (FTIR)

Entre todas as técnicas de caracterização de superfície, a espectroscopia de absorção no infravermelho (IR, do inglês *infrared*) é provavelmente a ferramenta mais utilizada para observar estruturas químicas e transformações (ou reações químicas) em revestimentos / filmes, pois os picos de absorção de IR são característicos das ligações químicas (VAN OOIJ et al., 2005).

O espectro IR é usualmente subdividido em três regiões, denominadas IR-próximo (12800 a 4000 cm^{-1}), IR-médio (4000 cm^{-1} a 200 cm^{-1}) e IR-distante (200 a 10 cm^{-1}). A região mais amplamente usada é a do IR-médio, com comprimentos de onda compreendidos entre 400 a 4000 cm^{-1} (SILVERSTEIN et al., 2002). As espectrometrias de absorção e de reflexão no IR-médio são as ferramentas mais importantes para a determinação de estruturas de espécies orgânicas e bioquímicas, sendo empregadas tanto para análise qualitativa como quantitativa.

A técnica de IR fornece evidências da presença de vários grupos funcionais na estrutura orgânica, devido à interação das moléculas ou átomos com a radiação eletromagnética, em um processo de vibração molecular.

Akbarzadeh, Naderi e Mahdavian (2019) avaliaram a estrutura química, através da técnica FTIR, dos revestimentos formados pelas misturas dos silanos (γ -GPS + TEOS + MTES) com adição de nanotubos de carbono (CNTs) em diferentes níveis de oxidação (8h (C1), 12h (C2) e 24h (C3)). A partir dos espectros FTIR foi possível observar bandas de absorção em 3433 e 1629 cm^{-1} relacionadas ao alongamento e vibração do grupo OH da molécula de água, do silano hidrolisado não reagido ou a hidroxila dos CNTs. A banda característica do grupo silanol (Si-OH) foi observada a 900 cm^{-1} . As bandas de absorção em 2934 e 2883 cm^{-1} podem ser atribuídas às vibrações de alongamento da banda C-H. A banda a 1277 cm^{-1} foi atribuída ao Si-C dos compostos de silano. A interação entre os grupos

carboxílicos dos CNTs e a rede de silano foi evidenciada por vibração assimétrica e vibração de flexão do pico de Si-O-C em 1098 e 696 cm^{-1} , respectivamente. A vibração assimétrica e a vibração de flexão (Si-O-Si) foram identificadas nas bandas 1050 e 465 cm^{-1} , que foram aprimoradas pelo aumento da taxa de oxidação dos CNTs. A razão de banda O-H / Si-O-Si das amostras foi seguida como 2,45, 1,89, 1,59 e 0,77 para Sil, SiC1, SiC2 e SiC3, respectivamente. O decréscimo na razão de intensidade O-H / Si-O-Si indicou elevação na extensão da condensação do revestimento de silano pelo aumento do tempo de oxidação dos CNTs. Esse comportamento corroborou com os resultados de EIE que mostram as melhores propriedades anticorrosiva da amostra de silano com a adição dos CNTs no maior tempo de oxidação (C3). Além do preenchimento dos microporos, os autores ainda revelam que os CNTs oxidados podem melhorar os aglomerados de Si-O-Si e melhorar as propriedades de barreira do revestimento de silano.

Alibakhshi et al., (2018) utilizaram a técnica de FTIR para análise da estrutura química e da influência do tempo de hidrólise na extensão da cura dos filmes formados pela mistura dos silanos tetraetilortosilicato e trimetoximetilsilano (TEOS/TMOMS: 50/50 % m/m) hidrolisada em dois tempos diferentes, 24h e 48h, sobre aço carbono. Após a hidrólise dos precursores de silano, as amostras de aço carbono foram imersas no banho de silano por 1 min. Os revestimentos foram deixados por 10 minutos a 25 ° C para secagem ao ar e, em seguida, todas as amostras foram curadas a 90 ° C por 3 h. A partir da análise dos espectros FTIR, os autores observaram a presença da vibração do modo flexão Si-O em torno de 650-800 cm^{-1} . Os resultados também mostraram uma banda de absorção a 1645 cm^{-1} , relacionada à presença de água adsorvida. Uma banda de absorção observada em 2920 cm^{-1} foi atribuída às ligações C-H do CH_2 . A presença de uma banda de alta intensidade (1100 cm^{-1}) foi conferida à vibração de estiramento Si-O-Si, que pode estar relacionada à densidade de reticulação dos revestimentos de silano. Essa banda foi semelhante para os dois tempos de hidrólise (24 e 48h), indicando que as cadeias Si-O-Si foram formadas de modo semelhante em ambos os filmes. Uma banda de absorção na forma de um ombro, observada em 900-920 cm^{-1} , foi conferida aos grupos silanol. Adicionalmente, uma ampla banda de absorção atribuída ao modo de estiramento da ligação O-H da água adsorvida e grupo silanol não reagido apareceu na faixa de 3300-3500 cm^{-1} para os dois espectros (24h e 48h), indicando que os filmes não foram completamente curados. No entanto, essa banda foi mais intensa no maior tempo de hidrólise (48 h). Contudo, a intensidade desta banda não pode comprovar a extensão dos grupos silanol não reagidos, mas pode mostrar evidências de hidrofilicidade desse revestimento.

Ansari, Naderi e Dehghanian (2015) utilizaram a técnica de FTIR para análise da estrutura química dos revestimentos híbridos de silanos (γ -GPS+ TEOS+MTES) contendo nanopartículas de montmorilonita de sódio, sobre aço inoxidável 304L. As amostras de aço inoxidável 304L foram imersas na solução híbrida de silano por 10 s, sendo posteriormente tratadas termicamente a 100 °C (T1) e 150 °C (C1) por 30 minutos. Os espectros FTIR ajudaram a corroborar os ensaios eletroquímicos realizados previamente pelos autores, mostrando que a amostra C1, tratada a 150 °C, apresentou a banda ($\sim 1050\text{ cm}^{-1}$), característica das ligações Si-O-Si, mais intensa do que a amostra T1 (100°C), o que indica a formação de um filme mais denso e melhor reticulado a 150°C. Essa característica explicaria porque o filme curado a 150°C apresentou uma melhor propriedade de barreira, quando comparado aos demais revestimentos.

1.7.2.3. Espectroscopia fotoeletrônica de raios X (XPS) e Espectroscopia de elétrons Auger (AES)

As técnicas espectroscópicas de superfície são bastante utilizadas nos estudos de novos materiais e constituem-se como das mais poderosas ferramentas não só apenas para identificação da maioria dos elementos da tabela periódica (exceção dos elementos H e He), mas também de variados compostos químicos. Os métodos espectroscópicos podem fornecer informações, tanto qualitativas como quantitativas, sobre a composição química da estrutura das camadas superficiais de um sólido (DAMIANI; TATSCH; NELI, 2000).

Dentre as principais técnicas espectroscópicas de superfície, destacam-se a espectroscopia fotoeletrônica de raios X (em inglês, XPS - X ray photoelectron spectroscopy) e a espectroscopia de elétrons Auger (em inglês, AES – Auger electron spectroscopy). A XPS baseia-se na irradiação da superfície da amostra com radiação de raios X monocromática e a AES envolve a excitação por um feixe de elétrons, mas os raios X também podem ser usados nesta técnica (DAMIANI; TATSCH; NELI, 2000; DAMIANI, TATSCH e PEREIRA, 2000). Os feixes de radiação de entrada e saída dessas técnicas podem ser vistos na Tabela 3.

Tabela 3 – Feixes de entrada e saída das técnicas XPS e AES.

Técnica Espectroscópica	Feixe de Entrada	Feixe de Saída
XPS	Fótons	Elétrons
AES	Elétrons	Elétrons

Fonte: O autor, 2021.

Os instrumentos de AES e XPS são bastante semelhantes, contudo, no primeiro a fonte consiste em um canhão de elétrons ao invés de um tubo de raios X. Dessa forma, torna-se possível realizar as medidas de ambas as técnicas no mesmo equipamento. Na técnica de XPS, com o uso de uma fonte de $MgK\alpha$ (1253,6 eV) ou $AlK\alpha$ (1486,3 eV), todos os elementos, exceto hidrogênio e hélio, emitem elétrons internos com energias de ligação características. Os espectros de XPS engloba uma faixa de energia cinética de 250 a 1500 eV, o que corresponde a energias de ligação de 0 a 1250 eV. Cada elemento fornecerá um conjunto de picos em uma energia particular indicando a presença do elemento químico na amostra em estudo. A intensidade dos picos está relacionada com a concentração do elemento em questão na amostra ou à presença deste elemento na superfície. Frequentemente, picos resultantes de elétrons Auger também são encontrados em espectros de XPS (MENDES, 2011). A partir da AES é possível determinar os perfis de profundidade das superfícies, as quais fornecem dados sobre a composição elementar, a partir do desgaste da mesma (perfuração) por um feixe de íons argônios (DAMIANI; TASTCH; NELI, 2000).

Gladkikh e colaboradores (2019) estudaram o mecanismo de adsorção dos filmes finos formados pela combinação de diferentes silanos (Viniltrimetóxisilano (VS) e Aminoetilaminopropiltrimetóxisilano-diaminosilano (DAS)) com o inibidor orgânico 1,2,3-benzotriazol (BTA) para o aço com baixo teor de carbono a partir das técnicas de espectroscopia fotoeletrônica de raios X (XPS) e perfis de profundidade. Os revestimentos foram produzidos a partir da imersão do aço em solução contendo 5 mM/L de silanos e/ou BTA em álcool isopropílico (solução alcoólica) por 30 min, posteriormente as amostras colocadas em uma centrífuga (1000 rpm) por 10 s para eliminar a irregularidade da camada modificadora. Os filmes formados foram então secos em estufa a 100 ° C por 40 min. A partir das análises de XPS, foi verificado que camadas protetoras finas de um complexo de ferro-BTA (Fe_nBTA_m) com 0,7 a 1,5 nm de espessura foram formadas na superfície do aço sobre uma camada relativamente "espessa" (4–6 nm) de FeOOH. A interação química das moléculas de BTA com o ferro tornou-se possível devido à formação de uma ligação doadora-

receptora do par de elétrons não compartilhado do átomo de nitrogênio no anel azol e do orbital d vazio do Fe^{2+} . Uma forte interação é fornecida por ligações químicas dos átomos de N do BTA e os grupos silanóis com os átomos de ferro na superfície, formando os dímeros $\text{Fe}^{2+}[\text{BTA}^-]_2$, R-Si-O-Fe ou outros compostos complexos de ferro. O crescimento do filme ocorre como resultado da hidrólise e policondensação dos organossilanos. Aparentemente, a principal razão para inibição da dissolução do ferro, mostrada nos ensaios eletroquímicos, envolve uma diminuição na adsorção de ânions corrosivos de cloreto na superfície metálica devido à presença de uma densa camada de siloxano-azol semelhante a um cristal, fortemente ligada ao metal. A adsorção conjunta de BTA e os organossilanos foi verificada a partir dos perfis de profundidade da camada formada que mostraram a distribuição dos elementos químicos. A distribuição dos átomos de nitrogênio e silício pertencentes às moléculas BTA e VS ao longo da profundidade da camada não apresentou uniformidade. A parte externa da camada superficial contém mais átomos de silício e oxigênio, enquanto a camada mais próxima da interface contém mais átomos de nitrogênio. Uma fração dos íons de ferro foi identificada na superfície das amostras na forma de filmes de óxido/hidróxido ou cátions de ferro envolvidos na formação de estruturas complexas do tipo polímero Fe_nBTA_m . As camadas formadas pela formulação BTA + DAS apresentaram estruturas semelhantes aos revestimentos BTA + VS.

Owczarek e Adamczyk (2016) produziram revestimentos híbridos de silanos, em aço inoxidável, pelo método *dip-coating* a partir de um sistema composto do polímero condutor poliiodanina (pRh) 0,025 mol/L e o silano isobutiltrietóxisilano (IBTES) 2,0 mol/L. Os autores verificaram a partir das curvas de polarização que o revestimento pRh/IBTES apresentou melhores propriedades anticorrosivas em comparação com revestimentos de pRh e IBTES isolados, em meio de NaCl 0,5 mol/L. Através da análise de XPS e AES foi revelado que o revestimento pRh/IBTES mostrou-se mais resistente ao bombardeamento de íons Ar, sendo substancialmente mais espesso do que o revestimento IBTES. A composição elementar destes dois revestimentos é quase a mesma. Contudo, não foram revelados picos característicos para S e N, que podem ser derivados da poliiodanina. Isso significa que o revestimento pRh/IBTES foi dominado pelo silano.

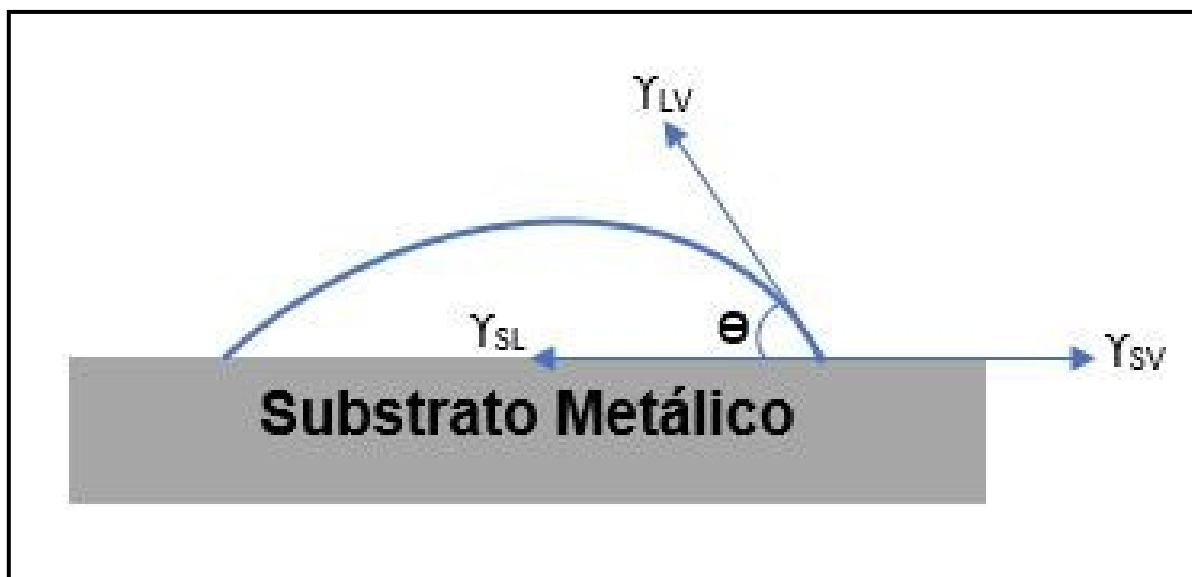
Lei et al., (2012), caracterizaram por XPS a superfície do aço galvanizado revestido com a mistura dos silanos γ -aminopropiltrietóxisilano (APS) e γ -glicidoxipropiltrimetóxisilano (GPT). Os autores identificaram a partir dos espectros os picos característicos dos elementos C, Si, O, N e Zn, indicando a presença do filme APS/GPT na superfície do substrato. O sinal do C1s foi ajustado em uma curva com três picos diferentes. O

pico com maior intensidade nas energias de ligação de 284,80 eV foi atribuído as ligações C-C ou C-H. O pico de intensidade média localizado na energia de ligação de 283,65 eV foi relacionado ao silício na ligação C-Si e o pico de menor intensidade localizado na energia de ligação de 285,66 eV pode ser referente as ligações C-O e C-N. O espectro na faixa de energia do Si 2p mostrou um pico de maior intensidade a 102,4 eV, que correspondeu ao grupo Si-O-Si ou O-Si-O, característico das reações de condensação do silano. Há também um pico a 102,8 eV corresponde à ligação Si-C e ainda um pico a 100,7 eV associado a estrutura Si-O-Zn, que indica a formação da ligação química na interface silano/substrato. O sinal referente ao O1s foi ajustado em uma curva com três picos diferentes. As energias de ligação de 531,2 eV estavam próximas a ligação Zn-O, o pico de 531,7 eV correspondeu ao Si-O e o de 533,0 eV foi atribuído à ligação C-O. Identificaram-se ainda dois picos com diferentes energias de ligação para o N1s de 399,6 eV e 400,9 eV, o que sugere a existência de dois tipos de estruturas moleculares de nitrogênio que podem corresponder as ligações C-NH₂ e C-N(H)C, respectivamente. A ligação C-NH₂ pode existir na estrutura molecular do APS, enquanto as ligações C-N(H)C podem ter sido formadas a partir da reação química entre os silanos APS e GPT. Finalmente, no espectro XPS foram encontrados dois picos referentes ao Zn2p (Zn2p 3/2 e Zn2p 1/2) com energias de ligação iguais a 1021,9 e 1044,6 eV, respectivamente, que podem ser associados ao ZnO ou Zn (OH)₂. Presentes na superfície do substrato submetido ao tratamento alcalino.

1.7.2.4. Ângulo de contato

A medida do ângulo de contato é uma técnica utilizada para caracterizar o grau de molhabilidade de uma superfície sólida, que pode ser classificada como hidrofóbica ou hidrofílica, quando o líquido utilizado para o gotejamento é a água (VAN OOIJ; CHILD,1998). O ângulo de contato (θ) é definido como o ângulo formado entre a superfície do substrato e a tangente à gota de líquido sobre a superfície na linha de contato entre o líquido, o sólido e a vizinhança da fase (vapor ou ar) medidas através do líquido (MYERS,1992). A Figura 10 mostra um modelo esquemático do ângulo de contato de um líquido sobre um substrato sólido.

Figura 10 - Modelo esquemático do ângulo de contato formado por uma gota de água sobre um sólido.



Fonte: Adaptado de HANSEN 2005.

Por definição tem-se que: quando $\theta > 90^\circ$, não há o molhamento do sólido pelo líquido, ou seja, não ocorre o espalhamento do líquido; quando $\theta < 90^\circ$, há o molhamento e o líquido se espalha espontaneamente; quando $\theta \approx 0^\circ$, o líquido se espalha indefinidamente sobre o sólido, ou seja, o molhamento é total (RAHAMAN, 1995).

Essa técnica é bastante utilizada na literatura para avaliar a hidrofobicidade de diferentes revestimentos à base de silanos (ANSARI; NADERI; DEHGHANIAN, 2015; ASADI; NADERI; SAREMI, 2014; FAN et al., 2011; PARHIZKAR; RAMEZANZADEH; SHAHRABI, 2018; RAMEZANI; VAEZI; KAZEMZADEH, 2014; RAMEZANZADEH; VAKILI; AMINI, 2015).

Parhizkar, Ramezanzadeh e Shahrabi (2018) avaliaram as propriedades hidrofóbicas de revestimentos produzidos a partir da mistura dos silanos metiltrietóxisilano (MTES) e tetraetilortosilicato (TEOS) que agiram como uma matriz compósita para adição de nanopartículas de óxido de grafeno (GO) funcionalizadas covalentemente com 3-(trietetoxissilil)propilisocianato (IGO) e 3-aminopropiltrietoxisilano (AGO). O aço pré-tratado alcalinamente foi imerso na solução de silano na ausência e presença de GO, AGO e IGO por 60s, sendo posteriormente seco por 30 min a temperatura ambiente e levado a estufa por 2h a 85°C . Os autores observaram que após o tratamento da superfície aço com a mistura de silanos (MTES+TEOS), o valor do ângulo de contato diminuiu de 82° a 61° (aumento da molhabilidade), quando comparado ao aço. Esse comportamento foi atribuído a presença dos grupos silanol (SiOH) não reticulados na estrutura do revestimento. Esses grupos diminuem o ângulo de contato através da criação de ligações de hidrogênio com as moléculas de água.

Comparando, as medidas do ângulo de contato com a água nos revestimentos Silanos/GO, Silanos/AGO e Silanos/IGO, os valores foram ainda menores e igual a 58° nos três sistemas. Nesses casos, a hidrofilicidade foi mais acentuada, devido aos grupos hidroxila presentes na superfície das nanopartículas de GO somadas a reticulação incompleta do grupo SiOH dos silanos. Portanto, os autores inferiram que o tratamento da superfície do aço pelos revestimentos de silano combinados com óxido de grafeno proporcionou à diminuição do ângulo de contato da água em todos os diferentes sistemas.

Ansari, Naderi e Dehghanian (2015) avaliaram a natureza hidrofílica dos revestimentos híbridos de silanos (y-GPS+ TEOS+MTES) contendo nanopartículas de montmorilonita de sódio, em aço inoxidável 304L, produzidos em diferentes condições de cura: T1 = 30 min, 100°C ; T2 = 30 min, 200°C ; T3 = 5 min, 150°C ; T4 = 60 min, 150°C e C1 = 30 min, 150°C , usando medidas de ângulo de contato com a água. Os valores dos ângulos de contato para cada amostra foram: T1 ($\theta = 64,30$); T2 ($\theta = 71,19$); T3 ($\theta = 62,30$); T4 ($\theta = 72,65$) e C1 ($\theta = 72,75$). Os autores inferiram que à medida que o tempo e/ou a temperatura de cura aumentavam, a hidrofilicidade dos revestimentos de silano diminuía, provavelmente devido à aceleração das reações de condensação entre os grupos SiOH e MeOH ou entre os próprios grupos SiOH, formando uma cadeia densa de siloxanos (SiOSi) hidrofóbicos. De acordo com os resultados obtidos nas medições eletroquímicas (EIE), esse comportamento pode fornecer uma barreira aprimorada à água, que é um fator chave para a proteção contra a corrosão.

1.8. Pintura Industrial

A aplicação de pintura é uma das técnicas de proteção anticorrosiva mais empregada pelas indústrias, em geral, sejam elas automotiva, naval, de autopeças, aeronáutica, de eletrodomésticos entre outras (NUNES; LOBO, 2014; SHARMA; EDDY, 2011).

Industrialmente quando se aplica a pintura com o objetivo de aumentar a proteção anticorrosiva de estruturas metálicas e de equipamentos, utiliza-se a aplicação de um esquema de pintura, que é caracterizado, geralmente, pelo uso de três tipos de tintas: tinta de fundo (primer), tinta intermediária e tinta de acabamento (GENTIL, 2011).

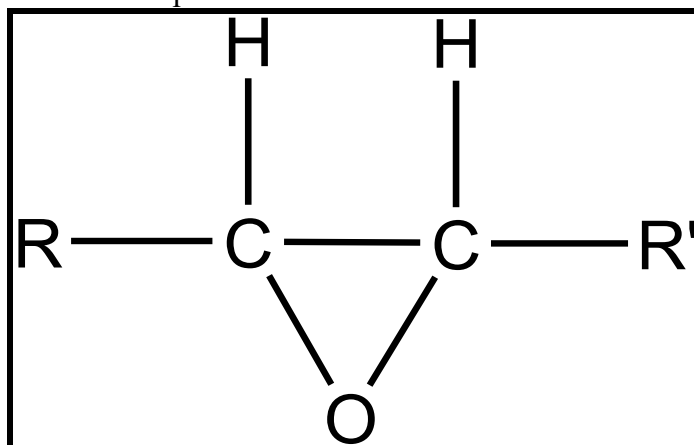
- Tintas de fundo ou primer: estão diretamente ligadas ao substrato e geralmente apresentam em sua composição pigmentos anticorrosivos que fornecem proteção química ou eletroquímica.
- Tintas intermediárias: são utilizadas com o objetivo de aumentar a espessura do revestimento, melhorando as características de proteção por barreira do sistema.
- Tintas de acabamento: Conferem resistência química ao revestimento, uma vez que são utilizadas em contato direto com o meio corrosivo, além de fornecerem a cor final dos revestimentos pintados.

As tintas industriais são formulações químicas que podem existir na forma líquida ou pó, formando uma película de pequena espessura (120 a 500 μm) após aplicação e secagem. Esses revestimentos orgânicos possuem como constituintes fundamentais: resina (ou ligante), solventes (orgânicos ou água), pigmentos (Funcionais ou não funcionais) e aditivos (GENTIL, 2011; NUNES; LOBO, 2014).

A resina ou ligante é o principal componente da matriz polimérica, sendo responsável diretamente pela continuidade e formação da película de tinta, bem como pela adesão da película ao substrato metálico. As principais propriedades físico-químicas (aderência, brilho, resistência química e a luz solar – UV A e UV B, respectivamente) do revestimento orgânico são dependentes do tipo de ligante utilizado na formulação do mesmo. As principais resinas utilizadas na formulação das tintas industriais são: poliuretana, alquídica, fenólicas, acrílica, vinílicas, poliéster, epóxi entre outras (GENTIL, 2011; NUNES; LOBO, 2014).

Dentre os ligantes citados, a resina epóxi é uma das mais importantes que se encontra no mercado das tintas quando se deseja uma efetiva proteção anticorrosiva. Essa importância é devida as suas boas propriedades de aderência e de resistência química, como também pelo fato de apresentarem alta resistência a abrasão e ao impacto (BERA et al., 2016). Por essas características as tintas epoxídicas podem ser utilizadas como tintas de fundo, intermediária e de acabamento quando se deseja obter uma alta resistência a corrosão em meios agressivos. No entanto, vale ressaltar que as tintas epoxídicas apresentam fraca resistência aos raios ultravioleta quando expostas ao intemperismo natural e como consequência sofrem empolamento (degradação superficial da resina – pó esbranquiçado), perdem cor e brilho muito rapidamente. As resinas epóxi formam películas a partir de reações químicas de polimerização por condensação a temperatura ambiente e possuem o característico grupamento epoxídico (Figura 11).

Figura 11 – Fórmula geral do grupamento epoxídico.



Fonte: O autor, 2021.

Esses ligantes, como a maioria das tintas fabricadas com resinas que possuem esse mecanismo de polimerização, são fornecidos em dois ou mais componentes. Nos sistemas de dois componentes a reticulação polimérica ocorre devido a reações entre a resina epóxi e um agente de cura (que também é uma resina) que são misturados pouco antes da aplicação. Os agentes de cura mais empregados nesse tipo de reação são as poliaminas e poliamidas. Sendo que as tintas curadas com poliaminas apresentam melhor resistência a substâncias químicas, tais como bases, ácidos e solventes, enquanto as curadas com poliamidas são mais resistentes a água e a ambientes úmidos (GENTIL, 2011).

Um outro tipo de tinta epoxídica de dois ou mais componentes, bastante utilizada no setor industrial, consiste naquela à base de epóxi/alcatrão de hulha (*coal-tar* epóxi) que constituem uma excelente combinação entre as propriedades mecânicas e químicas da resina epóxi com a elevada resistência à umidade e a agentes químicos do alcatrão (GENTIL, 2011). As tintas à base epóxi apesar de suas excelentes propriedades anticorrosivas apresentam rigidez após o tratamento de cura que associado à sua baixa resistência aos raios ultravioleta pode levar ao surgimento de fissuras no revestimento orgânico. Já o alcatrão de hulha é extremamente elástico e termosensível, sendo facilmente moldável (baixa probabilidade de aparecimento de trincas) quando exposto a variações de temperatura, o que contribui para um melhor desempenho das resinas à base epóxi. Contudo, as tintas à base de alcatrão de hulha apresentam uma elevada concentração de metais pesados e aromáticos, trazendo malefícios ao meio ambiente e a saúde humana (NUNES; LOBO, 2014). Dessa forma, o mercado das tintas tem fornecido revestimentos orgânicos denominados *tar free* epóxi (apresentam características físico-química semelhantes ao alcatrão, mas sem a presença do mesmo) que

têm sido empregados em pinturas industriais (setor elétrico, de petróleo entre outros), em substituição as tintas *coal-tar* epóxi (epóxi/alcatrão de hulha).

Os solventes são reagentes empregados no auxílio da fabricação das tintas, na solubilização da resina, bem como no controle de viscosidade. Os principais solventes utilizados na indústria são compostos por hidrocarbonetos alifáticos e aromáticos, ésteres, alcoóis, cetonas e glicóis. Embora no mercado brasileiro e em grande parte do mundo as formulações das tintas utilizem solventes orgânicos, existem vários estudos para formulação de revestimentos orgânicos a base água, uma vez que aqueles geram graves problemas ambientais e de saúde humana (GENTIL, 2011).

Os pigmentos, que podem ser orgânicos ou inorgânicos, são responsáveis pela obtenção das propriedades de proteção anticorrosiva, seja por barreira ou por mecanismo de inibição (cromato de zinco, molibdatos de zinco, fosfato de zinco, fosfosilicato de estrôncio, sílicas e esferas cerâmicas), conferência de cor (corantes ou anilinas, óxido de titânio, óxidos de ferro, negro de carbono, entre outros), opacidade, impermeabilidade e melhoria das características físicas das películas. São, em geral, partículas sólidas insolúveis no solvente (NUNES; LOBO, 2014).

Os Aditivos são compostos que quando adicionados em baixas concentrações nas formulações das tintas, conferem-as algumas características que sem eles seriam inexistentes. Os aditivos mais comuns empregados são: secantes (reduz o tempo de cura), antissedimentantes (impedem a formação de sedimento durante o período de estocagem da tinta), antinata ou anti-pele (evita a formação de película que cobre a superfície da tinta), plastificantes (confere flexibilidade adequada às películas), nivelantes (melhora as características de nivelamento ou espalhamento), antiespumantes (evitam a formação de espumas na fabricação e aplicação das tintas), agentes tixotrópicos (evita o escoamento em superfícies verticais) e antifungos (previni a deterioração por fungos ou bactérias das tintas dentro da embalagem ou da película aplicada) (GENTIL, 2011; NUNES; LOBO, 2014).

1.8.1. Filmes finos de Silanos associados a Pinturas

A compatibilidade entre revestimentos orgânicos (Tintas) e um substrato metálico é crucial para a estabilidade e a resistência que estes revestimentos apresentam, a fim de proteger o metal frente aos agentes corrosivos. Assim, revestimentos de conversão química e filmes finos de silanos são comumente aplicados em muitas superfícies metálicas, como aço

carbono, aço galvanizado, alumínio e ligas de alumínio, visando melhorar a adesão entre o substrato metálico e um revestimento orgânico final, assim como suas propriedades de proteção anticorrosiva e/ou aparência (SHARMA; EDDY; 2011; TIWARI et al., 2011).

Durante muitas décadas, revestimentos de conversão obtidos através de fosfatização e cromatização foram empregados antes da pintura, para melhorar a adesão de revestimentos orgânicos a substratos metálicos (ARAMAKI, 2001; CHOU; CHANDRASEKARAN; CAO, 2003; OGLE; WOLPERS, 2003; OWCZAREK et al., 2016). Contudo, os problemas relacionados aos processos de fosfatização (metais pesados presentes no banho e elevada geração, tanto de resíduos sólidos, quanto de efluentes líquidos) e cromatização (soluções de Cr (VI) são altamente tóxicas e carcinogênicas) (DEFLORIAN; ROSSI; FEDRIZZI, 2006), fizeram surgir diversos estudos para desenvolver revestimentos alternativos, ambientalmente não agressivos e que pudessem substituir esses processos convencionais como tratamentos realizados antes da aplicação dos revestimentos orgânicos. Entre as alternativas propostas, os fimes finos de silanos estão entre os mais estudados, por apresentarem baixa toxicidade, (ASADI et. al., 2014; FERREIRA et al., 2004; OWCZAREK et al., 2016; VAN OOIJ et al., 2005; ZHELUDKEVICH et al., 2006), fácil aplicação e promoção de adesão entre superfícies metálicas e revestimentos orgânicos, contribuindo para uma boa proteção contra corrosão do substrato (BERA et al., 2016; CHICO et al., 2012; RAMEZANZADEH; RAEISI; MAHDAVIAN, 2015; SHARMA; EDDY, 2011; ZHELUDKEVICH et al., 2006). Dentro desse contexto Soleymanibrojeni et al. (2019), Parhizkar, Ramezanzadeh e Shahrabi (2018) e Chico et al. (2012) estudaram diferentes sistemas silanos/tinta e inibidor/tinta que serão descritos a seguir.

Soleymanibrojeni et al., (2019) estudaram o efeito do inibidor 3-amino-1,2,4-triazol-5-tiol (ATAT) no desenvolvimento de revestimentos orgânicos (resina epóxi/poliamida) com alta propriedade de barreira com proteção ativa contra corrosão, a fim de melhorar a proteção anticorrosiva das ligas de alumínio AA2024-T3 ($50 \times 50 \text{ mm}^2$), em meio de NaCl $0,05 \text{ mol L}^{-1}$. Para isso, o inibidor ATAT em baixa concentração ($0,001 \text{ mol L}^{-1}$) foi utilizado em *microcontainers* inteligentes ((Sílica Mesoporosa (SM) impregnada com ATAT) que respondem à mudança de pH causada pela reação de corrosão, que causam um gradiente de pH local, pela formação de íons hidrônio e hidróxido na interface revestimento-substrato, ativando a liberação do inibidor do reservatório. Assim, amostras revestidas com revestimento epóxi não tratado (EPN), com revestimento epóxi carregado apenas com partícula de sílica a 0,5% m/m (epóxi-SM), com revestimento epóxi carregado com *microcontainers* a 0,5% m/m (epóxi-micro) e com revestimento epóxi carregado com a adição direta na formulação do

revestimento de ATAT 0,25% m/m (epóxi-ATAT), foram caracterizados eletroquimicamente (Espectroscopia de Impedância Eletroquímica e medidas de E_{OCP} versus o tempo) e quimicamente a fim de entender as propriedades anticorrosivas dos sistemas em estudo. Todos os revestimentos epóxi foram curados por 7 dias em temperatura ambiente e apresentaram uma espessura de aproximadamente 60 μm . De acordo com os dados extraídos da EIE realizada ao longo do tempo (1 dia, 20 dias e 49 dias) em solução de NaCl 0,1 mol L⁻¹, foi observado a partir dos diagramas de fase que as amostras EPN, epóxi-SM e epóxi-ATAT mostraram inicialmente duas constantes de tempo, mudando seus comportamentos para três constantes de tempo com o passar do tempo de ensaio, devido as reações de transferência de carga na interface revestimento-substrato. A diferença entre elas foi na velocidade de transição para três constantes de tempo, onde ocorreu muito rapidamente na amostra epóxi-ATAT. A amostra epóxi-micro exibiu um comportamento com duas constantes de tempo ao longo do experimento, o que é indicativo de proteção da camada de óxido e falta de reações significativas de transferência de carga durante todo o tempo do experimento. Através da utilização de modelos de circuitos elétricos equivalentes foi verificado que as amostras EPN, epóxi-SM e epóxi-micro apresentaram valores de capacitância relativamente comparáveis, enquanto a amostra epóxi-ATAT apresentou os valores mais baixos. Levando em consideração os valores de R_{tc} , o revestimento EPN apresentou altos valores de resistência devido à sua excelente propriedade de barreira. As amostras epóxi-SM e epóxi-micro apresentaram menores resistências do que a amostra EPN, contudo com valores bem próximos do revestimento epóxi não tratado. A amostra epóxi-ATAT teve seus valores de resistência do revestimento significativamente reduzidos, em comparação com todas as amostras. Os autores relatam que a diferença significativa entre a capacitância e a R_{tc} do revestimento epóxi-ATAT pode ser devido à reação do ATAT com a matriz epóxi durante a reticulação do revestimento, que faz com que o mesmo perca seus efeitos inibitórios. Os autores ainda observaram que com o passar do tempo, os valores de resistência da camada de óxido de todas as amostras não mudaram significativamente. Contudo as amostras EPN e epóxi-micro apresentaram altos valores de R_{tc} da camada de óxido e devido à capacidade anticorrosiva dos *microcontainers*, a amostra epóxi-micro apresentou valores mais elevados ao longo do tempo e de aproximadamente uma ordem de magnitude maior que a sua resistência do revestimento. Os resultados de EIE mostraram que o revestimento epóxi-ATAT apresentou propriedades de barreira e anticorrosão mais baixas em comparação com o epóxi-micro. Dessa forma, os autores também utilizaram a técnica de Eletrodo Vibratório de Varredura (SVET) desses revestimentos que foram previamente danificados (dois furos

artificiais na superfície das amostras) para determinar suas capacidades anticorrosivas, independentemente de suas características de barreira, uma vez que ambas as amostras são igualmente prejudicadas e o substrato é exposto ao eletrólito. Através das análises dos mapas de dados e das fotografias das amostras epóxi-ATAT e epóxi-micro após 10 dias de exposição no meio salino, foi verificado que ao término do ensaio as amostras estavam danificadas e mostraram densidades de corrente maiores nos locais dos furos artificiais. Contudo, a amostra epóxi-micro apresentou menores danos e avanço de corrosão do revestimento, não apresentando sinais de corrosão nem por baixo do filme. Os mapas de dados dessa amostra também mostraram valores de densidade de corrente mais baixos do que os da amostra epóxi-ATAT, indicando a inibição da corrosão pela liberação do ATAT, contido no *microcontainer*. Assim, os autores concluíram que a adição direta de ATAT ao revestimento não forneceu inibição de corrosão, já a proteção contra corrosão ativa fornecida pelos *microcontainers* com ATAT protegeu com êxito os substratos de alumínio com revestimentos sem defeitos ou danificados.

Parhizkar, Ramezanzadeh e Shahrabi (2018) produziram revestimentos em substrato de aço, a partir da mistura dos silanos metiltrietóxisilano (MTES) e tetraetilortosilicato (TEOS) em razão volumétrica 1:1 (50% v/v silano + 35% v/v H₂O + 15% v/v etanol). Para acelerar as reações de hidrólise, o pH da mistura foi ajustado para 3.0, utilizando ácido acético concentrado, em seguida a solução foi agitada por 24h, à temperatura ambiente. Posteriormente, essa solução foi empregada como uma matriz compósita para adição de nanopartículas de óxido de grafeno (GO) funcionalizadas covalentemente com os silanos 3-(trietoxissilil)propilisocianato (IGO) e 3-aminopropiltrietoxissilano (AGO), em concentração 0,2 g/L. Então, o aço pré-tratado alcalinamente foi imerso na solução de silano na ausência e presença de GO, AGO e IGO por 60s, sendo posteriormente seco por 30 min a temperatura ambiente e colocado em estufa por 2h a 85°C. Em seguida o revestimento epóxi/poliamida com uma espessura de aproximadamente 120 µm foi aplicado por *spraying* no aço não tratado e tratado nos diferentes sistemas silano/óxido de Grafeno. Ao final da pintura, as diferentes amostras foram mantidas à temperatura ambiente por 24h e depois tratadas termicamente em forno a 120°C por 1h para garantir a cura completa. A espessura dos revestimentos secos medida foi de 50 ± 5 µm para cada amostra. Assim, os autores estudaram o efeito do pré-tratamento dos revestimentos silano/óxido de grafeno sobre os valores de aderência do revestimento epóxi pelo método de resistência à tração (Equipamento POSITEST automático - Norma ASTM D 4541), bem como as propriedades de proteção contra a corrosão desses sistemas a partir dos ensaios de névoa salina (Salt Spray Test -Norma ASTM B117) e EIE ao

longo do tempo. Os resultados dos ensaios de resistência à tração forneceram valores de tensão de ruptura iguais a: 4,55 Mpa (Silano/ Epóxi); 4,85 Mpa (Silano-GO/Epóxi), 6,35 Mpa (Silano-IGO/Epóxi) e 6,72 Mpa (Silano-AGO/Epóxi). Os valores numéricos mostram que a modificação da superfície das amostras de aço pelos revestimentos silano-IGO e silano-AGO em comparação com o revestimento de silano, resultou em uma melhora significativa da ligação de adesão interfacial entre o revestimento epóxi e o substrato de aço. No entanto, o tratamento com adição de nanopartículas GO ao revestimento de silano não alterou significativamente a força de adesão quando comparado ao silano puro. Segundo os autores, o melhor desempenho dos sistemas silano-IGO e silano-AGO, pode ser atribuído aos grupos funcionais $-NH_2$ e $-N = C = O$ nas nanopartículas AGO e IGO, respectivamente, que podem criar uma forte ligação covalente com o revestimento epóxi. Ainda, a partir do método de resistência à tração também foi possível avaliar a natureza da “falha de aderência”. Os resultados mostraram que o desprendimento do revestimento epóxi do substrato de aço nas amostras silano/epóxi e silano-GO/epóxi apresentou falha do tipo adesiva (delaminação a partir da interface revestimento silano/aço), indicando uma baixa adesão do revestimento de silano ao substrato metálico. No entanto, após o tratamento superficial do aço pelos revestimentos silano-AGO e Silano-IGO, foi observado falha do tipo coesiva (delaminação a partir da interface epóxi /silano) em ambas amostras. Por outro lado, a adesão do revestimento SC-AGO e SC-IGO ao substrato é maior que a adesão entre os revestimentos epóxi / silano. No entanto, a maior força de adesão relacionada à amostra silano-AGO / epóxi é provavelmente devido à maior compatibilidade das nanopartículas AGO com os revestimentos de silano. A aparência visual das amostras de aço/epóxi (Branco), silano/epóxi, silano-GO/epóxi, silano-AGO/epóxi e silano-IGO/epóxi foi verificada após 200 e 400 h de exposição em câmara de névoa salina. Os resultados mostram claramente a formação de bolhas e o acúmulo de produtos de corrosão ao redor da incisão na amostra de aço/ póxi (Branco) após 200 horas de exposição. Com o passar do tempo de exposição, as bolhas aumentavam em quantidade e tamanho ao redor da incisão. As amostras silano/epóxi e Silano-GO/epóxi apresentaram características similares ao ensaio em branco, indicando uma propagação dos agentes corrosivos sob os revestimentos com o passar do tempo de exposição. No entanto, nas amostras Silano-AGO/epóxi e silano-IGO/epóxi, a quantidade de bolhas e produtos de corrosão formados ao redor da incisão diminuiu significativamente em todos os tempos de exposição. Isso pode ser atribuído à melhoria das propriedades de barreira do revestimento de silano e ao aumento da força de adesão do revestimento epóxi. A análise EIE ao longo do tempo (4, 24 e 48h) foi realizada para avaliar o desempenho de proteção contra

corrosão do revestimento epóxi aplicado nos substratos de aço tratados pelos revestimentos de silano, silano-GO, silano-AGO e silano-IGO. Foram realizadas incisões em todas as amostras, sendo imersas em solução de NaCl 3,5% m/m. Os autores observaram que em todos os sistemas, à medida que o tempo de imersão aumentou a resistência à transferência de carga (R_{tc}) e a impedância a 10 mHz ($|Z|_{10\text{mHz}}$) diminuíram devido à difusão do eletrólito corrosivo para a interface aço/revestimento através das incisões. Após a adição das nanopartículas GO ao revestimento de silano (silano-GO/epóxi), os valores de R_{tc} diminuíram em comparação com a amostra silano/epóxi. Isso pode ser atribuído à fraca dispersão e não compatibilidade do GO com a matriz de silano, aumentando a porosidade do revestimento e resultando em uma penetração mais rápida do eletrólito corrosivo na superfície do metal. Por outro lado, a amostra silano-AGO/ epóxi apresentou os maiores valores de R_{tc} e $|Z|_{10\text{mHz}}$ em todos os tempos de imersão e após 48h de imersão, observou-se menor perda de propriedade anticorrosiva para este sistema. Essas observações podem ser atribuídas à melhora do desempenho da barreira do revestimento, o que impediu a passagem de eletrólitos corrosivos para a superfície do substrato e também ao aumento da adesão do revestimento epóxi ao substrato de aço devido à boa compatibilidade das nanopartículas AGO com a matriz de silano. Por outro lado, a amostra silano-IGO/ epóxi tem propriedades de corrosão mais fracas devido à menor compatibilidade das nanopartículas IGO com a matriz de silano, quando comparadas às nanopartículas AGO.

Chico et al. (2012) estudaram a resistência à corrosão de substratos de aço com baixo teor de carbono, tratados previamente com diferentes soluções de silanos e pintados com dois sistemas distintos de tintas. As soluções de silanos utilizadas foram: 3-aminopropiltrietóxisilano (y-APS) 1% e 2% v/v em 0,5% v/v de H₂O (pH = 11), 3-glicidoxipropiltrimetóxisilano (y-GPS) 1% e 2% v/v em 4% v/v de H₂O (pH = 4,5), e bis(3-trietóxisililpropil)amino 1% e 2% v/v em 0,3% v/v de H₂O (pH = 6,0). Todas as soluções foram completadas com isopropanol. Os substratos de aço carbono foram imersos nas diferentes soluções por 60 s e curadas a 75 °C, durante 15 min. Posteriormente, as tintas foram aplicadas por pulverização. A tinta de base alquídica/poliéster foi curada a 150 °C durante 20 minutos, enquanto que a tinta acrílica/uretânica foi curada a temperatura ambiente por 7 dias e depois submetida ao tratamento em 150°C por 20 minutos. O estudo também considerou outras soluções, com diluição para 10% e 25% v/v em água destilada, dos silanos com grupos organofuncionais ureido (y-ureidopropiltrietóxisilano (y-UPS)), pH = 6,5, amino (3-aminopropiltrietóxisilano - y-APS), pH = 10,5, epóxi (3-glicidoxipropiltrimetóxisilano - y-GPS), pH = 3,8 e dois silanos bis-funcionais: bis(y-trimetóxisililpropil)amina (BAS), pH =

5,0 e 1,2-bis(trietóxisilil)etano (BTSE), pH = 4,0. As amostras foram imersas nas diferentes soluções por 60 s e curadas a 90 °C durante 20 min. Em seguida, foi realizada uma pintura à base de tinta alquídica/poliéster, nas mesmas condições de cura citadas anteriormente ($T = 150^{\circ}\text{C}$; $t = 20$ min). Um revestimento de conversão convencional de fosfato também foi aplicado ao aço, para fins de referência. Foram realizados diferentes ensaios para avaliar a capacidade anticorrosiva dos diferentes sistemas de silano/tinta, tais como teste de exposição ao ar livre, em uma atmosfera de agressividade moderada, teste de corrosão acelerada (teste de névoa salina) e espectroscopia de impedância eletroquímica (EIE). A partir dos resultados obtidos, os autores verificaram que as espécies revestidas inicialmente com γ -APS 1% v/v (grupo funcional amino) ofereceram boa adesão à tinta de base alquídica/poliéster, após 3 anos de exposição ao ar livre em uma atmosfera de agressividade moderada, superando até mesmo o revestimento convencional com fosfato. Os testes em ambiente mais agressivo (teste de névoa salina) mostraram o bom comportamento do silano UPS 25% v/v (grupo funcional ureido), que também apresentou boa aderência após o envelhecimento atmosférico, semelhante ao do fosfato. Os ensaios de EIE em solução de NaCl $0,6 \text{ mol L}^{-1}$ mostraram que os silanos γ -APS (2% v/v) e γ -GPS (1% e 2% v/v) apresentaram comportamento semelhante ao fosfato. O sistema acrílico/uretânico foi considerado incompatível com os silanos testados, levando a resultados altamente deficientes. Isto ressalta a importância da escolha certa do silano para a tinta que deve ser aplicada posteriormente e mostra que ambos os elementos do sistema devem ser compatíveis. Um bom valor de adesão, semelhante ao dos monossilanos funcionais, também foi obtido para a amostra revestida com BTSE 25% v/v (bissilano) que não possui um grupo organofuncional para se unir à tinta.

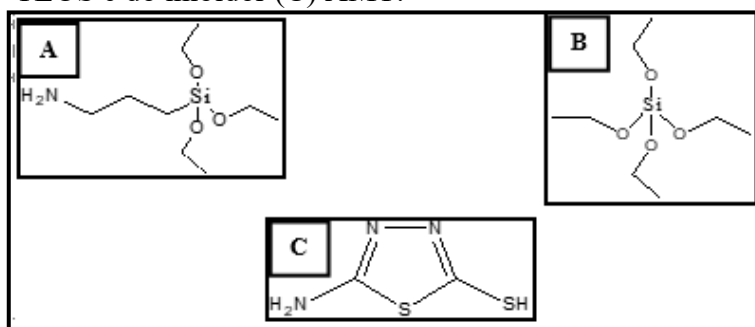
2. MATERIAIS E MÉTODOS

2.1. Espectroscopia de absorção no infravermelho por transformada de Fourier (FTIR) - Caracterização dos reagentes utilizados para produção dos revestimentos inibidor/Silano

Os silanos 3-aminopropil-trimetoxissilano (APS) (Figura 12A), tetraetilortossilicato (TEOS) (Figura 12B) e o inibidor 5-amino-1,3,4-tiadiazol-2-tiol (AMT) (Figura 12C) foram os reagentes utilizados para a produção de revestimentos para proteção à corrosão do aço carbono em meio salino. Estes reagentes foram caracterizados por espectroscopia de absorção no infravermelho por transformada de Fourier (FTIR), utilizando o equipamento Vertex 70 – O Bruker Optik GmbH 127000, após tratamento em diferentes temperaturas (50, 100 e 150°C) e tempos de cura (40, 80 e 120 min). As análises de FTIR foram realizadas no Laboratório de Instrumentação e Simulação Computacional – LISCOMP (IFRJ/Paracambi).

Foram pesados separadamente 4 mg do inibidor AMT em pó e do xerogel dos silanos APS e TEOS, isolados e misturados, os quais foram submetidos a diferentes condições de tratamento térmico, sendo posteriormente misturados com 200 mg de pó seco de KBr. Após a produção de um disco transparente, as amostras foram inseridas diretamente no compartimento apropriado e as análises foram feitas em atmosfera de ar comprimido seco, com o feixe na região do infravermelho médio (4000 - 400 cm^{-1}). Foram realizadas 64 varreduras com resolução de 4 cm^{-1} . Todos os espectros foram obtidos com ângulo de incidência de 90° à superfície das amostras.

Figura 12 - Estruturas Químicas dos silanos (A) APS (B) TEOS e do inibidor (C) AMT.



Fonte: O autor, 2021.

2.2. Preparo das soluções para a produção dos revestimentos AMT, TEOS e APS

Os silanos selecionados para o estudo da tese foram o tetraetilortosilicato (TEOS), um monossilano não-funcional, e o 3-aminopropil-trimetoxisilano (APS), um monossilano funcional. Sabendo que soluções mais concentradas favorecem a formação de camadas de silano mais espessas (VAN OOIJ et al, 2005), as razões molares da solução de silano na mistura etanol-água (APS:EtOH:H₂O – pH = 10 / TEOS:EtOH:H₂O – pH = 2,5), selecionadas para esse trabalho, foram de 5:90:5 e 5:5:90 para o APS e TEOS, respectivamente. O pH da solução de TEOS foi ajustado a partir da adição de ácido acético concentrado. Ambas soluções dos silanos foram hidrolisadas por 1 h sob agitação constante, em temperatura ambiente (25 °C), sendo posteriormente armazenadas por 24h em um balão volumétrico para estabilização, antes de sua utilização.

A concentração da solução aquosa de AMT utilizada nos ensaios experimentais foi de 10^{-2} mol L⁻¹. Essa concentração foi escolhida com base nos resultados relatados na literatura (HASSAN; ABDELGHANI; AMIN, 2007; SOLMAZ et al., 2008), que afirmam ser esta uma concentração ideal para o processo de inibição do aço com baixo teor de carbono, quando o AMT é adicionado em meio de HCl 0,5 mol L⁻¹.

2.3. Preparo dos substratos metálicos

Corpos de prova de aço carbono AISI 1020, com área de 4,9 cm², foram inicialmente polidos em lixas d'água de granulometrias 120, 320, 400, 500 e 600 grit. Em seguida, foram lavados com água destilada, desengraxados com álcool e secos em corrente de ar quente. Após a limpeza superficial, os substratos foram sonicados em acetona PA e em etanol PA (3 min em cada solvente) e secos ao ar. Em seguida, foram imersos por 7 min em solução aquosa de NaOH 25 g L⁻¹, a temperatura de 55°C (ASADI et al.,2014). Após o tratamento alcalino, as amostras foram lavadas novamente com água destilada e secas em corrente de ar quente. Essa última etapa é denominada de tratamento alcalino, pois leva à formação de uma alta densidade de grupos hidroxila na superfície do metal (ASADI et al.,2014; ANSARI; NADERI; DEHGHANIAN, 2015).

2.4. Produção dos revestimentos AMT/APS, AMT/TEOS, AMT/APS/TEOS e AMT/TEOS/APS

Inicialmente os corpos de prova de aço carbono AISI 1020 foram imersos em solução aquosa de AMT $10^{-2} \text{ mol L}^{-1}$ a 25°C por 3 horas, tempo verificado experimentalmente como sendo o mais adequado para a adsorção do inibidor ao substrato, após variar o tempo de imersão em 1h, 2h e 3h (KORNAENSKI et al., 2018). Posteriormente, as amostras foram lavadas com água destilada e secas ao ar. Em seguida, foram levadas para o ensaio de imersão na solução 5% v/v APS:EtOH:H₂O (pH = 10) e/ou 5% v/v TEOS:EtOH:H₂O (pH = 2,5) em *dip coating* (adaptado de TIWARI et al., 2011), por 14 min, em velocidade de imersão de 340 mm/min e de retirada de 140 mm/min. A imersão do aço carbono em APS e/ou TEOS foi realizada duas vezes, a fim de produzir revestimentos com duas camadas de silano. Entre cada imersão na solução dos silanos, os revestimentos AMT/APS (2 camadas), AMT/TEOS (2 camadas), AMT/APS/TEOS (1 camada APS /1 camada TEOS) e AMT/TEOS/APS (1 camada TEOS /1 camada APS) foram tratados termicamente em estufa. Com base nas caracterizações dos reagentes (seção 2.1), foram utilizadas as temperaturas de 50, 100 e 150°C e tempos de 40, 80 e 120 minutos de cura para os revestimentos produzidos, com o objetivo de identificar a melhor condição para o tratamento térmico dos sistemas AMT/APS, AMT/TEOS, AMT/APS/TEOS e AMT/TEOS/APS.

O esquema de imersão no equipamento (*Dip Coating*) é mostrado na Figura 13.

Figura 13 – Ensaio de imersão dos sistemas AMT/silanos utilizando o sistema *dip coating*.



Fonte: O autor, 2021.

Para fins de comparação, filmes de AMT e revestimentos de APS, TEOS, APS/TEOS e TEOS/APS também foram produzidos sobre aço carbono, isoladamente, seguindo os mesmos procedimentos previamente descritos. A Tabela 4 mostra as condições experimentais escolhidas para a produção de todos os revestimentos estudados no presente trabalho.

Tabela 4 – Condições experimentais para produção dos revestimentos em substrato de aço carbono 1020.

Sistemas	Experimentos	Tempo de imersão AMT (h)	Tempo de imersão APS (min)	Tempo de imersão TEOS (min)	Temperatura de Cura (°C)	Tempo de cura (min)
Aço/NaOH	1*	0	0	0	-	-
AMT	2	3	0	0	-	-
APS	3	0	14	0	150	80
TEOS	4	0	0	14	150	80
TEOS/APS	5	0	14	14	150	120
APS/TEOS	6	0	14	14	150	120
AMT/APS	7	3	0	14	100	40
	8	3	0	14	100	80
	9	3	0	14	100	120
	10	3	0	14	50	80
	11	3	0	14	150	80
AMT/TEOS	12	3	14	0	100	40
	13	3	14	0	100	80
	14	3	14	0	100	120
	15	3	14	0	50	80
	16	3	14	0	150	80
AMT/TEOS/APS	17	3	14	14	100	40
	18	3	14	14	100	80
	19	3	14	14	100	120
	20	3	14	14	50	120
	21	3	14	14	150	120
AMT/APS/TEOS	22	3	14	14	100	40
	23	3	14	14	100	80
	24	3	14	14	100	120
	25	3	14	14	50	120
	26	3	14	14	150	120

*Aço carbono tratado apenas com NaOH 25 g L⁻¹.

Fonte: O autor, 2021.

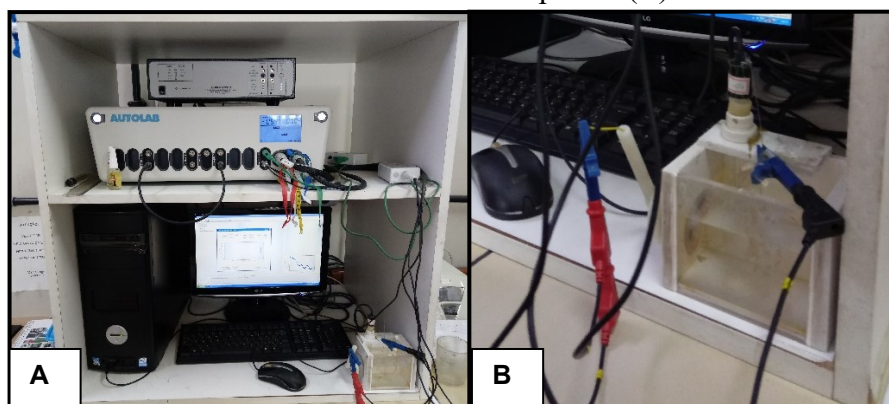
2.5. Caracterizações dos revestimentos AMT/APS, AMT/TEOS, AMT/TEOS/APS e AMT/APS/TEOS produzidos sobre aço carbono

2.5.1. Espectroscopia de Impedância Eletroquímica

Ensaio de espectroscopia de impedância eletroquímica (EIE) foram realizados, em duplicata, para verificar a resistência à corrosão dos revestimentos AMT/APS, AMT/TEOS, AMT/TEOS/APS e AMT/APS/TEOS. O eletrólito utilizado nesses ensaios foi uma solução de NaCl 0,5 mol L⁻¹. Empregou-se uma célula eletroquímica contendo três eletrodos. O eletrodo de trabalho foi o substrato de aço carbono ($A = 4,9 \text{ cm}^2$) revestido com os diferentes sistemas da Tabela 4, o eletrodo de referência foi o de calomelano saturado (ECS) e um espiral de platina atuou como contra-eleto-rodo.

Os experimentos foram realizados utilizando o potenciostato/galvanostato Autolab, modelo PGSTAT302N, sempre após estabilização do sistema em seu potencial de circuito aberto, E_{ca} , que ocorreu em cerca de 30 min. Assim, uma perturbação de potencial com uma amplitude de 10 mV foi imposta ao sistema, estabilizado em seu E_{ca} , utilizando uma faixa de frequência de 10^5 Hz a 10^{-3} Hz . A Figura 14 mostra o sistema utilizado para os ensaios de impedância.

Figura 14 – Sistema utilizado para os ensaios de impedância no potenciostato /galvanostato Autolab PGSTAT 302N (A) e o sistema de três eletrodos ampliado (B).



Fonte: O autor, 2021.

Os resultados dos ensaios de EIE foram simulados através de circuitos elétricos equivalentes, utilizando o *software* NOVA 1.10 Metrohm Autolab.

2.6. Caracterização dos sistemas com melhores propriedades anticorrosivas

2.6.1. Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) e Espectroscopia de Energia Dispersiva de Raio-X (EDS)

As superfícies dos revestimentos mais promissores, em relação às propriedades anticorrosivas, foram avaliadas empregando um microscópio eletrônico de varredura (MEV) HITACHI – TABLETOP MICROSCOPE TM 3000, em modo de elétrons secundários, usando tensões de 15kV, em alto vácuo (10^{-5} Pa). As amostras foram adaptadas ao suporte com fita condutora dupla face. Análises elementares também foram realizadas usando um modelo de detector EDS X-Flash Min SVE (Bruker) acoplado ao mesmo microscópio.

2.6.2. Ângulo de contato

As propriedades de molhabilidade do substrato de aço tratado com revestimento de silano (Experimentos 3, 4, 5 e 6) e com os revestimentos mais promissores foram estudadas por um sistema de medição de ângulos de contato (Tensiômetro modelo OCA 15 plus) a temperatura de 25°C e umidade de 30%. Para medir o ângulo de contato estático da água com o substrato de aço, uma pequena gota de água destilada (2-3 μ L) foi aplicada em 3 regiões diferentes na superfície das amostras, sendo o formato da gota registrado após 10s, usando uma câmera digital do tipo cânon. As análises de ângulo de contato foram realizadas no Laboratório de Físico-Química da UERJ.

2.6.3. Polarização Potenciodinâmica

Para os ensaios de polarização (PP), os sistemas aço carbono/revestimento foram imersos em solução de NaCl 0,5 mol L⁻¹. A célula eletroquímica utilizada era composta pelos mesmos eletrodos apresentados no item 2.5.1. A faixa de potencial estudada variou entre -0,5

V_{ECS} e $0,5 V_{ECS}$, em relação ao E_{ca} , utilizando uma velocidade de varredura de $1mVs^{-1}$. Um potenciostato/galvanostato *Autolab* PGSTAT 302 N também foi empregado nesses experimentos. A partir da extrapolação das retas de Tafel, foi possível obter os valores de densidade de corrente de corrosão (j_{corr}) e potencial de corrosão (E_{corr}).

2.6.4. Medidas de Potencial de Circuito Aberto (PCA)

Os valores de PCA do aço carbono recoberto com o filme multicamada selecionado foram medidos (em triplicata) por 144 h, em solução de NaCl $0,5 mol L^{-1}$, usando como referência um eletrodo de calomelano saturado (ECS). As medidas foram realizadas utilizando um potenciostato / galvanostato AUTOLAB PGSTAT 302 N após estabilização dos sistemas por aproximadamente 1 h no meio corrosivo.

2.6.5. Espectroscopia Fotoeletrônica de Raio - X (XPS)

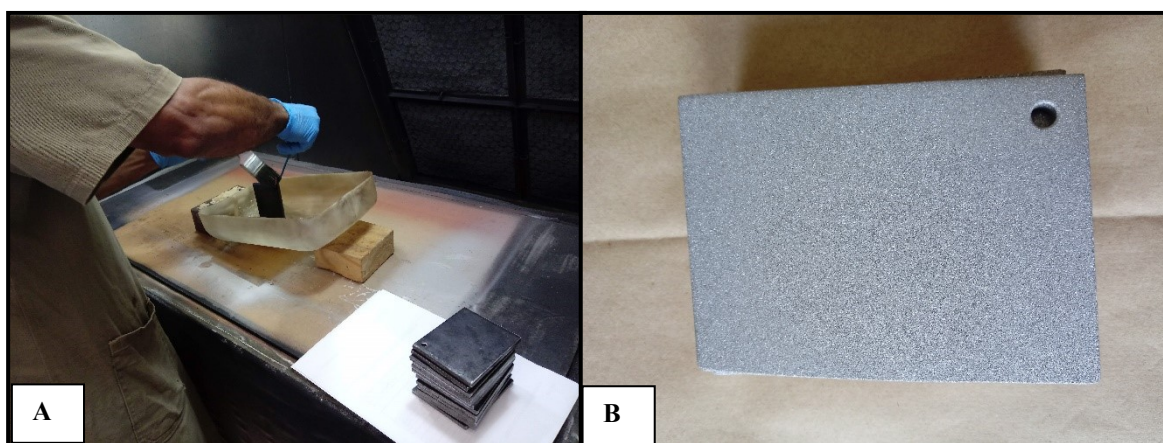
As medidas de Espectroscopia Fotoeletrônica de Raio - X (XPS) foram realizadas utilizando um equipamento PHOIBOS 150/Specs com radiação Al $K\alpha$ a 9,77 kV e 11,1 mA. Para realização desses ensaios foram utilizados corpos de prova quadrados com área de $0,25 cm^2$, devidamente revestidos conforme o procedimento descrito anteriormente no item 2.4. O ajuste das curvas foi realizado utilizando o software Casa XPS versão 2.3.16. Os espectros de alta resolução foram corrigidos atribuindo um valor de 284,6 eV ao pico C1s dos hidrocarbonetos saturados. As energias de ligação atribuídas às diferentes espécies foram sempre determinadas após o pico de ajuste. Para identificação química dos mesmos compostos, os desvios assumidos nos procedimentos de ajuste foram de $\pm 0,1 eV$. As análises de XPS foram realizadas no Centro de Caracterização em Nanotecnologia para Materiais e Catálise (CENANO) do Instituto Nacional de Tecnologia (INT).

2.7. Pintura do melhor revestimento dentre todos os sistemas estudados

2.7.1. Substrato metálico e preparação da superfície

Para esta etapa do estudo, foram utilizados corpos de prova de aço carbono na dimensão 100 mm x 75 mm e espessura 6,4 mm. A superfície dos substratos foi preparada por meio de limpeza prévia com os solventes orgânicos adequados (Figura 15A), seguida de jateamento abrasivo até o grau Sa 2 1/2 (metal quase branco) da norma ISO 8501-1 (Figura 15B), pois esse método de limpeza de superfície além de remover os contaminantes, favorece um perfil de ancoragem adequado para a aderência dos esquemas de pintura ao substrato metálico. O abrasivo utilizado foi granalha de aço angular e o perfil de rugosidade da superfície obtido foi de, aproximadamente, (50 a 70) μm . Após a limpeza superficial, os substratos foram tratados alcalinamente ($\text{NaOH } 25 \text{ g L}^{-1}$) nas mesmas condições da seção 2.3 do presente trabalho. Após o tratamento alcalino, as amostras foram lavadas novamente com água destilada e secas em corrente de ar quente.

Figura 15 – Limpeza prévia com solvente orgânico (A) e superfície do substrato metálico após o jateamento abrasivo até o grau Sa 2 1/2 (B).

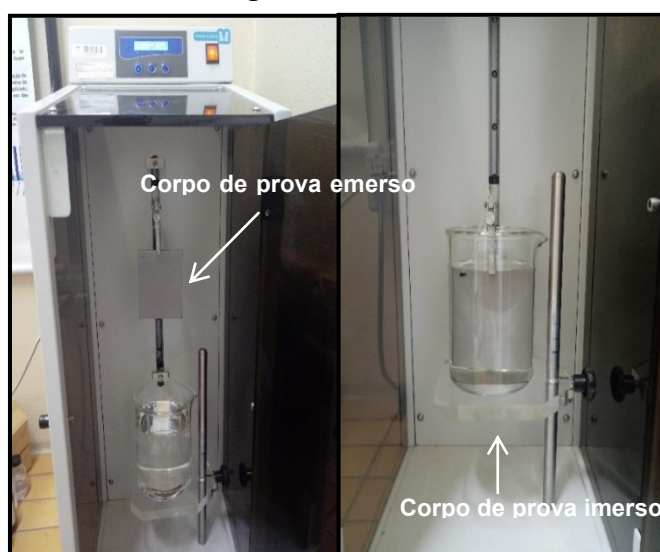


Fonte: O autor, 2021.

2.7.2. Produção do melhor revestimento AMT/APS e Esquemas de Pintura

Os sistemas 1 (Aço/NaOH), 3 (Aço/APS) e o melhor revestimento AMT/APS foram reproduzidos como nas condições da seção 2.4, contudo em substrato de aço carbono (100 mm x 75 mm) como mostrado na Figura 16.

Figura 16 - Ensaio de imersão dos substratos de aço (100 mm x 75 mm) utilizando o *dip coating*.



Fonte: O autor, 2021.

Posteriormente, essas amostras foram pintadas, em triplicatas, com uma tinta epóxi curada com poliamida (ADEPOXI AWWA DF TAR FREE). Segundo informações do fabricante, esse produto é indicado para pintura de equipamentos industriais, interior de tanques de água potável e outros equipamentos imersos em água. É utilizado na área de construção naval em manutenção e reparos a bordo. Possui resistência à corrosão quando imersa em H_2SO_4 e água potável até temperatura de $80^\circ C$ em superfície jateada mínimo Sa 2 1/2. As medidas de espessura seca dos sistemas de pintura estudados foram realizadas usando o medidor de espessura, marca PosiTector 6000, que se baseia em princípios magnéticos e de correntes parasitas. Foram realizadas 6 medições de espessura em cada corpo de prova revestido, sendo a média e o desvio-padrão dos sistemas pintados mostrados na tabela 5.

Tabela 5 – Média da espessura seca dos sistemas pintados sobre aço carbono, aço carbono/APS e aço carbono/AMT/APS.

Substrato/Sistemas	Experimentos	Espessura seca (μm)
Aço carbono/Epóxi	AE	158 $\pm$ 4
Aço carbono/APS/Epóxi	BE	160 $\pm$ 5
Aço carbono/AMT/APS/Epóxi	CE	165 $\pm$ 5

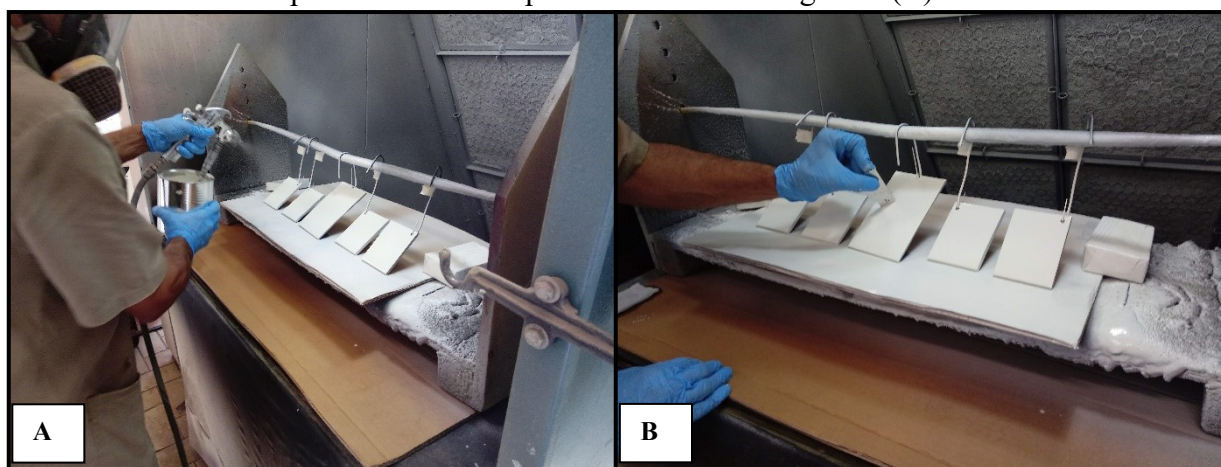
Fonte: O autor, 2021.

A escolha da tinta epóxi teve como base o fato desta apresentar boa impermeabilidade a água. A utilização de um revestimento menos resistente poderia interferir na avaliação do comportamento das amostras na interface substrato e revestimento.

As amostras de aço carbono pré-tratadas com $\text{NaOH}_{(\text{aq})}$ (Experimento AE), aço carbono pré-tratadas com $\text{NaOH}_{(\text{aq})}$ /APS (Experimento BE) e aço carbono pré-tratadas com $\text{NaOH}_{(\text{aq})}$ /AMT/APS (Experimento CE) foram revestidas com uma demão da tinta epóxi, por meio de pistola convencional, de modo a obter uma película com bom nivelamento (Figura 17).

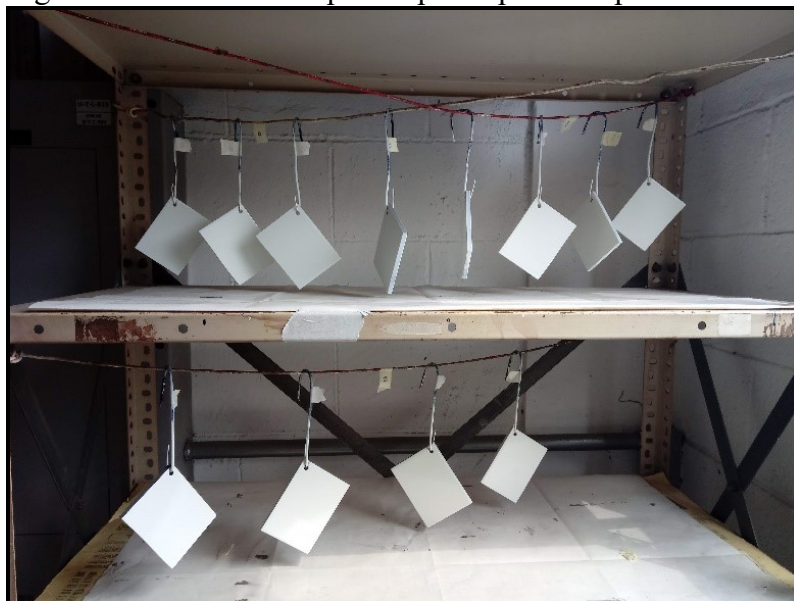
Após a aplicação da tinta, os corpos de prova permaneceram sete dias nas condições de laboratório, temperatura (22 a 25°C) e umidade relativa (55 a 65%), para a secagem e cura completa da tinta, conforme mostra a Figura 18.

Figura 17 – Corpos de provas sendo pintados com o substrato referência ao centro (A) sendo utilizado para controlar a espessura da camada orgânica (B).



Fonte: O autor, 2021.

Figura 18 – Cura dos corpos de prova pintados por 7 dias.



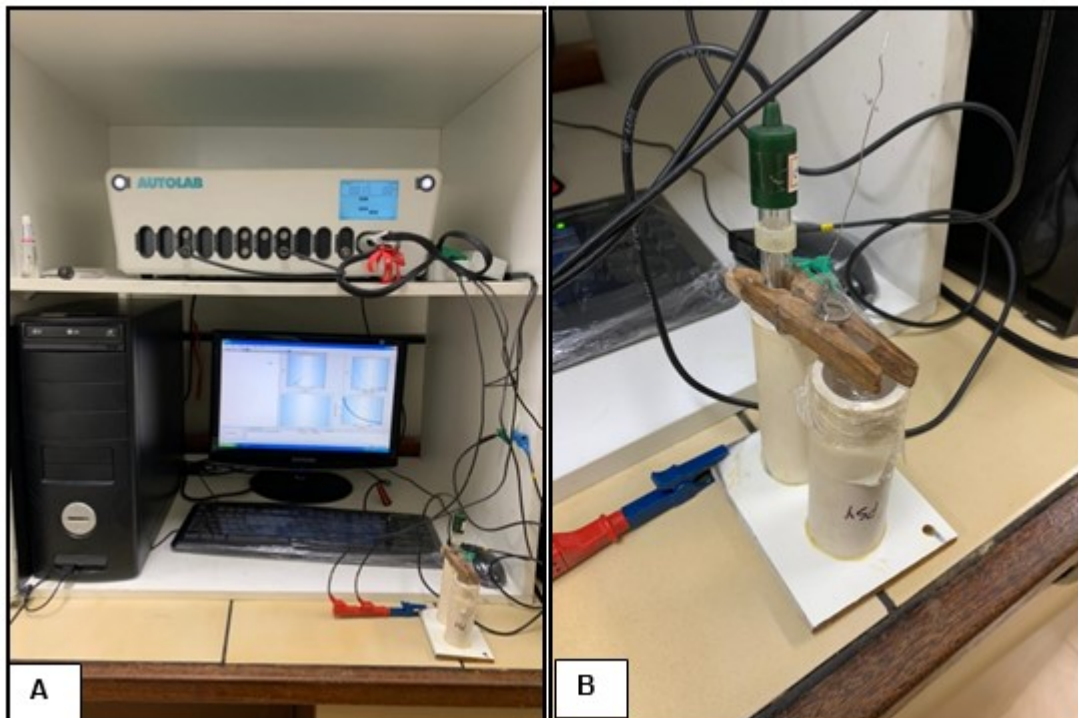
Fonte: O autor, 2021.

2.7.3. Avaliação dos corpos de prova pintados por técnica eletroquímica

Para esta etapa da tese, foi utilizada uma célula eletroquímica composta de três eletrodos, tendo o eletrodo de trabalho (corpo de prova pintado sem incisão) uma área exposta de $4,9 \text{ cm}^2$. Como eletrodo de referência foi utilizado calomelano saturado (ECS) e um fio de platina atuou como contra-eletrodo. Os corpos de prova revestidos (AE, BE e CE) foram submetidos a ensaios de espectroscopia por impedância eletroquímica, em meio de solução aquosa de $\text{NaCl } 0,5 \text{ mol L}^{-1}$, durante os tempos de: 1 dia, 2 dias, 1 semana, 2 semanas, 3 semanas, 6 semanas, 12 semanas e 16 semanas. As medidas foram realizadas, em duplicatas, utilizando o potenciostato/galvanostato Autolab, modelo PGSTAT302N, após estabilização do potencial de circuito aberto, com intervalo de frequências de 10^5 Hz a 10^{-3} Hz e amplitude de perturbação de 20 mV.

A Figura 19 mostra o sistema utilizado para os ensaios de impedância dos corpos de prova pintados.

Figura 19 – Sistema utilizado para os ensaios de impedância dos corpos de prova pintados: potenciostato / galvanostato Autolab PGSTAT 302N (A) e o sistema de três eletrodos ampliado (B).



Fonte: O autor, 2021.

2.7.4. Ensaio de Exposição à Névoa Salina (*Salt Spray test*)

O ensaio acelerado de corrosão dos corpos de prova com o revestimento epóxi foi realizado segundo a norma ASTM B117 e consistiu na exposição dos substratos metálicos pintados a uma névoa salina, utilizando-se uma câmara de pulverização (Q-FOG[®]) com temperatura controlada (36°C) (Figura 20 A).

A névoa foi produzida através da nebulização de uma solução aquosa de NaCl a 5% em massa com pH na faixa de 6,5 a 7. Antes do início da exposição foi feita uma incisão na superfície das placas pintadas, com utilização de ferramenta adequada, com o objetivo de expor o metal base ao meio corrosivo. Esta incisão simula um dano mecânico à superfície e, nesse ensaio, avalia-se o comportamento na interface substrato exposto e revestimento.

Para fins de comparação foi selecionada uma placa de cada experimento para ser exposta sem a incisão (Figura 20 B).

Figura 20 – Câmara de pulverização (A) e substratos metálicos com e sem incisão (B).



Fonte: O autor, 2021.

Durante o ensaio de exposição à névoa salina foram feitas inspeções em 24h, 48h e semanalmente para verificar a presença de alterações como formação de bolhas e avanço de corrosão na região do entalhe. A norma ISO 4628-2 classifica o empolamento da superfície, considerando o tamanho e a quantidade dessas bolhas.

A norma ISO 12944-6 indica o uso da equação (4) para calcular o avanço de corrosão na região de incisão:

$$M = \frac{(C-W)}{2} \quad (4)$$

onde:

M = avanço de corrosão, em milímetros

C = avanço de corrosão total, em milímetros

W = largura do risco, em milímetros

O avanço de corrosão total é medido, com ajuda de um paquímetro, em diversos pontos ao longo da incisão e, normalmente, calcula-se uma média aritmética dos valores encontrados.

2.7.5. Ensaio de Resistência à Tração (pull-off test)

Após a cura do revestimento epóxi, os corpos de prova de aço carbono pintados foram submetidos ao teste de resistência à tração, a fim de investigar o efeito do pré-tratamento com APS e/ou AMT/APS na aderência da tinta epóxi.

O ensaio foi realizado segundo a norma ASTM D 4541-A4, por meio do equipamento POSITEST® AT-A (Figura 21A). Dois carretéis (*dollies*) de alumínio foram colados à superfície do revestimento epóxi nas amostras AE, BE e CE, por meio de um adesivo adequado, a saber, epóxi branco DP-460 (Scotch-Weld 3M®) (Figura 21B).

As amostras foram guardadas em capela e mantidas em temperatura ambiente por 72 horas (para completar a cura do adesivo). Após o tempo de cura, os carretéis foram submetidos a uma tensão de arranchamento, com uma velocidade de 10 milímetros por minuto. A primeira medida foi realizada antes da exposição do substrato à névoa salina (0h), enquanto a segunda medida ocorreu após 1000h de exposição ao meio agressivo.

O equipamento (Figura 21A) mostra o valor da tensão de ruptura (em MPa) no momento em que o carretel se desprende do corpo de prova. Faz-se uma verificação da natureza da falha, isto é, onde o revestimento se mostra mais frágil, que é onde ocorre o rompimento.

Figura 21 – Equipamento POSITEST® AT-A (A) e os corpos de provas AE, BE e CE com os carretéis colados (B) (continua).



Figura 21 – Equipamento POSITEST® AT-A (A) e os corpos de provas AE, BE e CE com os carretéis colados (B) (conclusão).



Fonte: O autor, 2021.

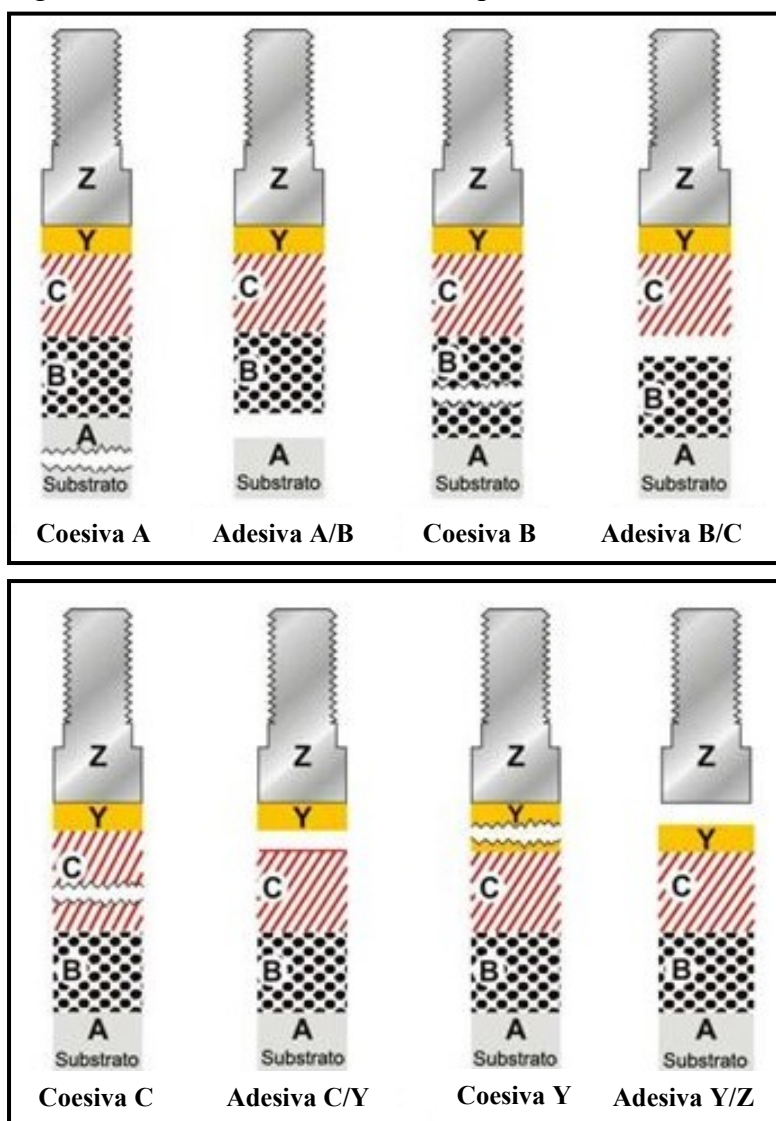
A tabela 6 mostra como é feita a classificação da natureza da falha, ou seja, onde ocorreu o rompimento no momento em que o carretel se desprende do corpo de prova (Figura 22).

Tabela 6 – Classificação e Natureza da “falha de aderência”.

Classificação	Natureza da Falha
A	falha coesiva do substrato
A/B	falha adesiva entre o substrato e a primeira camada do revestimento
B	falha coesiva da primeira camada do revestimento
B/C	falha adesiva entre as camadas B e C
C	falha coesiva da camada C
C/Y	falha adesiva entre a última camada de tinta e o adesivo
Y	falha coesiva do adesivo
Y/Z	falha adesiva entre o adesivo e o carretel (“dolly”)

Fonte: Norma ASTM D 4541-17.

Figura 22 – Modelo ilustrativo dos tipos de “falha de aderência”.



Fonte: Norma ASTM D 4541-17.

Todo o preparo da superfície metálica, pintura e caracterização dos corpos de prova (ensaios de “Pull-Off” e exposição à névoa salina) foram realizados no Laboratório de Corrosão do Centro de Pesquisa de Energia Elétrica (CEPEL – Unidade Fundão).

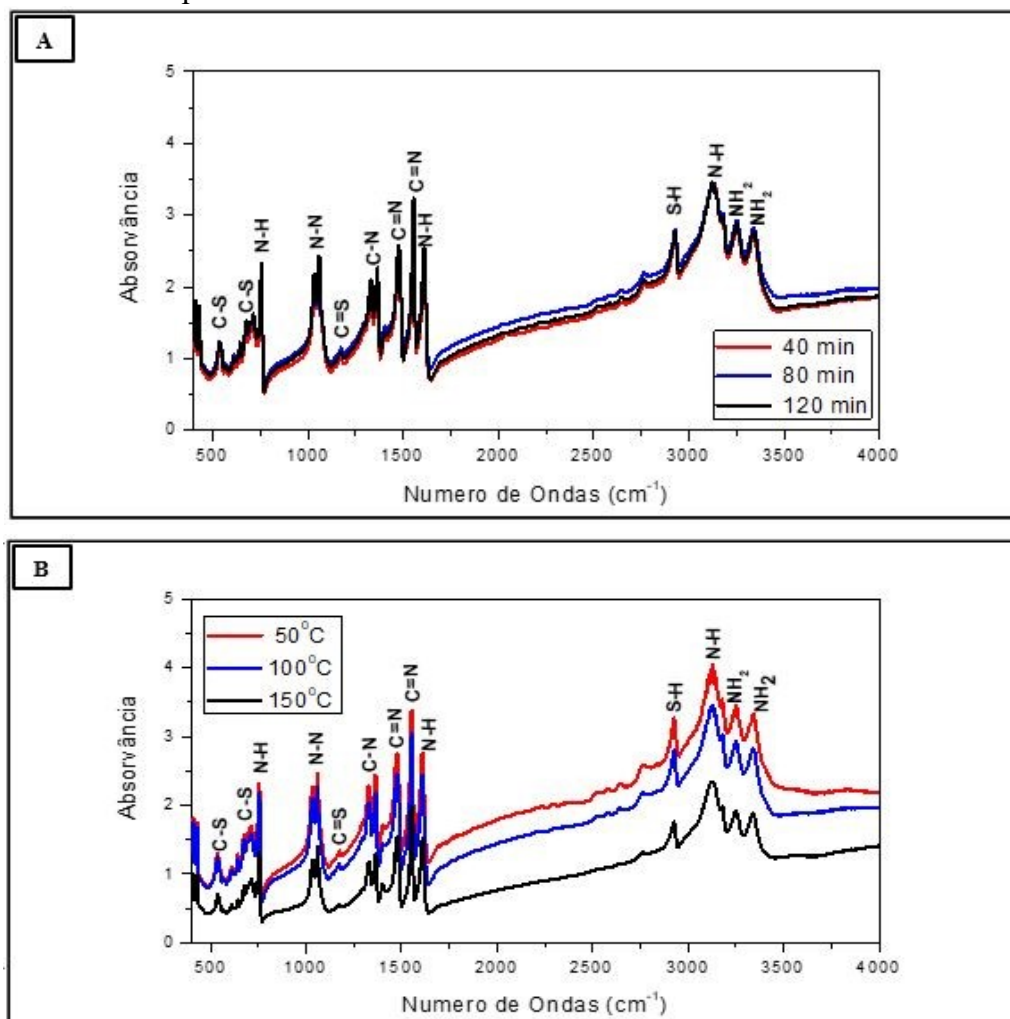
3. RESULTADOS E DISCUSSÃO

3.1. Caracterização por FTIR dos reagentes utilizados para produzir os revestimentos inibidor/silano

A fim de produzir revestimentos a partir da combinação do inibidor AMT com os silanos TEOS e APS, torna-se importante elucidar o comportamento do inibidor no estado sólido (pó) e do xerogel dos silanos frente às condições de cura que serão utilizadas na presente tese. Espera-se que a presença do inibidor tenha influência no melhor comportamento anticorrosivo dos sistemas, assim como o uso do tratamento térmico adequado possibilite a otimização do efeito barreira do silano. Desse modo, estes ensaios foram realizados para verificar a estabilidade e estrutura das ligações químicas do inibidor AMT no estado sólido e do xerogel dos silanos TEOS e APS, previamente tratados termicamente em diferentes temperaturas e tempos de cura, conforme sugerido por Larkin (2011).

A Figura 23A mostra os espectros FTIR para o AMT em pó, tratado em diferentes tempos de cura (40, 80 e 120 min) e à temperatura constante (100 °C), enquanto a Figura 23B apresenta os resultados obtidos para o AMT em pó, tratado em diferentes temperaturas de cura (50, 100 e 150 °C) e tempo constante (80 min). Algumas das principais bandas de adsorção características do AMT são indicadas nas figuras, sendo os valores de comprimento de onda e intensidade apresentados na Tabela 7.

Figura 23 - Espectros de FTIR das amostras de AMT no estado sólido, curadas na estufa em (A) diferentes tempos de cura (40, 80 e 120 min) a 100°C e (B) diferentes temperaturas de cura (50, 100 e 150°C), após 80 min de tratamento.



Fonte: O autor, 2021.

Tabela 7 - Bandas de absorção características no espectro do infravermelho para o inibidor AMT.

Número de Onda (cm ⁻¹)	Atribuição da Banda ao grupo
541	Estiramento C-S
610-643	Deformação axial C-S
753	Estiramento N-H fora do plano
1031	Estiramento N-N
1171	Estiramento C=S*
1330-1483	Estiramento C-N
1556	Estiramento C=N
1609	Estiramento N-H
2926	Estiramento S-H
3121	Estiramento NH do anel
3249	Deformação angular simétrica -NH ₂
3349	Deformação angular assimétrica -NH ₂

Fontes: BERA et al., 2015; LARKIN, 2011; PALIMI et al., 2014; PARHIZKAR; RAMEZANZADEH; SHAHRABI, 2018; SILVERSTEIN et al., 2002; YING et al., 2003.

É possível notar, na Figura 23A, que as bandas de absorção ocorrem em faixas de comprimento de onda próximas e com intensidades semelhantes, independentemente do tempo de cura aplicado. Desse modo, pode-se concluir que a variação desse parâmetro não alterou as características químicas do inibidor no tratamento térmico a 100 °C. Por sua vez, verifica-se na Figura 23B que, embora também tenha sido possível verificar a ocorrência das bandas de absorção em faixas próximas de comprimento de onda, para diferentes temperaturas de cura, nesse caso, as intensidades variaram dependendo das condições de cura. Tomando como exemplo uma banda de média/alta intensidade, como a do estiramento N-H, em aproximadamente 1609 cm^{-1} (Tabela 7), nota-se que nos estudos realizados em menores temperaturas (50 °C e 100 °C), todas as bandas apresentaram intensidades mais altas e semelhantes, quando comparadas à análise feita em temperatura mais elevada (150 °C). Logo, pela análise dos espectros de FTIR é possível sugerir que o inibidor AMT possa apresentar um início de degradação de sua estrutura química a partir de 150°C, o que poderá interferir em sua ação no revestimento proposto. Dessa forma, nas condições do presente estudo, a temperatura máxima de cura que deveria ser usada para o AMT seria 100 °C.

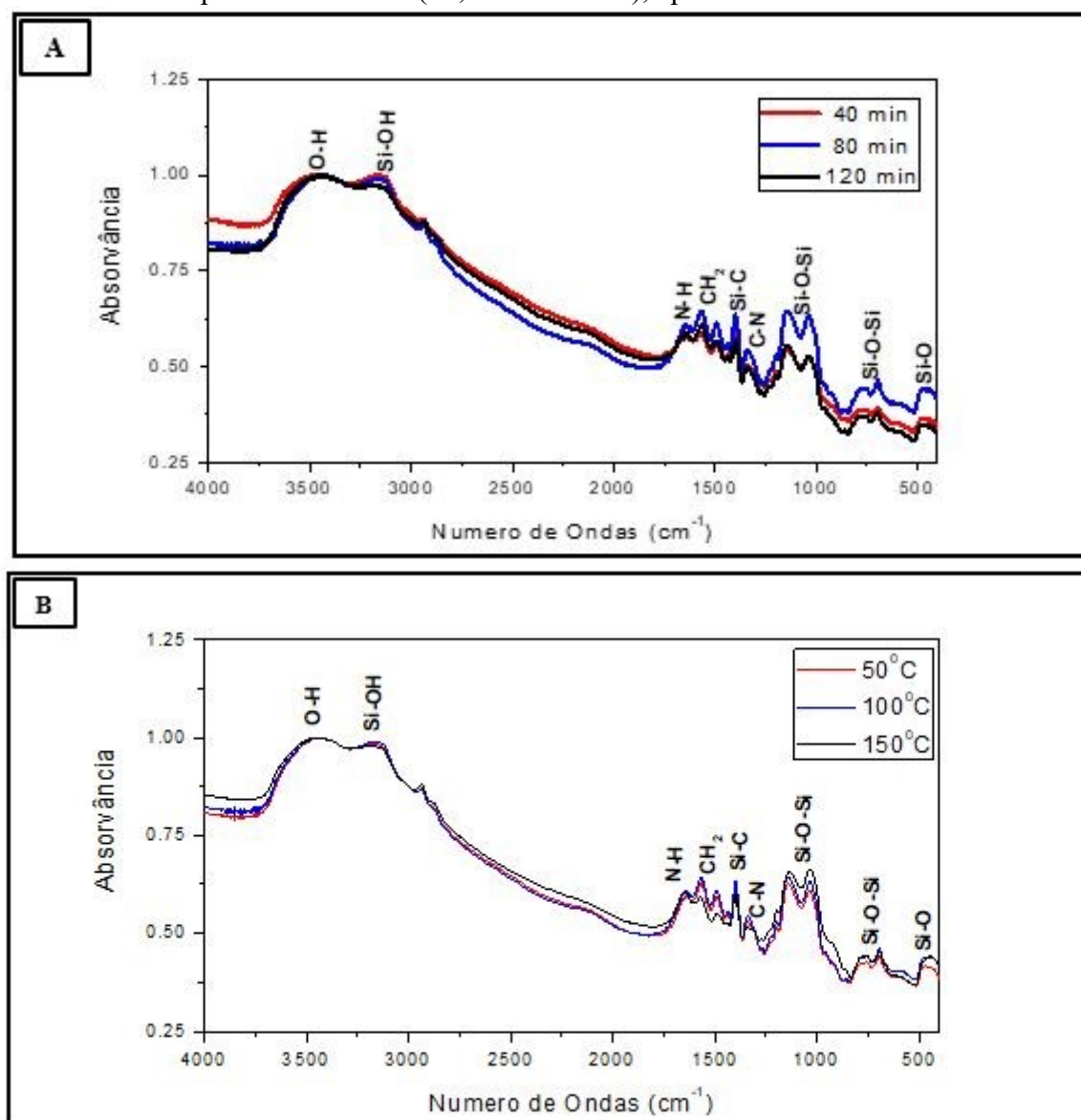
A Tabela 8 mostra as principais bandas características de um espectro FTIR para o APS. Algumas destas bandas estão identificadas na Figura 24, onde são apresentados os resultados de FTIR para o xerogel do silano APS, tratado em diferentes tempos de cura (40, 80 e 120 min) e a temperatura constante de 100°C (Figura 24A) ou em diferentes temperaturas de cura (50, 100 e 150 °C) e com o tempo constante de 80 min (Figura 24B).

Tabela 8 - Bandas de absorção características no espectro do infravermelho para o silano APS.

Número de Onda (cm^{-1})	Atribuição da Banda ao grupo
464	Estiramento Si-O das ligações Si-O-Si reticuladas
696-766	Estiramento simétrico Si-O-Si
1037-1141	Estiramento assimétrico Si-O-Si
1335	Estiramento C-N do grupo amina
1400	Estiramento simétrico C-Si
1489-1566	Estiramento simétrico e assimétrico $-\text{CH}_2$
1643	Estiramento N-H
3159	Estiramento Si-OH
3482	Estiramento do grupo O-H da molécula de água

Fontes: ASADI; NADERI; SAREMI, 2014; ANSARI; NADERI; DEGHANIAN, 2015; BERA et al., 2015; BERA et al., 2016; DEYÁ, 2015; GUPTA; PATHAK; KHANNA, 2012; MANSUR et al., 2000; NADERI et al., 2013; PALIMI et al., 2014; PHANASGAONKAR; RAJA, 2009; PARHIZKAR; RAMEZANI; VAEZI; KAZEMZADEH, 2014; RAMEZANZADEH; SHAHRABI, 2018; SILVERSTEIN et al., 2002; SUGAMA, 2005; WANG et al, 2012; VAN OOIJ et al., 2005; WANG et al, 2007; YANG et al., 2012; YU et al., 2016.

Figura 24 - Espectros de FTIR das amostras do xerogel APS curadas na estufa em (A) diferentes tempos de cura (40, 80 e 120 min) a 100°C e (B) em diferentes temperaturas de cura (50, 100 e 150 °C), após 80 min de tratamento.



Fonte: O autor, 2021.

A partir da Figura 24A é possível verificar que o aumento do tempo de cura favoreceu a formação de um xerogel de silano APS com características menos hidrofílicas, refletidas em uma pequena variação da intensidade da banda Si-OH ($\sim 3159 \text{ cm}^{-1}$, Tabela 8). No entanto, o xerogel preparado usando o tempo de cura intermediário (80 min) apresentou bandas de estiramento assimétrico e simétrico Si-O-Si ($\sim 1037\text{-}1141 \text{ cm}^{-1}$ e $696\text{-}766 \text{ cm}^{-1}$, como apresentado na Tabela 8) mais intensas que aqueles preparados nos demais tempos de cura (40 e 120 min), onde são observadas bandas de intensidades menores e bastante semelhantes entre si. Desse modo, nas condições do presente estudo, o tempo de 80 min aparenta ser o ideal para a cura destes filmes.

Na Figura 24B, nota-se que o aumento da temperatura de cura proporcionou um discreto deslocamento na intensidade das bandas hidrofílicas Si-OH ($\sim 3159\text{ cm}^{-1}$, Tabela 8). As bandas hidrofóbicas Si-O-Si ($\sim 1037\text{-}1141\text{ cm}^{-1}$) apresentaram maior intensidade quando o xerogel foi tratado na temperatura de cura mais elevada ($150\text{ }^{\circ}\text{C}$). Assim, no presente estudo, a melhor temperatura de cura para a produção de filmes de APS seria $150\text{ }^{\circ}\text{C}$. Porém, é válido ressaltar que a intensidade das bandas Si-O-Si do xerogel produzido usando tratamento térmico a $100\text{ }^{\circ}\text{C}$ não se mostrou muito diferente dos resultados obtidos quando a temperatura de $150\text{ }^{\circ}\text{C}$ foi usada.

A Figura 25A mostra os espectros FTIR para o xerogel do silano TEOS, tratado em diferentes tempos de cura (40, 80 e 120 min) e a temperatura constante ($100\text{ }^{\circ}\text{C}$), enquanto a Figura 25B apresenta os resultados para o xerogel do silano TEOS, tratado em diferentes temperaturas de cura ($50, 100$ e $150\text{ }^{\circ}\text{C}$) e tempo constante (80 min).

Figura 25 - Espectros de FTIR das amostras do xerogel TEOS, curadas na estufa em (A) diferentes tempos de cura (40, 80 e 120 min) a 100°C e (B) diferentes temperaturas de cura ($50, 100$ e $150\text{ }^{\circ}\text{C}$), após 80 min de tratamento (continua).

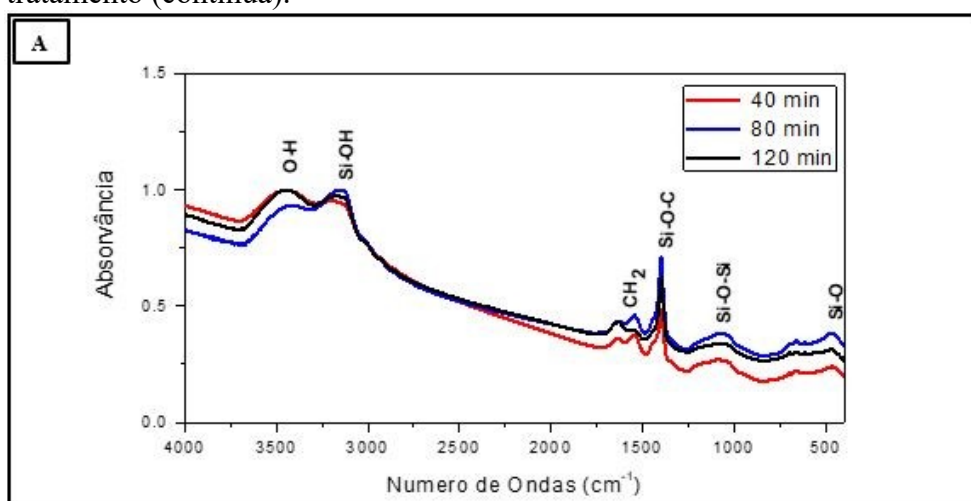
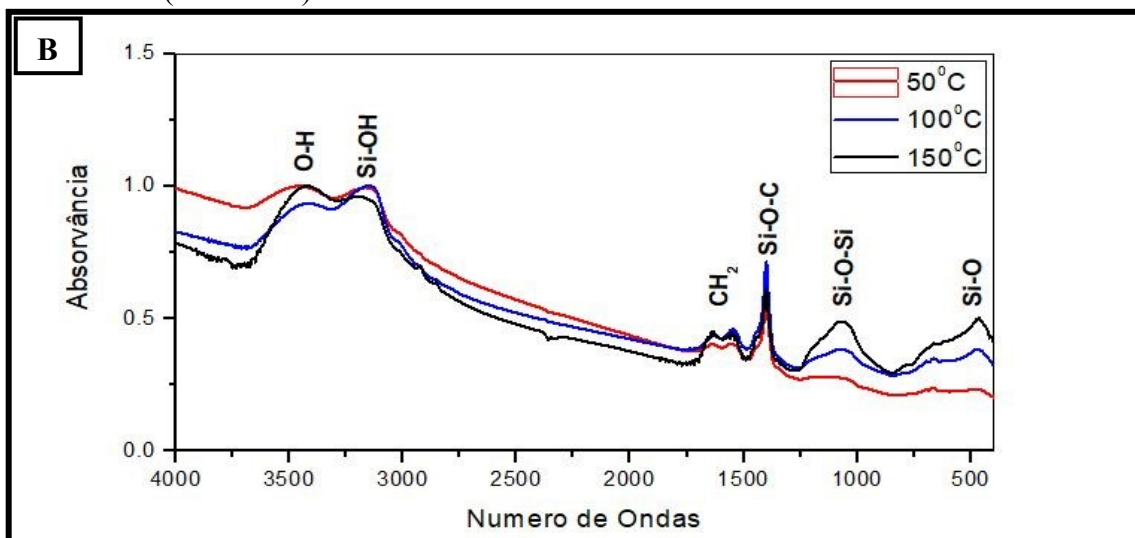


Figura 25 - Espectros de FTIR das amostras do xerogel TEOS, curadas na estufa em (A) diferentes tempos de cura (40, 80 e 120 min) a 100°C e (B) diferentes temperaturas de cura (50, 100 e 150 °C), após 80 min de tratamento (conclusão).



Fonte: O autor, 2021.

A Tabela 9 mostra as principais bandas características de um espectro FTIR para o TEOS, algumas das quais estão identificadas na Figura 25.

Tabela 9 - Bandas de absorção características no espectro do infravermelho para o silano TEOS.

Número de Onda (cm ⁻¹)	Atribuição da Banda ao grupo
3452	Estiramento OH, correspondente à ligação de H da água
3153	Estiramento Si-O, correspondente a Si-OH
1635-1546	Dobramento e vibração da ligação CH ₂ do grupo etil
1399	Estiramento simétrico Si-O-C
1074	Estiramento assimétrico Si-O-Si
475	Estiramento Si-O das ligações Si-O-Si reticuladas

Fontes: ANSARI; NADERI; DEGHANIAN, 2015; ASADI et al., 2014; BERTELSEN; BOERIO, 2001; DE GRAEVE et al., 2008; DEYÁ, 2015; ERSHAD-LANGROUDI et al., 2009; GUPTA; PATHAK; KHANNA, 2012; MANSUR et al., 2000; RAMEZANI; VAEZI; KAZEMZADEH, 2014; SUGAMA, 2005; VAN OOIJ et al., 2005; WANG et al., 2007.

Analisando a Figura 25A é possível verificar que o aumento do tempo de cura influenciou a formação de um xerogel de silano TEOS de formas distintas. É observado que o xerogel tratado na condição intermediária de tempo de cura (80 min) apresenta características ligeiramente mais hidrofílicas que aqueles tratados nas demais condições, visto que apresentou um discreto aumento da intensidade da banda Si-OH (3153 cm⁻¹). Contudo, uma diminuição mais acentuada da intensidade da banda -OH (3452 cm⁻¹), pode ser observada na condição de tempo intermediário. Nesse contexto, alguns autores consideram que a

diminuição da intensidade dessas bandas -OH da água podem contribuir para a formação de uma camada com características mais hidrofóbica (PALIMI et al., 2014; WANG et al., 2007; YU et al., 2016). Ainda na análise da Figura 25A, verifica-se que o xerogel TEOS preparado utilizando o tempo de cura intermediário (80 min) apresentou bandas de estiramento simétrico e assimétrico para Si-O-Si ($\sim 475\text{ cm}^{-1}$ e 1074 cm^{-1} , como apresentado na tabela 9) mais intensas que aqueles preparados nos demais tempos de cura (40 e 120 min), o que sugere a formação de um xerogel com características mais hidrofóbicas que as demais amostras. Contudo, é importante observar que o tratamento no tempo de cura mais elevado (120 min), são observadas bandas Si-O-Si de intensidades próximas do tratamento no tempo de cura intermediário (80 min), enquanto a amostra tratada no menor tempo de cura (40 min) apresentou intensidade de bandas Si-O-Si menos intensas que as demais. Portanto, nessa última condição ocorreu, provavelmente, a formação de um xerogel com características mais hidrofílicas.

Na Figura 25B, é observado que os xerogéis do silano TEOS, tratados nas diferentes condições de temperatura de cura, apresentaram características hidrofílicas bastante semelhantes entre si. Porém, nota-se que a temperatura de cura mais elevada (150°C) favoreceu uma discreta diminuição na intensidade das bandas Si-OH ($\sim 3153\text{ cm}^{-1}$, Tabela 9) e uma elevação na intensidade das bandas Si-O-Si (475 cm^{-1} e 1074 cm^{-1}), o que evidencia características mais hidrofóbicas que aquelas observadas para os demais tratamentos (50°C e 100°C).

Como uma das propostas desta tese é a produção de filmes finos envolvendo os dois silanos, com e sem o pré-tratamento com AMT, a Tabela 10 mostra as principais bandas características esperadas para um espectro FTIR obtido a partir de uma mistura física dos xerogéis TEOS/APS.

Tabela 10 - Bandas de absorção características no espectro do infravermelho para a mistura xerogel TEOS/APS.

Número de Onda (cm^{-1})	Atribuição da Banda ao grupo
466	Estiramento Si-O das ligações Si-O-Si reticuladas
696-788	Estiramento simétrico Si-O-Si
1090-1142	Estiramento assimétrico Si-O-Si
1340	Estiramento C-N do grupo amina
1405	Estiramento simétrico Si-O-C
1562	Estiramento assimétrico $-\text{CH}_2$
1642	Estiramento N-H
3152	Estiramento Si-OH
3456	Vibração do grupo O-H da molécula de água

Fontes: ANSARI; NADERI; DEHGHANIAN, 2015; ASADI et al., 2014;

ASADI; NADERI; SAREMI, 2014; BERA et al., 2015; BERA et al., 2016; DEYÁ, 2015; DE GRAEVE et al., 2008; GUPTA; PATHAK; KHANNA, 2012; MANSUR et al., 2000; NADERI et al., 2013; PALIMI et al., 2014; PHANASGAONKAR; RAJA, 2009; PARHIZKAR; RAMEZANI; VAEZI; KAZEMZADEH, 2014; RAMEZANZADEH; SHAHRABI, 2018; SILVERSTEIN et al., 2002; SUGAMA, 2005; WANG et al., 2012; VAN OOIJ et al., 2005; WANG et al., 2007; YANG et al., 2012; YU et al., 2016.

Algumas das bandas apresentadas na Tabela 10 também estão identificadas na Figura 26. Os espectros de absorção no infravermelho para a mistura xerogel dos silanos TEOS/APS, tratados em diferentes tempos de cura (40, 80 e 120 min) e a temperatura constante (100 °C), são observados na Figura 26A. Por outro lado, a Figura 26B apresenta os resultados para a mistura xerogel dos silanos TEOS/APS, tratados em diferentes temperaturas de cura (50, 100 e 150 °C) e tempo constante (120 min).

Figura 26 - Espectros de FTIR da mistura xerogel dos silanos TEOS/APS curadas na estufa em (A) diferentes tempos de cura (40, 80 e 120 min) a 100°C e (B) em diferentes temperaturas de cura (50, 100 e 150 °C), após 120 min de tratamento (continua).

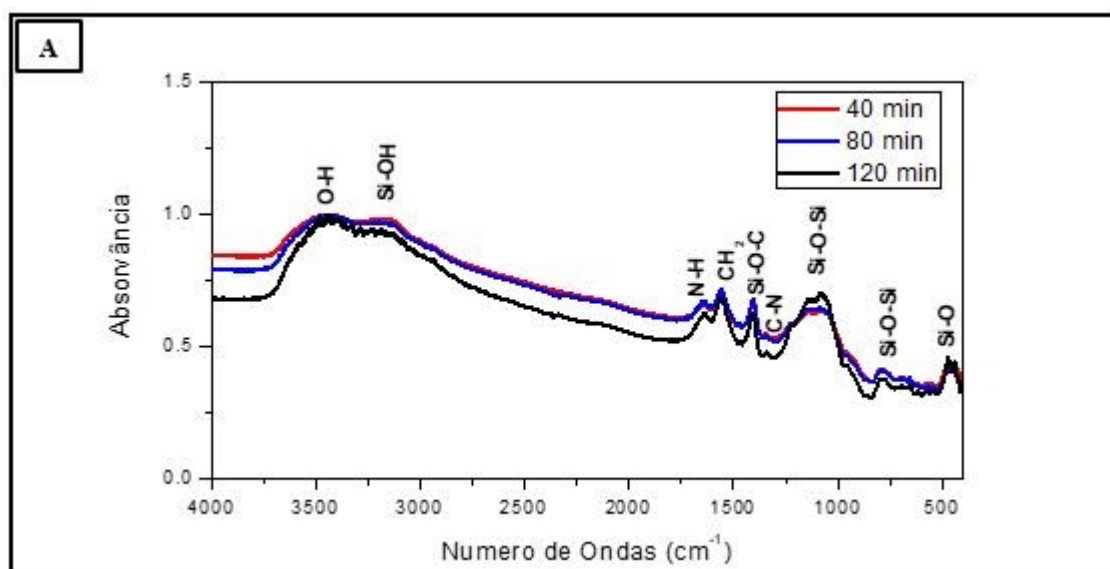
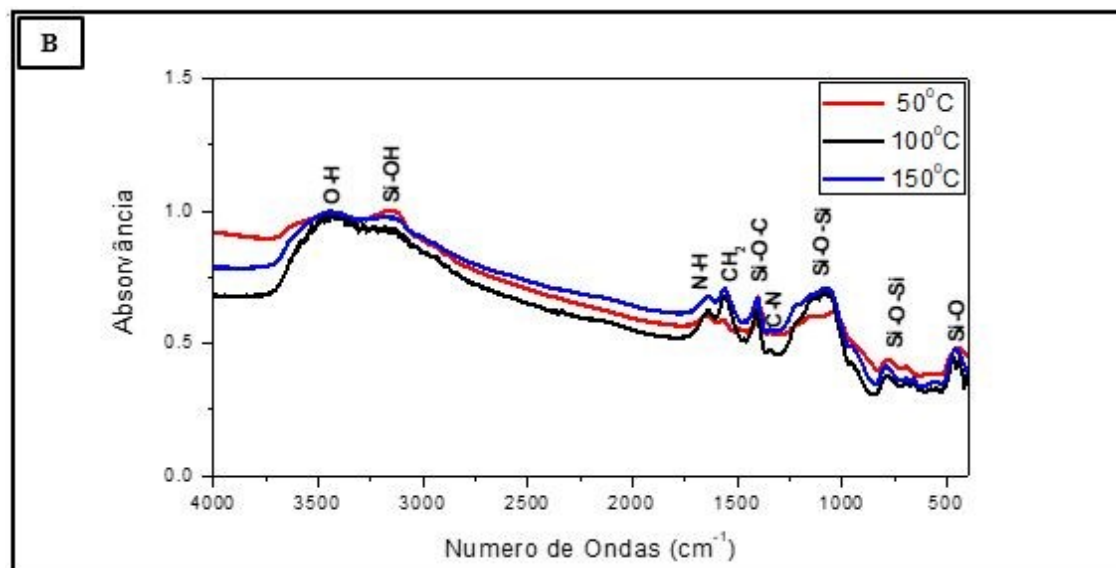


Figura 26 - Espectros de FTIR da mistura xerogel dos silanos TEOS/APS curadas na estufa em (A) diferentes tempos de cura (40, 80 e 120 min) a 100°C e (B) em diferentes temperaturas de cura (50, 100 e 150 °C), após 120 min de tratamento (conclusão).



Fonte: O autor, 2021.

A partir da Figura 26A é possível verificar que o aumento do tempo de cura favoreceu a formação de um xerogel da mistura dos silanos TEOS/APS com características menos hidrofílicas, reveladas em uma pequena variação decrescente da intensidade da banda Si-OH ($\sim 3152 \text{ cm}^{-1}$, Tabela 10) e -OH ($\sim 3456 \text{ cm}^{-1}$, Tabela 10). Pode-se observar ainda que, diferentemente dos xerogéis dos silanos APS (Figura 24A) e TEOS (Figura 25A) isolados, que apresentaram características mais hidrofóbicas no tempo intermediário de cura (80 min), o xerogel da mistura dos silanos TEOS/APS preparado utilizando o maior tempo de cura (120 min) apresentou bandas de estiramento assimétrico Si-O-Si ($\sim 1090\text{-}1142 \text{ cm}^{-1}$, como apresentado na Tabela 10) ligeiramente mais intensas que aqueles preparados nos menores tempos de cura (40 e 80 min), onde são observadas bandas de intensidades menores e bastante semelhantes entre si. Contudo, nota-se que as bandas de estiramento simétrico Si-O-Si ($\sim 696\text{-}788 \text{ cm}^{-1}$, como apresentado na Tabela 10) da amostra tratada no maior tempo de cura (120 min) mostrou-se menos intensa, embora próximas daquelas observadas para os demais tratamentos de cura.

Por outro lado, nota-se na Figura 26B que o aumento da temperatura de cura de 50 °C para 100 °C proporcionou um decréscimo na intensidade das bandas hidrofílicas Si-OH ($\sim 3152 \text{ cm}^{-1}$, Tabela 10) para menores valores de absorvância. Quando comparadas com a maior temperatura de cura (150 °C), observa-se uma mudança mais discreta da intensidade em relação à banda assinalada na menor temperatura de cura (50°C). As bandas hidrofóbicas Si-

O-Si de estiramento assimétrico ($\sim 1090\text{-}1142\text{ cm}^{-1}$, como apresentado na Tabela 10) apresentaram intensidades maiores e semelhantes quando a mistura de xerogéis foi tratada nas temperaturas de cura mais elevadas (100°C e 150°C), com um discreto aumento na intensidade da banda quando curada a 150°C .

A análise das Figuras 24A e 25A mostrou que os xerogéis dos silanos tratados de forma isolados, APS (Funcional) e TEOS (Não-Funcional), apresentaram características semelhantes entre si, quanto aos efeitos do tempo de cura na hidrofobicidade do xerogel produzido. Nestes casos, concluiu-se que o tempo de 80 min deva ser o ideal para a cura dos revestimentos produzidos a partir das síls destes silanos isoladamente. Diferentemente, quando avaliados os resultados referentes ao xerogel da mistura dos silanos TEOS/APS (Figuras 26A) nas diferentes condições de tempo de cura utilizados na presente tese, verifica-se que o maior tempo de cura (120 min) foi favorável à formação de filmes com característica mais hidrofóbicas. Chico et al., (2007) estudaram o efeito do tempo de cura (15 min, 1 h, 2 h, 3 h, 5 h e 24 h) nas propriedades de barreira do silano, 3-aminopropiltrietoxissilano (APS – $t_{\text{imersão}} = 60\text{s}$) a temperatura constante (75°C), aplicado sobre substrato de aço. Os autores afirmaram que um tempo de cura inadequado (15 min a 3h) pode resultar em um filme poroso, com baixa densidade de reticulação da camada hidrofóbica de siloxanos (Si-O-Si). Por outro lado, a aplicação de um tempo ótimo de cura, inerente de cada sistema (no caso, 5h), favoreceu a formação de uma camada menos porosa. Esses autores ainda verificaram que um aumento posterior do tempo de cura que excedeu a faixa ótima (24h), favoreceu a formação de um filme reticulado, porém quebradiço. Outros autores verificaram também que um tempo de cura que exceda a faixa ótima pode levar à formação de um filme de silano frágil, que promove a difusão do eletrólito agressivo para o substrato (ASADI; NADERI; SAREMI, 2014; FRANQUET et al., 2003, PHANASGAONKAR; RAJA, 2009).

No que se refere à temperatura de cura (Figuras 24B, 25B e 26B), foi verificado, tanto para os silanos isolados (APS e TEOS) como para a mistura (TEOS/APS), que o aumento da temperatura favoreceu a formação de xerogéis mais hidrofóbicos. Assim, em todos os casos, a melhor temperatura de cura para a produção dos filmes finos de silanos foi a de 150°C . O aumento da intensidade das bandas de absorção das ligações Si-O-Si assimétricas com o aumento da temperatura de cura em tratamento térmico de silanos concorda com outros trabalhos já reportados (ANSARI; NADERI; DEHGHANIAN, 2015; CONDE et al., 2006). Porém, é válido ressaltar que a intensidade das bandas Si-O-Si do xerogel APS (Figura 24B) e da mistura TEOS/APS (Figura 26B), produzidos usando tratamento térmico a 100°C , não se mostrou muito diferente dos resultados obtidos quando a temperatura de 150°C foi usada.

Ansari, Naderi e Dehghanian (2015) estudaram filmes híbridos dos silanos (γ -GPS+TEOS+MTES) produzidos sobre substratos de aço inoxidável em diferentes tempos (5, 30 e 60 min) e temperaturas (100, 150 e 200 °C) de cura e também relataram sobre as peculiaridades de cada sistema formado por diferentes silanos, que levaram à produção de revestimentos com propriedades corrosivas aprimoradas. Os autores mostraram que os filmes finos produzidos nas menores condições de cura (5 min e 100°C) revelaram comportamento anticorrosivo inferiores quando comparados ao tratamento térmico intermediário (30 min; 150°C). Esse fato pode estar relacionado à baixa densidade de reticulação do revestimento formado, refletida na menor intensidade da banda assimétrica Si-O-Si ($\sim 1050\text{ cm}^{-1}$), característica da menor condição de cura. Por outro lado, o desempenho protetor do revestimento híbrido produzido foi afetado negativamente em maiores condições de cura (60 min; 200°C), provavelmente devido à formação de uma estrutura altamente reticulada, embora quebradiça, o que facilitou a formação de trincas no filme.

Sabendo que a formação de um filme de silano com uma rede Si-O-Si (siloxano) bem reticulada pode funcionar como um revestimento de barreira hidrofóbica, impedindo o transporte de água/ions através da interface revestimento/metal e proporcionando um aumento da resistência a corrosão dos filmes formados (ANSARI; NADERI; DEHGHANIAN, 2015; CHICO et al., 2012; CERTHOUX et al., 2013; DÍAZ-BENITO et al., 2010; MONTTOYA et al., 2014; SHARMA; EDDY, 2011; VAN OOIJ et al., 2005), as informações obtidas através das análises de FTIR foram fundamentais para escolher as temperaturas e tempos usados para a cura dos revestimentos AMT/TEOS, AMT/APS, AMT/APS/TEOS e AMT/TEOS/APS propostos nessa tese. Desse modo, a partir destes resultados, os revestimentos citados foram produzidos sobre substratos de aço carbono, como apresentado na seção 2.4, utilizando as mesmas condições de tratamento térmico, a fim de verificar esse efeito nas propriedades anticorrosivas dos filmes finos de silano produzidos.

3.2. Caracterização dos sistemas Aço/AMT/APS – GRUPO I

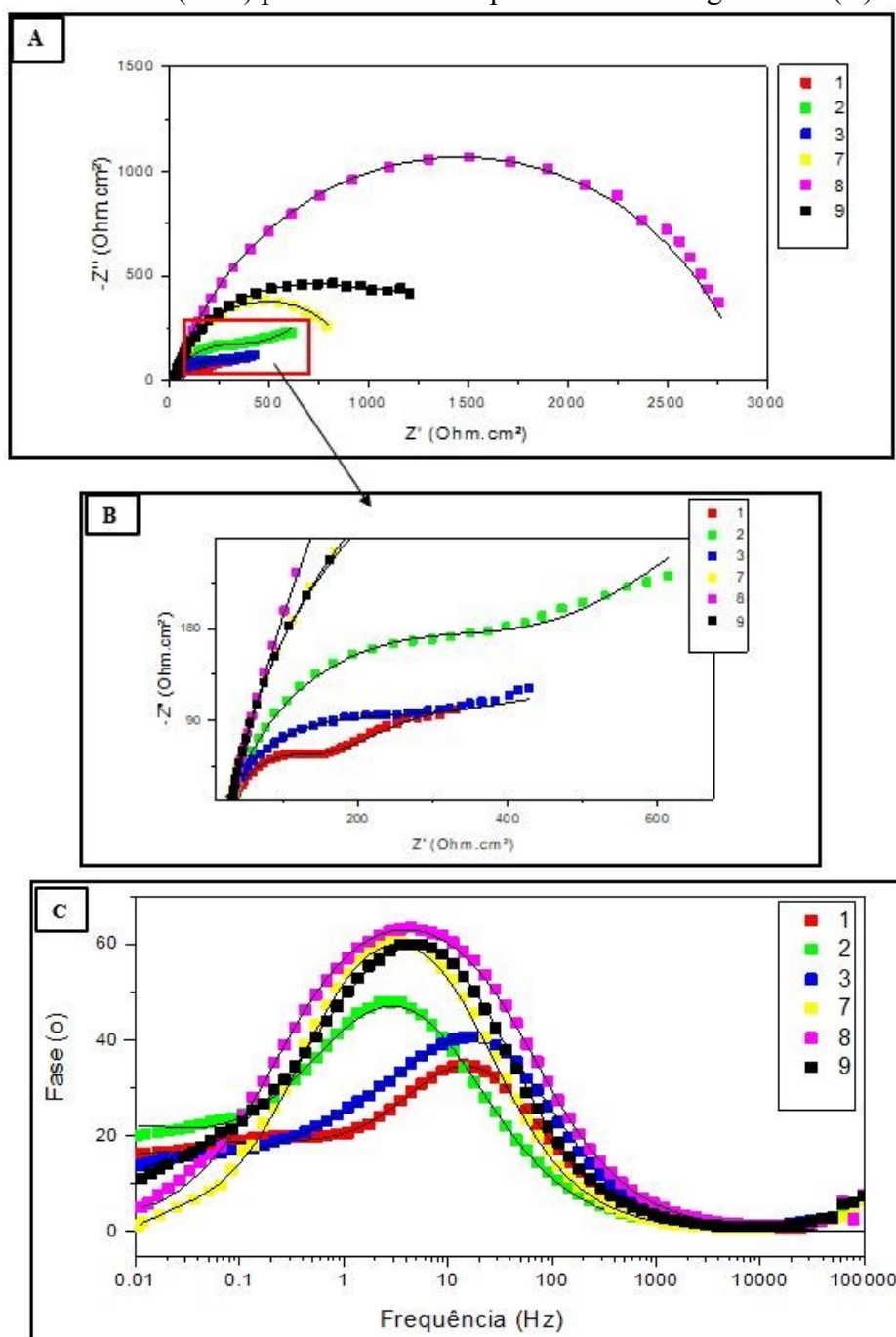
Os revestimentos produzidos sobre aço carbono envolvendo o inibidor AMT e o silano funcional APS, doravante denominados revestimentos do Grupo 1, foram caracterizados quanto ao seu comportamento eletroquímico por espectroscopia de impedância eletroquímica (EIE). Este grupo compreende os revestimentos preparados nas condições dos Experimentos 7

(Aço/AMT/APS: 100 °C e 40 min), 8 (Aço/AMT/APS: 100 °C e 80 min), 9 (Aço/AMT/APS: 100 °C e 120 min), 10 (Aço/AMT/APS: 50 °C e 80 min) e 11 (Aço/AMT/APS: 150 °C e 80 min). Os resultados referentes aos sistemas envolvendo o aço submetido ao tratamento alcalino (Experimentos 1), Aço/AMT (Experimentos 2) e Aço/APS (Experimento 3) também são apresentados, para comparação. As amostras selecionadas foram também avaliadas quanto à morfologia, características químicas e hidrofobicidade.

3.2.1. Espectroscopia de impedância eletroquímica (EIE) de todos os sistemas Aço/AMT/APS

A fim de verificar as melhores condições de tratamento térmico usadas nesse trabalho, visando a produção de filmes finos AMT/APS com características anticorrosivas, sobre substrato de aço, a técnica de EIE foi utilizada para avaliar eletroquimicamente todos os sistemas substrato/filmes produzidos. As Figuras 27 e 28 mostram os resultados dos diagramas de EIE dos diferentes sistemas preparados em temperatura de cura constante (100 °C) e tempo de cura constante (80 min), respectivamente, em meio de NaCl 0,5 mol L⁻¹. Os resultados referentes ao aço carbono submetido à tratamento alcalino (Experimento 1), ao aço pré-tratado com AMT (Experimento 2) e ao aço revestido apenas com o silano APS (Experimento 3) no mesmo meio, também são apresentados, para comparação.

Figura 27 – Diagramas de Nyquist para os sistemas Aço/AMT/APS produzidos em aço carbono a Temperatura de cura constante (100°C) e tempos de cura variáveis (40, 80 e 120 min), em solução de NaCl 0,5 mol L⁻¹ (A). Ampliação da Figura 27A (B). Diagramas de Bode (Fase) para as amostras apresentadas na Figura 27A (C).



Legenda: Experimento 1 - Aço submetido ao tratamento alcalino;
 Experimento 2 - sistema Aço/AMT; Experimento 3 - sistema Aço/APS ($T = 150^\circ\text{C}$ e $t = 80$ min); Experimento 7 - sistema Aço/AMT/APS ($t = 40$ min); Experimento 8 - sistema Aço/AMT/APS ($t = 80$ min); e Experimento 9 - sistema Aço/AMT/APS ($t = 120$ min).

Fonte: O autor, 2021.

A partir da Figura 27A nota-se um aumento dos arcos capacitivos de todos os sistemas AMT/APS produzidos em diferentes tempos de cura (Experimentos 7, 8 e 9), quando comparados ao aço submetido ao tratamento alcalino (Experimento 1) e aos ensaios usando os sistemas aço/AMT (Experimento 2) e aço/APS (Experimento 3). A ampliação dos arcos capacitivos desses sistemas preparados isoladamente pode ser visualizada na Figura 27B. Dois arcos capacitivos são observados para o aço submetido ao tratamento alcalino (Experimento 1), o que pode ser atribuído a duas constantes de tempo, provavelmente relacionadas a uma camada externa de óxido / hidróxido de ferro porosa cobrindo o substrato de aço. Semicírculos deformados e grandes também foram observados para os sistemas aço/AMT e aço/APS (Experimentos 2 e 3, respectivamente), sugerindo que revestimentos protetores imperfeitos foram formados quando filmes AMT ou APS isolados cobriram o substrato.

Os diagramas de Bode (Fase) para as amostras mostradas na Figura 27A são apresentados na Figura 27C. A partir desta é possível observar um valor máximo de ângulo de fase em valores de média frequência e um grande platô em frequências mais baixas para o aço submetido a tratamento alcalino (Experimento 1). Comportamento semelhante pode ser observado para os revestimentos produzidos nas condições dos Experimentos 2 e 3. Assim, esses resultados complementam e concordam com a observação do diagrama de Nyquist (Figura 27A).

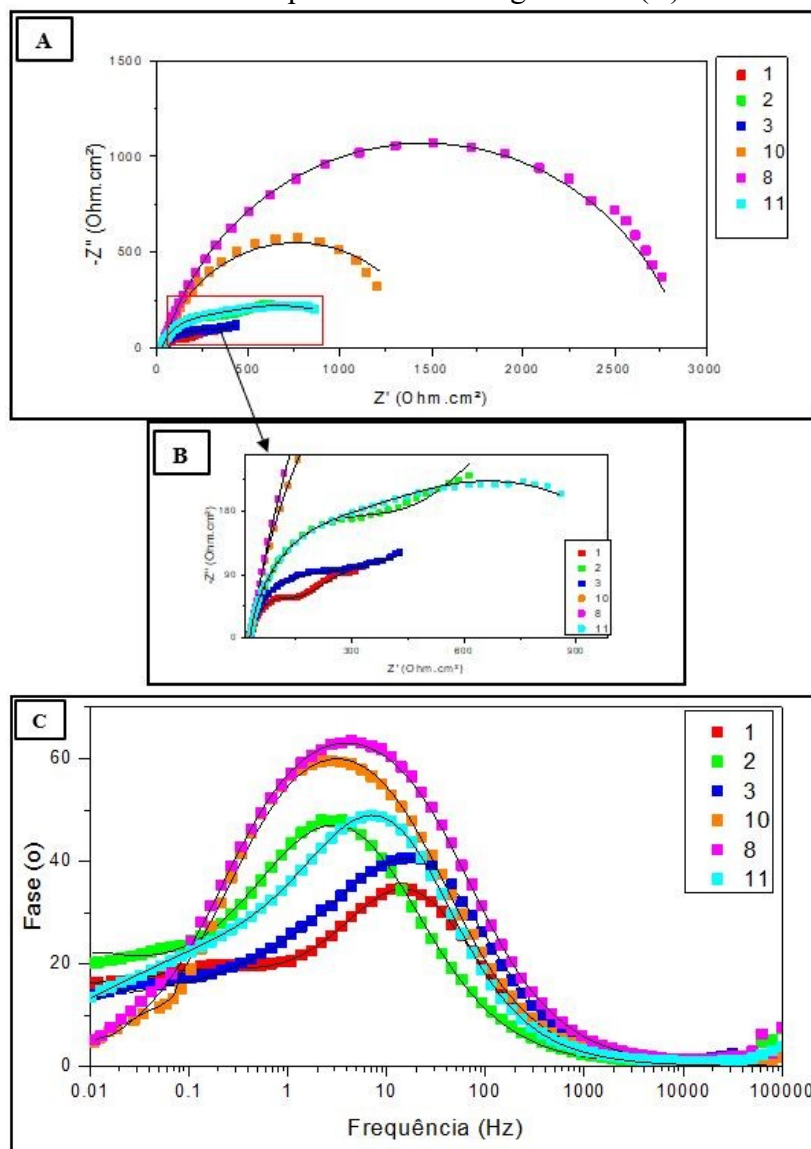
Por outro lado, apenas uma constante de tempo foi observada para os sistemas aço/AMT/APS produzidos a 100 °C na Figura 27A, independente do tempo de cura utilizado. Além disso, esses sistemas exibiram apenas um valor máximo de ângulo de fase em valores de frequência intermediários (Figura 27C), sugerindo que, nessas condições, o aço foi recoberto por revestimentos AMT/APS compactos e sem defeitos. Portanto, os resultados da Figura 27 comprovam que a associação do tratamento prévio da superfície do substrato com o inibidor AMT e a posterior deposição do silano APS contribuíram para o aumento da resistência à corrosão do aço nas condições estudadas. Tendência semelhante foi observada por Palanivel, Huang e Van Ooij (2005) no uso de diferentes inibidores azóis. Os autores adicionaram os inibidores orgânicos de corrosão Tolitriazol e benzotriazol à solução dos silanos (bis- (3-trietetoxissililpropil)tetrassulfeto, bis-(trimetoxissililpropil)amina e Viniltriacetoxissilano (VTAS)) para aprimorar o desempenho anticorrosivo desses filmes em solução de NaCl 0,5 mol L⁻¹. Desse modo, verificaram que os filmes mistos silano-inibidor formaram fortes ligações metalo-orgânicas, juntamente com as unidades hidrofóbicas de Si-O-Si que formam os revestimentos. Os autores concluíram que a incorporação dos inibidores

orgânicos nos filmes de silanos mostrou um efeito positivo no desempenho de corrosão do sistema. Embora no presente estudo o inibidor não tenha sido adicionado à solução do silano APS, mas sim depositados previamente à formação do filme do mesmo, resultados semelhantes foram obtidos, confirmando a eficiência do sistema inibidor/silano aqui proposto.

No entanto, ao compararmos os sistemas aço/AMT/APS entre si, pode-se verificar que o aumento do tempo de 40 min (Experimento 7) para 80 min (Experimento 8) provocou um aumento significativo do diâmetro do arco capacitivo no Diagrama de Nyquist (Figura 27A). Por outro lado, o posterior aumento do tempo de tratamento térmico de 80 min (Experimento 8) para 120 min (Experimento 9) levou a uma diminuição do arco capacitivo e a um discreto do ângulo máximo de fase para menores valores de frequência, embora este sistema ainda apresente um maior diâmetro do arco capacitivo e um ligeiro deslocamento do ângulo máximo de fase para maiores valores de frequência ao observado no sistema tratado em menor tempo de cura (40 min). Esse resultado sugere que 80 min seria o melhor tempo de cura a ser empregado para aumentar as características anticorrosivas do sistema aço/AMT/APS e concorda com as condições verificadas na Figura 24A para o tratamento térmico do xerogel de silano.

A Figura 28 apresenta os diagramas de Nyquist (Figura 28A) e Fase (Figuras 28C), para os sistemas Aço/AMT/APS, produzidos agora em tempo de cura constante (80 min) e diferentes temperaturas de cura (50 °C, 100 °C e 150 °C). Os mesmos sistemas usados como comparação e apresentados na Figura 27 também estão presentes nessa figura.

Figura 28 – Diagramas de Nyquist para os sistemas Aço/AMT/APS produzidos em aço carbono em tempo de cura constante (80 min) e Temperaturas de cura variáveis (50, 100 e 150 °C), em solução de NaCl 0,5 mol L⁻¹ (A). Ampliação da Figura 28A (B). Diagramas de Bode (Fase) para as amostras apresentadas na Figura 28A (C).



Legenda: Experimento 1 - Aço submetido ao tratamento alcalino; Experimento 2 - sistema Aço/AMT; Experimento 3 - sistema Aço/APS (T = 150 °C e t = 80 min); Experimento 10 - sistema Aço/AMT/APS (T = 50°C); Experimento 8 - sistema Aço/AMT/APS (T = 100°C); e Experimento 11 - sistema Aço/AMT/APS (T = 150°C).

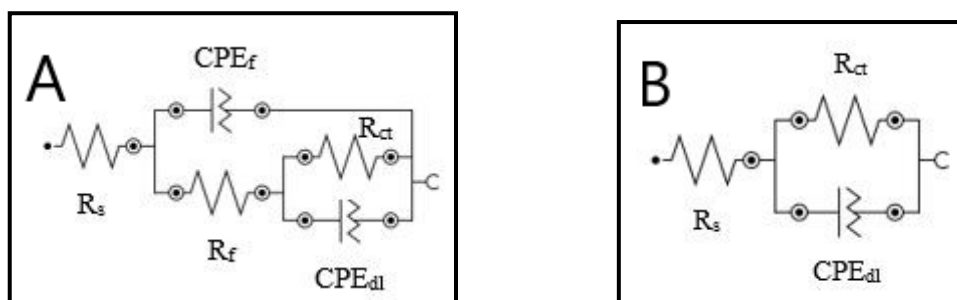
Fonte: O autor, 2021.

Ao analisar a Figura 28A, nota-se que, independentemente da temperatura de tratamento térmico utilizada para produção dos revestimentos AMT/APS, os diagramas de Nyquist mostram que todos estes sistemas exibiram arcos capacitivos com maior diâmetro do

semicírculo do que aqueles encontrados para os sistemas produzidos nas condições dos Experimentos 1 (aço submetido ao tratamento alcalino), 2 (aço/AMT) e 3 (aço/APS). A Figura 28B apresenta uma ampliação dos arcos capacitivos desses sistemas preparados isoladamente, assim como do sistema 11. Na comparação dos sistemas AMT/APS entre si, verifica-se que a variação da temperatura de 50 °C (Experimento 10) para 100 °C (Experimento 8) contribuiu para um aumento significativo do diâmetro do arco capacitivo no diagrama de Nyquist (Figura 28A). Este resultado também é refletido com um discreto aumento no ângulo máximo de fase em valores de média frequência (Figura 28C). No entanto, o posterior aumento da temperatura de 100°C (Experimento 8) para 150°C (Experimento 11) causou uma redução do diâmetro do arco capacitivo, até mesmo quando comparado ao sistema preparado em menor temperatura (Experimento 10). Portanto, os resultados anticorrosivos apresentados pelo sistema aço/AMT/APS, produzido nas condições do Experimento 11, foram inferiores aos verificados para os demais sistemas. A Figura 28B também apresenta a ampliação do arco capacitivo obtido por esse sistema (Experimento 11). A partir desta é possível notar que o filme fino curado a 150 °C também exibiu um achatamento do arco capacitivo, sugerindo a presença de duas constantes de tempo. No entanto, apenas um ângulo máximo de fase foi observado em valores intermediários de frequência (Figura 28C), sendo menor do que os verificados para os sistemas aço/AMT/APS produzidos em menores valores de temperatura (Experimentos 10 e 8). Desse modo, esse experimento sugere que a temperatura de 100 °C seria a ideal para o tratamento térmico dos revestimentos AMT/APS. Além disso, o uso de 150 °C produziria o filme AMT/APS com as piores propriedades anticorrosivas. Esse resultado, em princípio, não concorda com aqueles verificados na Figura 24B, para o tratamento térmico do xerogel do silano, contudo, é necessário lembrar que a degradação do AMT parece iniciar a 150 °C, conforme mostrado na Figura 23B, o que pode ter influenciado nos resultados obtidos na Figura 28.

Os resultados de EIE podem ser melhor interpretados em termos de modelos de circuitos elétricos equivalentes (Figura 29), onde os dados referentes à resistência de transferência de carga (R_{tc}) e capacitância da dupla camada elétrica (C_{dl}) são obtidos pela simulação do processo eletroquímico (ALIBAKHSHI et al., 2018; ASADI; NADERI; SAREMI, 2014; ANSARI; NADERI; DEGHANIAN, 2015).

Figura 29 - Modelos de circuitos elétricos equivalentes utilizados para simular os dados de EIE dos sistemas Aço/AMT/APS imersos em solução de NaCl 0,5 mol L⁻¹.



Legenda: (A) aço submetido ao tratamento alcalino (Experimento 1), sistema Aço/AMT (Experimento 2), o sistema Aço/APS (Experimento 3), sistema Aço/AMT/APS em T = 150°C e t = 80 min (Experimento 11); e (B) sistemas Aço/AMT/APS produzidos em T = 100 °C e t = 40 min (Experimento 7), T = 100 °C e t = 80 min (Experimento 8), T = 100 °C e t = 120 min (Experimento 9), e T = 50 °C e t = 80 min (Experimento 10).

Fonte: O autor, 2021.

Sabe-se que o valor de R_{ct} reflete a capacidade que o filme possui de impedir o fluxo de corrente entre as áreas anódicas e catódicas do substrato metálico. Assim, quanto maior o valor de R_{ct} mais resistente à corrosão é o filme produzido sobre a superfície metálica. Por sua vez, através das medidas C_{dl} é possível estimar o acúmulo de cargas na superfície do filme, o que está relacionado com a quantidade de eletrólito absorvido pelos revestimentos. Isto ocorre porque a água, quando acumulada na cadeia do filme de silano, mesmo em pequenas quantidades, pode modificar a constante dielétrica do filme (HARRINGTON; DRIESSCHE, 2004; VAN OOIJ et al., 2005). A capacitância do revestimento é definida como:

$$C = \frac{\epsilon \epsilon_0 S}{d} \quad (5)$$

Onde S é a área superficial, d a espessura do filme, ϵ e ϵ_0 são, respectivamente, as constantes dielétricas relativa (na interface filme solução) e absoluta (ou permissividade no vácuo, igual a $8,84 \times 10^{-12} \text{ F.m}^{-1}$).

Quando a água penetra através de poros e/ou fissuras presentes no revestimento, a constante dielétrica do filme aumenta. A partir da equação 5, pode-se observar que o aumento de ϵ leva a um aumento da capacitância do sistema. Portanto a elevação da capacitância da dupla camada depende da quantidade de água absorvida na interface revestimento/substrato e da adesão do revestimento ao substrato. Assim, um valor baixo de C_{dl} indica que o filme apresenta uma boa propriedade de barreira para permeação de água, íons agressivos (Cl^-) e

oxigênio (AKBARZADEH; NADERI; MAHDAVIAN, 2019; FRANQUET et al., 2003; MISZCZYK; DAROWICKI, 2018). Em suma, um elevado valor de R_{ct} e uma diminuição no valor de C_{dl} estão associados a uma melhor proteção anticorrosiva fornecida pelo revestimento (QIANG et al., 2016).

A partir da análise das Figuras 27 e 28 é possível observar que as amostras preparadas nas condições dos Experimentos 1 (Aço submetido a tratamento alcalino), 2 (Aço/AMT), 3 (Aço/APS – 150 °C; 80min) e 11 (Aço/AMT/APS – 150 °C; 80min) apresentaram duas constantes de tempo, referentes a dois processos eletroquímicos diferentes que ocorrem na interface eletrodo/eletrolito. Desse modo, o circuito ilustrado na Figura 29A foi utilizado para simular os dados de impedância desses ensaios. Para a amostra 1, onde o substrato não recoberto, é tratado apenas com NaOH, sugere-se que a constante de tempo em altas frequências seja atribuída a uma provável camada porosa de óxido/hidróxido de ferro formada na superfície metálica. Já a segunda constante de tempo, em baixa frequência, estaria associada com a reposta da interface metal/solução (ASADI; NADERI; SAREMI, 2014). Nos ensaios 2, 3 e 11, a constante de tempo em altas frequências podem ser relacionadas ao filme formado pelo inibidor AMT, pelo silano APS e pelo sistema AMT/APS tratado termicamente a 150 °C por 80 min, respectivamente. Em todos esses casos, o efeito protetor desses filmes deve ser ineficaz, e a constante de tempo em baixas frequências estaria associada aos comportamentos eletroquímicos do aço carbono no meio corrosivo (ASADI; NADERI; SAREMI, 2014; DEFLORIAN et al., 2010).

O circuito ilustrado na Figura 29B foi utilizado para simular os dados de impedância dos revestimentos preparados nas condições dos Experimentos 7 (Aço/AMT/APS – 100 °C; 40 min), 8 (Aço/AMT/APS – 100 °C; 80 min), 9 (Aço/AMT/APS – 100 °C; 120 min) e 10 (Aço/AMT/APS – 50 °C; 80 min), os quais, segundo a análise dos diagramas de Nyquist e Bode (Figuras 27 e 28), apresentaram apenas uma constante de tempo. Nestes casos, considerou-se que a interface eletrodo/solução era composta por um filme compacto do sistema inibidor/silano e o meio corrosivo. Nessas condições, considerou-se que o aço carbono foi efetivamente protegido e não está exposto ao meio corrosivo. Modelos semelhantes foram utilizados por Chico et al., (2007) em seu estudo de revestimentos produzidos com dois tipos de silanos, em diferentes tempos de cura.

Para melhorar a qualidade dos ajustes, os capacitores nos circuitos apresentados na Figura 29 foram substituídos por elementos de fase constante (CPE), que descrevem de maneira mais próxima o comportamento não ideal desses sistemas (ASADI; NADERI; SAREMI, 2014, CHICO et al., 2007; FRANQUET et al., 2003). Uma vez que a rugosidade da

superfície pode tornar o revestimento um capacitor não ideal, levando à absorção de água de maneira não homogênea no filme, empregar capacitância em vez de elemento de fase constante (CPE) para avaliação da captação de água pode levar a resultados incorretos (AKBARZADEH; NADERI; MAHDAVIAN, 2019; FIGUEIRA; SILVA; PEREIRA, 2015; MISZCZYK; DAROWICKI, 2018). Assim, nos circuitos equivalentes propostos nas Figuras 29A e 29B, R_s representa a resistência da solução, R_{ct} é a resistência à transferência de carga, e CPE_{dl} representa a admitância do elemento de fase constante, associado com a capacitância da dupla camada elétrica, enquanto R_f e CPE_f referem-se à resistência e à admitância do elemento de fase constante da camada externa (inibidor/silano), respectivamente.

O valor da capacitância da dupla camada elétrica (C_{dl}) e da capacitância do filme (C_f) foram calculados a partir da admitância do elemento de fase constante, CPE_{dl} e CPE_f , respectivamente, empregando as Equações 6 e 7 (CANO; LAFUENTE; BASTIDAS, 2010). As curvas simuladas também são apresentadas nos diagramas das Figuras 27 e 28, enquanto os resultados da simulação são mostrados na Tabela 11, juntamente com os valores de N , termo que define o grau de equivalência do elemento de fase constante para um componente capacitivo (ASADI et al., 2014) e χ^2 (Chi-quadrado) que indica a qualidade do ajuste de simulação considerado adequado para valores bem próximos de zero (BAYOUDH et al., 2008).

$$C_{dl} = CPE_{dl}^{\left(\frac{1}{N}\right)} \chi \left(\frac{R_s R_{ct}}{R_s + R_{ct}} \right)^{\left(\frac{1}{N} - 1\right)} \quad (6)$$

$$C_f = CPE_f^{\left(\frac{1}{N}\right)} \chi \left(\frac{R_s R_f}{R_s + R_f} \right)^{\left(\frac{1}{N} - 1\right)} \quad (7)$$

Tabela 11 – Dados obtidos pela simulação dos diagramas de Nyquist e Fase das Figuras 27 e 28, utilizando os circuitos elétricos equivalentes, apresentados na Figura 29.

Experimentos	R_e (Ω)	R_f ($\Omega \text{ cm}^2$)	CPE_f ($F \text{ cm}^{-2}$)	R_{ct} ($\Omega \text{ cm}^2$)	C_{dl} ($F \text{ cm}^{-2}$)	N	χ^2
1	5,90	122	1.46×10^{-4}	437	3.12×10^{-4}	0.833	3.39×10^{-3}
2	5,55	265	1.73×10^{-4}	481	3.68×10^{-4}	0.775	7.09×10^{-3}
3	4,98	218	1.38×10^{-4}	444	3.04×10^{-4}	0.764	9.40×10^{-3}
7	5,57	-	-	931	2.39×10^{-4}	0.868	5.55×10^{-3}
8	5,71	-	-	2867	8.50×10^{-5}	0.817	6.05×10^{-3}
9	5,64	-	-	1127	1.53×10^{-4}	0.846	6.67×10^{-3}
10	5,25	-	-	1470	1.67×10^{-4}	0.820	2.31×10^{-3}
11	5,49	259	1.85×10^{-4}	951	3.54×10^{-4}	0.869	1.66×10^{-3}

Fonte: O autor, 2021.

Confirmando as análises dos diagramas de Nyquist das Figuras 27A e 28A, verifica-se da Tabela 11 que, exceto para o revestimento produzido nas condições do Experimento 11, todos os filmes AMT/APS produzidos apresentaram maiores valores de R_{ct} e menores valores de C_{dl} que das amostras 1, 2 e 3 (aço submetido ao tratamento alcalino, aço/AMT e aço/APS, respectivamente). Tais comportamentos corroboram que os filmes finos AMT/APS poderiam atuar protegendo o aço contra a corrosão no meio corrosivo analisado (ASADI; NADERI; SAREMI, 2014; HU et al., 2012).

Ainda é possível observar que embora os ensaios 2 (aço/AMT) e 3 (aço/APS) tenham apresentado maiores valores de R_{ct} e/ou menores valores de C_{dl} que o aço submetido ao tratamento alcalino (Experimento 1), esses valores foram bem próximos e em mesma ordem de grandeza. Esse baixo desempenho foi refletido em um pequeno aumento no diâmetro do semicírculo do arco capacitivo no diagrama de Nyquist (Figuras 27B e 28B) desses ensaios. Isso pode ser explicado por uma baixa resistência dos filmes AMT (Experimento 2) e APS (Experimento 3), quando aplicados de forma isolada sobre o aço submetido ao tratamento alcalino. Frequentemente, esse comportamento é relacionado com uma penetração espontânea de espécies agressivas do eletrólito na película, o qual posteriormente atinge a superfície metálica, local preferencial para a iniciação da corrosão (RAMEZANZADEH; RAEISI; MAHDAVIAN, 2015).

Levando em consideração os revestimentos AMT/APS produzidos a temperatura constante (100 °C) e em diferentes tempos de cura (Figura 27), é possível observar que

dobrando o tempo de cura de 40 min (Experimento 7) para 80 min (Experimento 8), o valor de R_{ct} aumenta três vezes e o de C_{dl} é reduzido em uma ordem de grandeza. Contudo, elevando o tempo de cura de 80 min (Experimento 8) para 120 min (Experimento 9), o valor de R_{ct} diminuiu por cerca de 2,5 vezes, enquanto C_{dl} aumentou em uma ordem de grandeza. Além disso, quando o tempo de cura dos sistemas AMT/APS é triplicado de 40 min (Experimento 7) para 120 min (Experimento 9), não se observou uma diferença tão significativa nos valores de R_{ct} e C_{dl} .

Dentro desse contexto, os espectros de FTIR obtidos para o AMT em pó e para o xerogel do silano APS (Figuras 23A e 24A, respectivamente), podem auxiliar no entendimento de como a variação do tempo de cura influenciou no comportamento do inibidor AMT juntamente com o silano APS e a interação destes com o metal e, refletindo nos valores de R_{ct} e C_{dl} . No que se refere ao AMT, a Figura 23A mostrou que a variação do tempo de cura manteve todas as características químicas do inibidor no tratamento térmico a 100 °C. No entanto, na análise da Figura 24A é possível perceber a maior intensidade das bandas do grupo hidrofóbico Si-O-Si quando o xerogel foi tratado termicamente por 80 min. Assim, quando o filme fino AMT/APS (Experimento 8) foi tratado termicamente durante este tempo tanto a integridade do inibidor quanto a maior hidrofobicidade do silano APS podem ter contribuído para o maior valor de R_{ct} e menor valor de C_{dl} observados para este sistema quando comparado com aqueles produzidos utilizando as condições dos Experimentos 7 (40 min) e 9 (120 min). Dessa forma, os resultados de EIE verificados na Figura 27 e na Tabela 11 sugerem que, dentro das condições estudadas nesse trabalho, 80 min é o tempo ideal de cura para a produção de um sistema aço/AMT/APS com características anticorrosivas.

Considerando os filmes finos AMT/ APS produzidos a tempo de cura constante de 80 min, os resultados apresentados na Tabela 11 corroboram os diagramas de Nyquist mostrados na Figura 28A. Observa-se que os sistemas preparados nas condições dos Experimentos 10 e 8 (temperaturas de cura de 50 °C e 100 °C, respectivamente), apresentaram maiores diâmetros de arco capacitivo, quando comparados com os experimentos 11 (150°C), 1 (aço submetido ao tratamento alcalino), 2 (filme AMT) e 3 (filme APS). Esse fato é corroborado pelos aumentos dos valores de R_{ct} e menores valores de C_{dl} de ambos os ensaios em relação aos demais. O aumento da temperatura de cura de 50 °C para 100 °C quase dobrou os valores de R_{ct} e causou um decréscimo de cerca de 55 % nos valores de C_{dl} . Essa tendência de aprimoramento no desempenho anticorrosivo com a temperatura de cura também foi observada em trabalhos na literatura, em estudos utilizando diferentes tipos de silanos (ANSARI; NADERI; DEHGHANIAN, 2015; CONDE et al., 2006; PHANASGAONKAR; RAJA, 2009). Esses

autores afirmam que o aumento da temperatura de cura favorece a ocorrência de reações de condensação entre grupos silanóis (Si-OH) produzidos durante a reação de hidrólise, para formar ligações covalentes de siloxanos hidrofóbicos (Si-O-Si), podendo levar à formação de uma rede polimérica mais densa, mais homogênea e com maior grau de reticulação, resultando em uma melhor proteção contra corrosão do substrato metálico.

No entanto, verificou-se uma diminuição no valor de R_{ct} e um aumento em uma ordem de grandeza da C_{dl} , quando os revestimentos AMT/APS foram tratados termicamente a 150 °C (Experimento 11), quando comparado às amostras 10 (50 °C) e 8 (100 °C), mostrando um comportamento antagônico àquele reportado na literatura (ANSARI; NADERI; DEHGHANIAN, 2015; CONDE et al., 2006; PHANASGAONKAR; RAJA, 2009). Assim, deve-se levar em consideração como o tratamento térmico influenciou na estabilidade do inibidor AMT, juntamente com sua interação com o metal e o silano APS. Os espectros de FTIR obtidos para o AMT e para o xerogel do APS nestas condições (Figuras 23B e 24B) podem auxiliar no entendimento dessa questão. Foi verificado que enquanto o aumento da temperatura de cura favoreceu a formação de ligações covalentes de siloxanos hidrofóbicos (Si-O-Si), aumentando a reticulação das camadas (Figura 24B), valores mais elevados desse parâmetro (150 °C) causaram o início da degradação do AMT (Figura 23B), independentemente do tempo de tratamento térmico empregado.

A partir desses resultados, é possível sugerir que o aumento da resistência a corrosão dos sistemas aço/AMT/APS, observado quando a amostra é preparada a 50 °C (Experimento 10) e 100 °C (Experimento 8), foi mais influenciado pela formação das redes de siloxanos do APS do que por qualquer variação na estabilidade do inibidor e em sua interação com o silano. Adicionalmente, é possível inferir que a instabilidade do inibidor AMT em 150 °C provavelmente contribuiu para sua menor eficácia no sistema aço/AMT/APS produzido nestas condições, contribuindo para um menor valor de R_{ct} e maior valor de C_{dl} observados para a amostra obtida nas condições do experimento 11 quando comparada aos demais sistemas (Experimentos 8 e 10).

3.2.2. Caracterização do sistema Aço/AMT/APS selecionado

Os ensaios eletroquímicos de EIE (Figuras 27 e 28) mostraram que a amostra preparada nas condições do Experimento 8, produzida em temperatura e tempo de curas

intermediários (80 min; 100 °C), apresentou o melhor desempenho anticorrosivo entre todos os filmes AMT/APS avaliados no presente estudo. Porém, ainda é necessário entender como as condições de cura selecionadas contribuíram para melhorar as propriedades de proteção anticorrosiva desse ensaio em meio salino e a ação desse sistema no processo de proteção. Portanto, foram produzidas amostras do sistema aço/AMT/APS na condição selecionada (Experimento 8) e suas propriedades morfológicas, químicas, físicas e eletroquímicas foram avaliadas, com o objetivo de melhor compreender suas propriedades de proteção à corrosão. Esses resultados foram também comparados com aqueles obtidos para o aço submetido apenas a tratamento alcalino (Experimento 1), o sistema recoberto com apenas o filme de AMT (Experimento 2) e com o revestimento de silano isolado APS (Experimento 3).

3.2.2.1. Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) do sistema aço / AMT / APS selecionado

As imagens de microscopia eletrônica de varredura (MEV) do sistema aço/AMT/APS selecionado (Experimento 8), bem como aquelas preparadas nas condições dos Experimentos 1 (aço submetido a tratamento alcalino), 2 (aço/AMT) e 3 (aço/APS – 150°C; 80 min), são mostradas na Figura 30.

Figura 30 – Microscopia Eletrônica de Varredura dos sistemas Aço submetido a tratamento alcalino, Aço/AMT, Aço/APS e Aço/AMT/APS. Magnificação 2000X. Legenda: (A) aço submetido apenas a tratamento alcalino (Experimento 1); (B) aço/AMT sem tratamento térmico (Experimento 2); (C) Aço/APS - 150 °C; 80 min (Experimento 3) e (D) Aço/AMT/APS (Experimento 8) (continua).

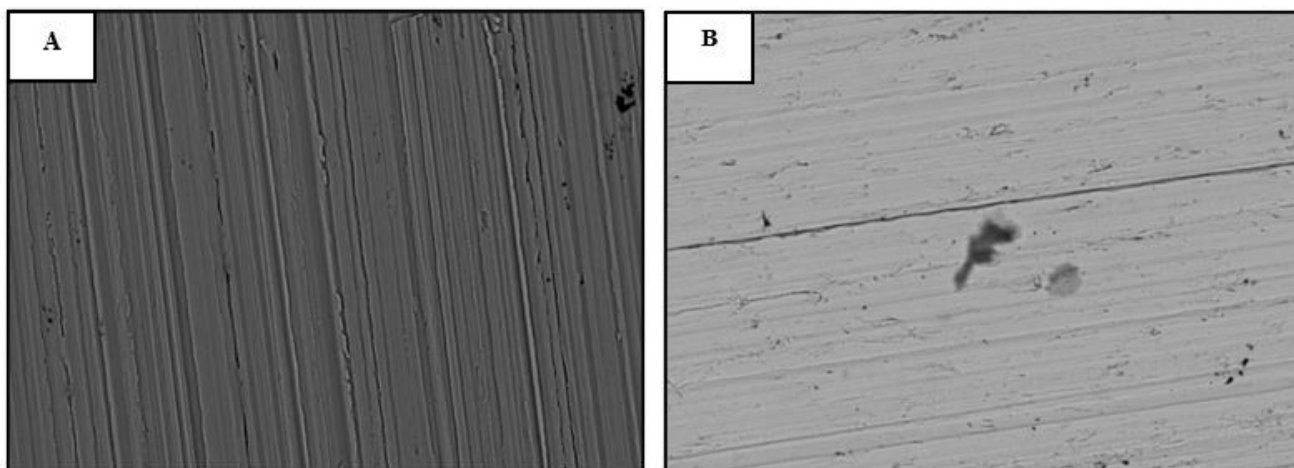
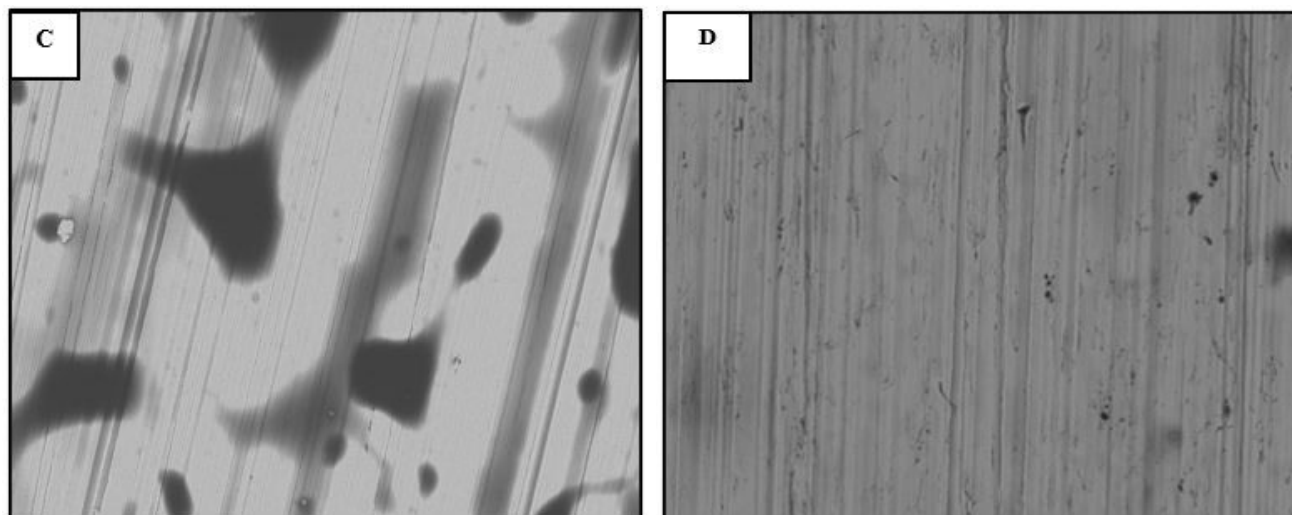


Figura 30 – Microscopia Eletrônica de Varredura dos sistemas Aço submetido a tratamento alcalino, Aço/AMT, Aço/APS e Aço/AMT/APS. Magnificação 2000X. Legenda: (A) aço submetido apenas a tratamento alcalino (Experimento 1); (B) aço/AMT sem tratamento térmico (Experimento 2); (C) Aço/APS - 150 °C; 80 min (Experimento 3) e (D) Aço/AMT/APS (Experimento 8) (conclusão).



Fonte: O autor, 2021.

A superfície do aço submetido apenas a tratamento alcalino (Experimento 1) apresenta sulcos e ondulações criadas durante o processo de preparo da amostra. Essas características são observadas em todas as micrografias superficiais dos filmes. Resultados semelhantes foram mostrados para o silano APS (RAMEZANZADEH; RAEISI; MAHDAVIAN, 2015; TRABELSI et al., 2004), que apresentou uma baixa espessura (menor que 100 nm) quando tratado termicamente a 120 °C por 1 h (RAMEZANZADEH; RAEISI; MAHDAVIAN, 2015).

Embora a morfologia dos substratos de aço tenha sido pouco alterada após recobrimento apenas com AMT (Experimento 2, Figura 30B), maiores alterações podem ser percebidas após o recobrimento com APS isolado (Experimento 3, Figura 30C) e com o sistema Aço/AMT/APS (Experimento 8, Figura 30D). As superfícies dos revestimentos produzidos na condição dos Experimentos 2 (Figura 30B) e 3 (Figura 30C), apresentam heterogeneidades, o que sugere uma possível acumulação do inibidor AMT ou do silano APS, respectivamente, em áreas específicas da superfície do aço carbono. Apesar de não haver estudos na literatura sobre o sistema aço/AMT (Experimento 2), comportamento semelhante foi observado por Gladkikh et al., (2019) em seus estudos de revestimentos de silanos com adição do inibidor Benzotriazol (BTAH) sobre a superfície de aço carbono. Os autores observaram a presença de um filme fino com acumulações de BTAH e silano em áreas específicas do substrato. Portanto, os resultados verificados na Figura 30C podem sugerir que

um possível acúmulo do silano APS ocorreu em áreas específicas da superfície do aço carbono.

Porém, ao analisar a morfologia do sistema aço/AMT/APS produzido nas condições do Experimento 8 (Figura 30D), nota-se uma superfície mais homogênea, que se difere dos tratamentos isolados (Experimentos 2 e 3, Figuras 30B e 30C, respectivamente). Esses resultados sugerem que a presença do AMT sob a camada de silano possibilitou maior uniformidade do sistema final formado, após tratamento térmico nas condições do Experimento 8.

3.2.2.2. Espectroscopia de Energia Dispersiva de Raio-X (EDS) e seção transversal do sistema aço/AMT/APS selecionado

As análises de EDS dos sistemas aço submetido a tratamento alcalino (Experimento 1), aço/AMT (Experimento 2), aço/APS (Experimento 3 – 150 °C; 80 min) e aço/AMT/APS (Experimento 8 - 100°C; 80 min) foram realizadas para avaliar qualitativamente a superfície das amostras obtidas nas condições acima mencionadas. Os resultados dos espectros EDS e imagens de mapeamentos, são mostrados na Figura 31.

Figura 31 - Análises de EDS e mapeamento elementar dos sistemas Aço submetido a tratamento alcalino, Aço/AMT, Aço/APS e Aço/AMT/APS (continua).

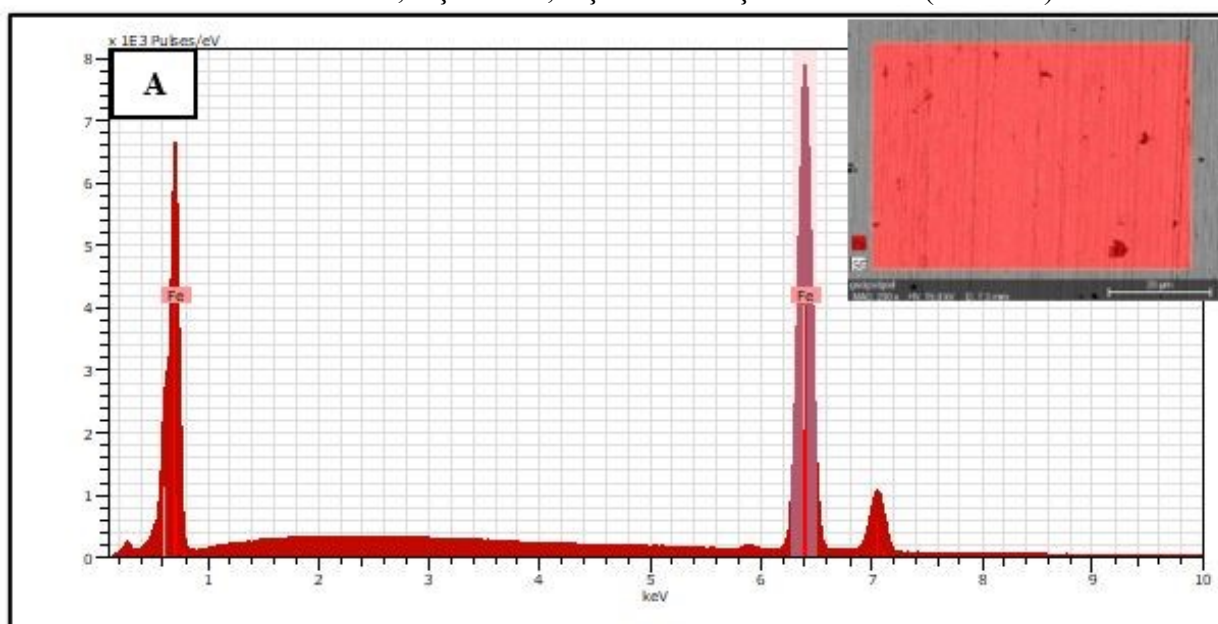
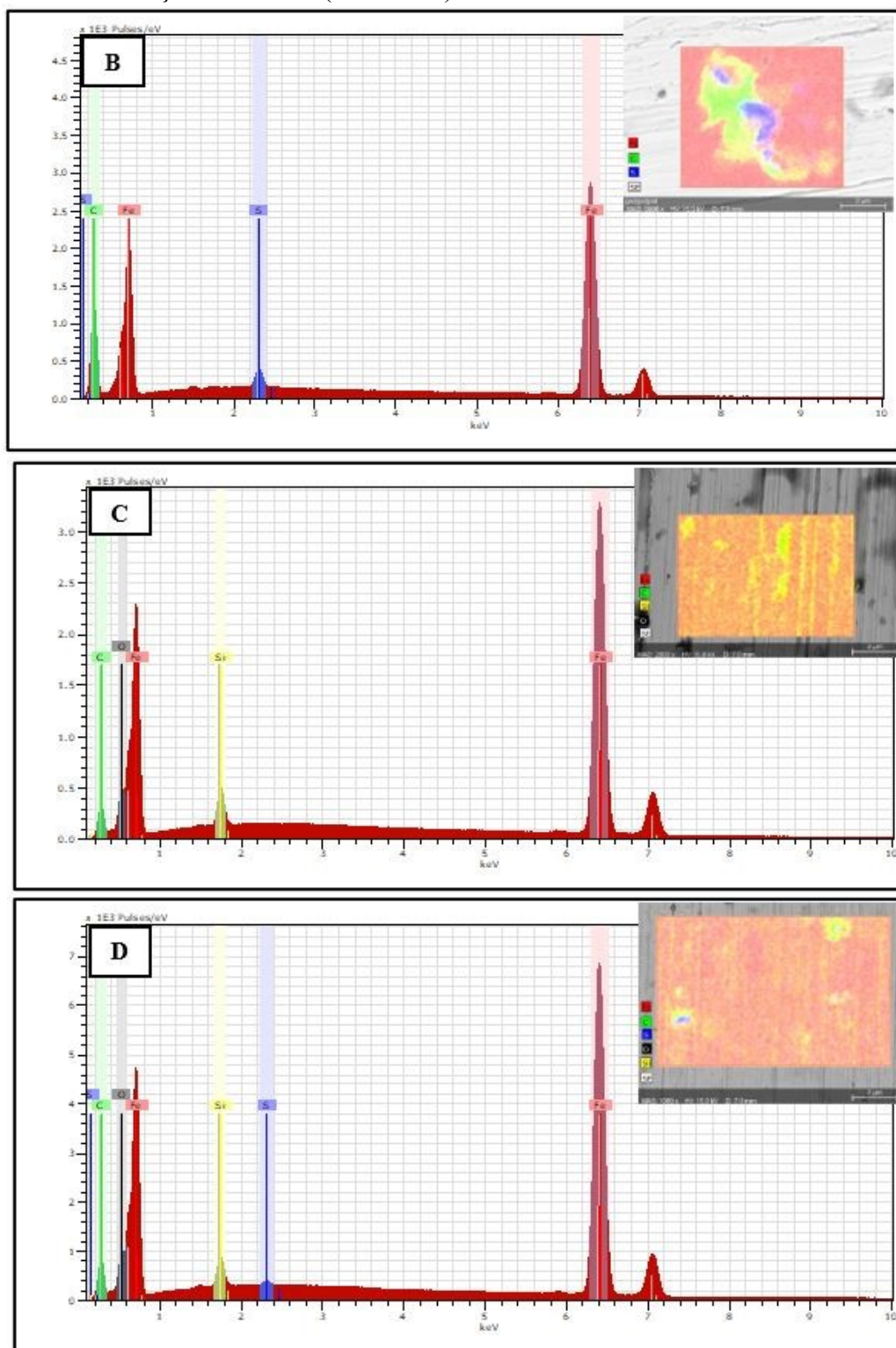


Figura 31 - Análises de EDS e mapeamento elemental dos sistemas Aço submetido a tratamento alcalino, Aço/AMT, Aço/APS e Aço/AMT/APS (conclusão).



Legenda: (A) aço submetido apenas a tratamento alcalino (Experimento 1);
 (B) Aço/AMT sem tratamento térmico (Experimento 2); (C) Aço/APS - 150 °C;
 80 min (Experimento 3) e (D) Aço/AMT/APS - 100 °C; 80 min (Experimento 8).

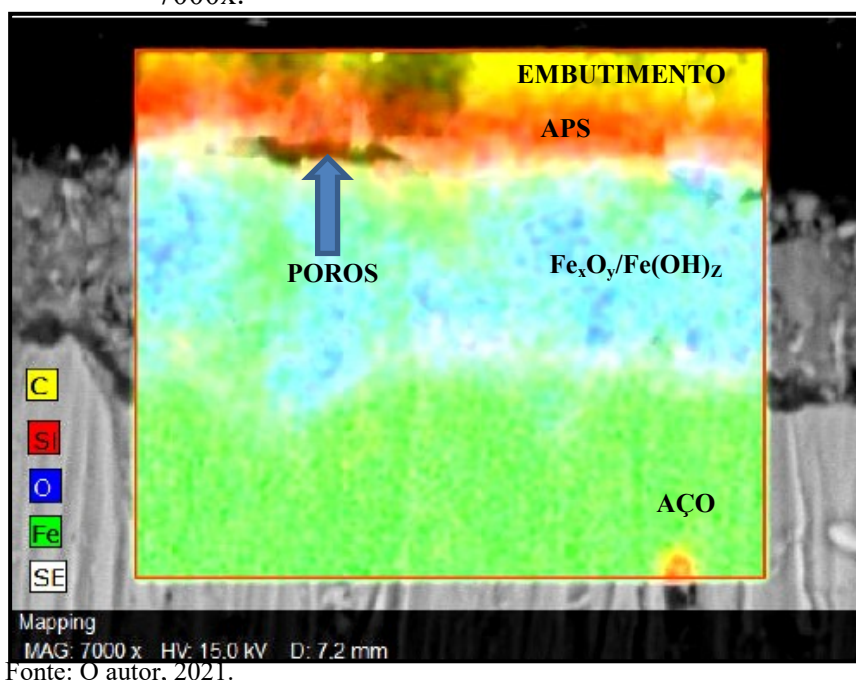
Fonte: O autor, 2021.

A partir da Figura 31, é possível verificar a presença do elemento Fe e C em todas as amostras, provavelmente relacionada ao substrato de aço. Si e O foram detectados na superfície das amostras 3 (Figura 31C) e 8 (Figura 31D) que são aquelas que o aço foi revestido com o silano APS e o filme fino AMT/APS, respectivamente. Esses elementos podem estar relacionados à presença de grupos Si-O-Si, O-Si-O e Si-C nos filmes de silano (PARHIZKAR; RAMEZANZADEH; SHAHRABI, 2018; RAMEZANZADEH; RAEISI; MAHDAVIAN, 2015). O elemento S foi identificado nas amostras preparadas utilizando as condições dos experimentos 2 (Figura 31B) e 8 (Figura 31D), nas quais a superfície do aço foi pré-tratada com o inibidor AMT. No entanto, com a técnica de EDS não foi possível identificar a presença de nitrogênio na superfície das amostras recobertas com o inibidor AMT (Figura 31B) e o silano APS (Figura 31C), provavelmente devido ao fenômeno de absorção de raios-X relacionado à janela Be do detector (GAZULLA et al., 2013).

Ainda na análise da Figura 31, confirma-se, através do mapeamento dos elementos por EDS, que as áreas de acumulações observadas nas amostras 2 (Figura 31B), 3 (Figura 31C) e 8 (Figura 31D), através da análise microscópica, devem-se aos filmes do inibidor AMT (mapeamento: C e S), do silano APS (mapeamento: Si) e do filme fino AMT/APS (mapeamento: Si e S), respectivamente. Sherif e Park (2006) também mostraram que as moléculas do inibidor 2-amino-5-etil-1,3,4-tiadiazol (AETDA), utilizado para proteção de cobre em solução de NaCl 3,0 % m/v, acumularam-se em algumas áreas da superfície do cobre, no entanto uma fina película pode ser observada em quase toda a superfície do substrato.

Adicionalmente, a fim de contribuir para uma melhor compreensão da morfologia e composição do filme AMT/APS (Experimento 8) uma análise da seção transversal em conjunto com as análises elementares de mapeamento EDS foi realizada como mostrado na Figura 32. A presença de carbono na imagem transversal está relacionada à resina utilizada para incorporar a amostra.

Figura 32 - Micrografia da Seção transversal e análises de mapeamento dos principais elementos presentes do sistema Aço/AMT/APS (Experimento 8). Magnificação 7000x.

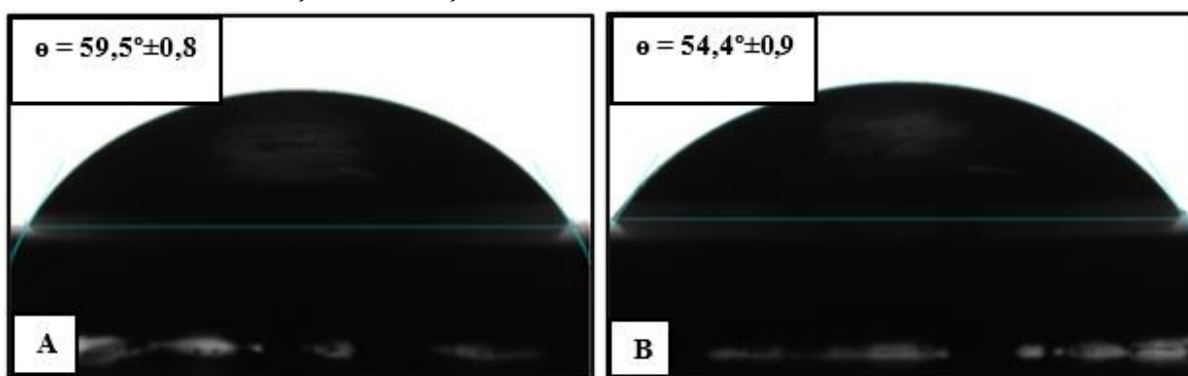


É possível observar que um filme fino foi produzido sobre uma superfície mais espessa e compacta, embora alguns poros possam ser notados entre estes (Figura 32). A análise de EDS apresentada sugere que a camada interna compacta do sistema aço/AMT/APS (Experimento 8) é composta por óxido/hidróxido de ferro aderido ao substrato metálico e recoberta por um filme fino mais externo do silano APS. Outros estudos também relataram a presença de óxido/hidróxido de ferro nas camadas mais internas dos revestimentos de silano (ASADI et al., 2014; GLADKIKH et al., 2019; MONTOYA et al., 2014). Embora átomos de S relacionados ao AMT tenham sido detectados na superfície do sistema aço/AMT/APS (Figura 31D), não foi possível observar a camada deste inibidor pelo mapeamento EDS da seção transversal (Figura 32), provavelmente devido à baixa espessura e à heterogeneidade do filme inibidor Fe-AMT formado, conforme mostrado nos resultados de EDS apresentados na Figura 31B.

3.2.2.3. Molhabilidade e propriedades eletroquímicas do sistema aço / AMT / APS selecionado

Inicialmente, as propriedades de molhabilidade dos sistemas Aço/APS (Experimento 3) e Aço/AMT/APS (Experimento 8) foram avaliadas por medidas de ângulo de contato e os resultados são apresentados na Figura 33.

Figura 33 - Medidas do ângulo de contato utilizando gotículas de água na superfície dos sistemas Aço/APS e Aço/AMT/APS.



Legenda: (A) sistema Aço/APS (Experimento 3; $t = 80$ min e $T = 150^{\circ}\text{C}$) e (B) sistema Aço/AMT/APS (Experimento 8; $t = 80$ min e $T = 100^{\circ}\text{C}$).

Fonte: O autor, 2021.

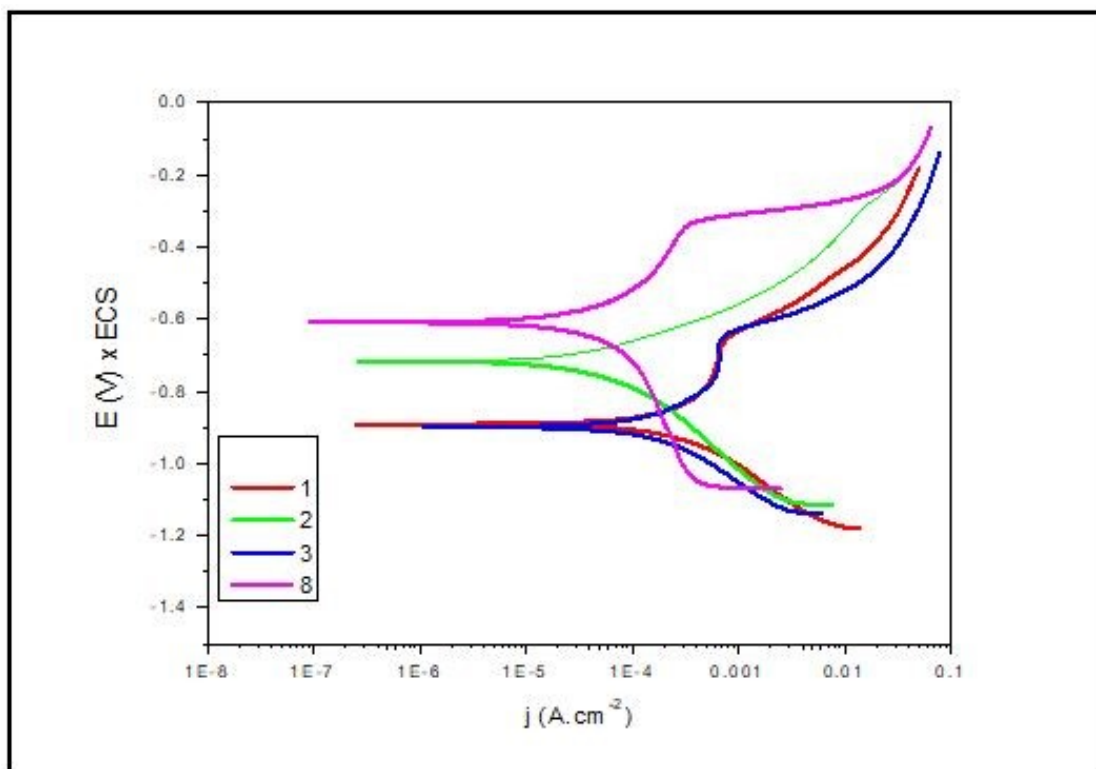
Ramezanzadeh, Raeisi e Mahdavian (2015) já relataram a maior hidrofilicidade do filme de silano APS ($62,1^{\circ}$) quando comparado ao aço não tratado ($98,7^{\circ}$), devido a presença do grupo $-\text{NH}_2$ em sua estrutura química. Os autores revelaram que as ligações de hidrogênio formadas entre os grupos $-\text{NH}_2$ do silano APS e as moléculas de água são responsáveis pelas maiores interações entre a água e a superfície do aço, causando a diminuição do ângulo de contato. Adicionalmente, Pahizkar, Ramezanzadeh e Shahrabi (2018) também observaram uma diminuição do ângulo de contato após tratamento da superfície do aço com diferentes silanos ($58 \pm 3^{\circ}$), quando comparado ao aço não tratado ($82 \pm 3^{\circ}$). Segundo esses autores, esse comportamento pode estar relacionado à presença de grupos silanóis residuais não reticulados após o tratamento de cura na estrutura dos revestimentos, que podem diminuir o ângulo de contato da água através da formação de ligações de hidrogênio, contribuindo assim para a maior hidrofilicidade dos revestimentos de silano.

Com base nessas informações, a comparação entre os ângulos de contato dos sistemas aço/AMT/APS (Experimentos 8) e aço/APS (Experimentos 3), conforme mostrado na Figura 33, pode ajudar a avaliar quaisquer mudanças adicionais nas propriedades de molhabilidade

dos revestimentos APS pela deposição prévia do inibidor AMT. Quando comparado ao valor do ângulo de contato do sistema aço/APS, conforme mostrado na Figura 33A ($59,5 \pm 0,8^\circ$), verifica-se que o pré-tratamento do substrato com o inibidor AMT antes da deposição do filme de silano APS (Figura 33B) causou uma pequena, embora estatisticamente significativa ($p < 0,05$), diminuição desse valor ($54,4 \pm 0,9^\circ$). Esta observação sugere que o sistema aço/AMT/APS (Experimento 8) forneceu uma superfície ligeiramente mais hidrofílica do que o aço recoberto apenas pelo filme de silano (Experimento 3). Taheri et al. (2016) ao estudarem os efeitos da adição de acetilacetato de zinco (ZZA) aos silanos, não observaram diferenças significativas entre o ângulo de contato medido nas superfícies recobertas com o silano sem e com ZZA. No entanto, é importante mencionar que ambos recobrimentos foram curados por 30 min a 150°C . As diferenças observadas no presente estudo podem estar relacionadas à menor temperatura de cura utilizada para produzir o sistema aço/AMT/APS (100°C , em comparação aos 150°C utilizados para o sistema aço/APS), o que pode ter contribuído para a presença de grupos silanóis não reticulados, conforme mostrado pelos resultados da técnica FTIR do xerogel do silano APS (Figura 24B) e por vários outros autores (ASADI et al., 2014; CHICO et al., 2007; FRANQUET et al., 2003, PAN; SCHAEFER; LLAVSKY, 2006). Além disso, a presença de grupos $-\text{NH}_2$ nas estruturas químicas do silano APS e do inibidor AMT pode ter fornecido um maior número de locais para a formação de ligações de hidrogênio, contribuindo para a menor hidrofobicidade do revestimento inibidor/silano sobre o substrato de aço. Esses problemas podem ter afetado as propriedades de molhabilidade do filme fino AMT/APS e podem ter prejudicado o desempenho anticorrosivo do sistema.

Portanto, embora as Figuras 27 e 28, bem como a Tabela 11, já tenham mostrado que o sistema aço/AMT/APS produzido nas condições do Experimento 8 apresentou o maior valor de R_{ct} entre as amostras estudadas, pode ser interessante avaliar o desempenho deste sistema sob condições de polarização e verificar se a diminuição da hidrofobicidade apresentada por este revestimento afetou seu desempenho eletroquímico. Assim, o sistema aço/AMT/APS (Experimento 8) também foi estudado por meio de curvas de polarização (Figura 34), após 1 h de imersão em solução de NaCl $0,5 \text{ mol L}^{-1}$. Para fins de comparação, os comportamentos eletroquímicos do aço submetido a tratamento alcalino, dos sistemas aço/AMT e aço/APS (Experimentos 1, 2 e 3, respectivamente) também foram avaliados nas mesmas condições. Os resultados obtidos da extrapolação das retas de Tafel das curvas de polarização (densidade de corrente de corrosão, j_{corr} , e os valores do potencial de corrosão, E_{corr}) são apresentados na Tabela 12.

Figure 34 - Curvas de polarização dos sistemas Aço submetido a tratamento alcalino, Aço/AMT, Aço/APS e Aço/AMT/APS, obtidas em solução de NaCl 0,5 mol L⁻¹.



Legenda: Experimento 1 - Aço submetido ao tratamento alcalino; Experimento 2 – sistema Aço/AMT; Experimento 3 - sistema Aço/APS (T = 150 °C e t = 80 min) e Experimento 8 - sistema Aço/AMT/ APS (T = 100 °C e t = 80 min).

Fonte: O autor, 2021.

Tabela 12 - Dados de j_{corr} e E_{corr} , obtidos a partir da extrapolação das retas de Tafel das curvas de polarização mostradas na Figura 33.

Experimento no.	$j_{\text{(corr)}}$ (A.cm ⁻²)	$E_{\text{(corr)}}$ V(ECS)
1	2.56×10^{-5}	-0.891
2	1.29×10^{-5}	-0.719
3	1.74×10^{-5}	-0.898
8	5.36×10^{-6}	-0.598

Fonte: O autor, 2021.

A superfície do aço (Experimento 1) foi provavelmente recoberta por uma película porosa de óxido / hidróxido de ferro devido ao tratamento alcalino que foi submetida. No entanto, como esse filme não pode proteger o aço da corrosão no meio salino, o substrato foi corroído quando esta amostra foi polarizada na solução 0.5 mol L⁻¹ NaCl. As principais reações anódicas e catódicas que ocorrem em meio salino aerado (BALAN et al.,2014) são apresentadas nas Reações (11) e (12):



No ramo anódico desta curva, também foi possível notar a formação de um filme protetor, que pode estar relacionado à deposição de óxido / hidróxidos de ferro, conforme mostrado nas Reações (13) e (14). No entanto, em valores de potencial anódico mais elevados, esse filme é quebrado, dando continuidade ao processo corrosivo.



É possível observar que o sistema 3 (aço/APS) apresentou um discreto deslocamento do potencial de corrosão para valores mais negativos, quando comparada ao aço submetido apenas ao tratamento alcalino (Experimento 1) e aos demais sistemas (Figura 34). Esse resultado sugere a existência de um revestimento APS com baixo grau de cobertura e não homogêneo sobre a superfície do aço (SUGAMA, 2005), podendo gerar áreas que podem tornar-se caminhos para a difusão de espécies agressivas ao substrato metálico e, conseqüentemente, locais preferenciais para a iniciação da corrosão (OWCZAREK; ADAMCZYK, 2016). Embora poucas diferenças possam ser notadas entre esta curva e aquela obtida com o aço submetido ao tratamento alcalino (Experimento 1), a formação de um filme passivo, neste caso, pode estar relacionada ao efeito de barreira dos silanos em meios agressivos. Esse efeito já foi demonstrado na literatura, sendo concernente à capacidade de quimissorção do silano na superfície metálica com uma posterior condensação, formando ligações Me-O-Si (CHICO et al., 2007; GLADKIKH et al., 2019; PALANIVEL; HUANG; VAN OOIJ, 2005). De acordo com Balan et al. (2014), a reação anódica (Reação (11)) pode ser minimizada pela presença de um filme formado na superfície do substrato, mesmo que falhas de cobertura estejam presentes no filme de silano.

Por outro lado, os potenciais de corrosão dos sistemas 2 (aço/AMT) e 8 (aço/AMT/APS) foram deslocados para valores mais positivos, em relação ao aço submetido apenas a tratamento alcalino (Experimento 1) (tabela 12), indicando o aumento da nobreza da

superfície e uma tendência maior à proteção do substrato pelos revestimentos produzidos quando um filme AMT foi formado diretamente no aço carbono. Guzmán, Lara e Vera (2009) verificaram que o processo de adsorção de moléculas do inibidor AMT na superfície do aço duplex AISI em meio de NaCl envolveu a transferência de pares carregados ou de moléculas orgânicas para a superfície metálica (adsorção química). Embora o filme AMT no sistema aço/AMT (Experimento 2) tenha sido formado por imersão em solução aquosa de AMT e posteriormente exposto ao meio salino, é possível supor que este processo de adsorção tenha se mantido. Portanto, é provável que a presença de uma camada Fe-AMT recobrindo diretamente o substrato metálico, semelhante a que foi observada anteriormente quando o cobre foi pré-tratado com o mesmo inibidor (DO LAGO et al., 2013), causou a melhora no comportamento anticorrosivo verificado para este sistema quando comparado ao aço submetido ao tratamento alcalino (Experimento 1).

Esse comportamento foi ainda mais favorecido com a produção do revestimento conjunto do inibidor/silano proposto nesse trabalho e preparado nas condições do Experimento 8. Os ramos anódicos desta curva de polarização também mostram a formação de um filme protetor, indicando que a Reação (11) foi minimizada. Além disso, apenas as curvas obtidas para o sistema aço/AMT/APS (Experimento 8) apresentou deslocamento das curvas anódicas e catódicas para menores valores de densidade de corrente quando comparada com os demais sistemas. Guzmán, Lara e Vera (2009) produziram em seus estudos filmes finos do inibidor AMT que atuaram como um inibidor misto para o aço duplex AISI. Portanto, é provável que o filme fino Fe-AMT formado no substrato de aço durante o pré-tratamento utilizado na produção dos sistemas aço / AMT / APS tenha sido responsável pelos resultados obtidos para este sistema, mostrados na Figura 31. Este filme passivo pode ter dificultado tanto a dissolução anódica do ferro (Reação (11)) e os processos de redução catódica do oxigênio (Reação (12)) na superfície metálica, diminuindo assim a taxa de corrosão. Além disso, é provável que as interações APS-AMT-metal durante o processo de formação do filme poderiam ter proporcionado um maior grau de reticulação do revestimento nas condições de cura (DEYÁ 2015; GLADKIKH et al., 2019), o que contribuiu para o melhor desempenho desse sistema.

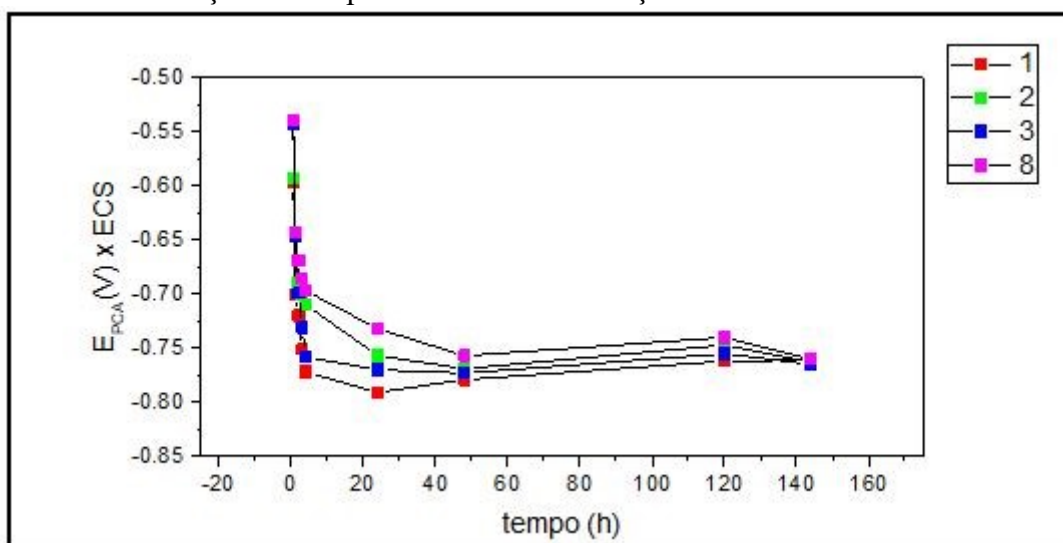
Levando em consideração as amostras da Tabela 12, os valores de j_{corr} dos sistemas 2 (aço/AMT) e 3 (aço/APS), apesar de estarem na mesma ordem de grandeza, foram inferiores àqueles do aço submetido apenas a tratamento alcalino (Experimento 1). Comparando os valores de E_{corr} de ambas amostras, verifica-se que o sistema 2 (aço/AMT) apresentou um deslocamento para valores mais positivos de potencial, quando comparado com o sistema 3

(aço/APS) e o aço tratado com NaOH (Experimento 1), o que evidencia que mesmo isolado, o filme de AMT já proporcionou uma proteção à corrosão mais eficiente que o revestimento de APS. Esses dados corroboram os resultados dos ensaios de EIE (Figuras 27 e 28), que mostraram que o sistema aço/inibidor AMT (Experimento 2) apresentou um efeito de barreira física com maior desempenho anticorrosivo frente ao sistema em que o aço é recoberto apenas com o silano APS (Experimento 3).

No entanto, o desempenho anticorrosivo do sistema AMT/APS mostrou-se superior a todos os outros revestimentos, sendo obtidos os menores valores de j_{corr} e um deslocamento para maior valor de E_{corr} . Dessa forma, é possível mais uma vez inferir que o inibidor AMT junto ao silano APS favoreceu a formação de um revestimento com propriedades anticorrosivas aprimoradas quando comparado aos filmes isolados do silano APS e do inibidor AMT. Resultados semelhantes foram observados por Palanivel, Huang e Van Ooij (2005), em seus estudos sobre filmes de silanos dopados com diferentes concentrações dos inibidores benzotriazol ou toliltriazol, depositados em substrato de alumínio. Os autores mostraram que todos os filmes de inibidor/silano tiveram sua resistência a corrosão em solução de NaCl 0,5 mol L⁻¹ aumentada, quando comparados com os sistemas contendo apenas o silano.

A diminuição da hidrofobicidade (Figura 33) verificada para o sistema aço/AMT/APS (Experimento 8) quando comparado a amostra aço/APS (Experimento 3) também pode afetar seu desempenho durante um longo período de imersão no meio corrosivo. A Figura 35 mostra o comportamento do potencial de circuito aberto (PCA) dos sistemas aço/APS e aço/AMT/APS, bem como do aço submetido ao tratamento alcalino e do sistema aço/AMT (Experimentos 1 e 2), durante 144 h de imersão em solução de NaCl 0,5 mol L⁻¹.

Figura 35 - Variação das medidas de PCA dos sistemas Aço submetido a tratamento alcalino, Aço/AMT, Aço/APS e Aço/AMT/APS, em função do tempo de imersão em solução de NaCl 0.5 mol L⁻¹.



Legenda: Experimento 1 - Aço submetido ao tratamento alcalino; Experimento 2 - sistema Aço/AMT; Experimento 3 - sistema Aço/APS (T = 150 °C e t = 80 min e Experimento 8 - sistema Aço/AMT/ APS (T = 100 °C e t = 80 min).

Fonte: O autor, 2021.

Pode-se observar que os valores de PCA de todos os sistemas revestidos e do aço submetido a tratamento alcalino (Experimento 1) diminuíram com o aumento do tempo de imersão na solução salina. Essa tendência foi mantida até 48 h de exposição no meio corrosivo, após este período, o PCA atingiu um valor quase constante com uma ligeira variação com o aumento do tempo de imersão. Esse comportamento pode ser atribuído à difusão das espécies corrosivas, tais como Cl⁻, H₂O e O₂ dissolvidos, na interface dos revestimentos. (RAMEZANZADEH; RAEISI; MAHDAVIAN, 2015).

Dentre as diferentes amostras apresentadas na Figura 35, o sistema aço/AMT/APS (Experimento 8) apresentou os valores de PCA mais positivos até 48 h de imersão, o que pode confirmar as melhores propriedades anticorrosivas apresentadas por este sistema, principalmente quando comparado com a amostra aço/APS (Experimento 3). Porém, não há diferenças significativas entre os valores de potenciais de todos os sistemas ($p > 0,05$), principalmente após 48 h de exposição no meio corrosivo, o que confirma o processo de barreira temporária dos sistemas baseados no silano APS em estudo (TRABELSI et al., 2004). No entanto, esses resultados mostram que as diferenças nos valores dos ângulos de contato entre os sistemas aço/AMT/APS e aço/APS (Figura 33) não influenciaram o desempenho anticorrosivo do filme preparado nas condições do Experimento 8.

Wang et al. (2020) relataram um aumento no ângulo de contato do aço recoberto por filmes de inibidores orgânicos, sugerindo que as camadas protetoras formadas pela adsorção dos inibidores sobre o aço podem mudar a característica da superfície e proteger o aço no meio corrosivo. Além disso, Gladkikh et al. (2019), ao estudar a produção de camadas de silanos dopadas com benzotriazol (BTA) sobre o aço, propuseram a presença de uma camada interfacial, composta por grupos Me-O-Si e complexos Fe-BTA fortemente ligados à superfície, que limitam o acesso de ânions corrosivos à superfície do metal e evitam a sua dissolução. Por outro lado, uma camada externa com a presença de grupo silanol hidrofílico também foi formada. Portanto, no presente trabalho, a formação previa de um filme Fe-AMT provavelmente bloqueou a superfície do aço dos ataques de íons agressivos e da água presente no meio salino (DÖNER et al., 2011; GLADKIKH et al., 2019; HASSAN; ABDELGHANI; AMIN, 2007; LI et al., 2007; RAMESH; RAJESWARI et al., 2004), apesar do aumento na hidrofobicidade do revestimento externo de silano causada principalmente pela temperatura de cura utilizada no preparo dos filmes AMT/APS (100 °C).

Desse modo, o sistema produzido pela deposição de AMT sobre aço carbono e posteriormente recoberto por duas camadas de APS, tratadas termicamente a 100 °C e por 80 min confirmou seu melhor comportamento anticorrosivo em NaCl 0,5 mol L⁻¹ e configura-se como uma proposta adequada e ambientalmente amigável para aprimoramento dos filmes de APS.

3.3. Caracterização dos sistemas aço/AMT/TEOS – GRUPO II

De modo similar ao que foi realizado na seção 3.2, os revestimentos produzidos sobre aço carbono envolvendo o inibidor AMT e o silano não funcional TEOS (sistemas denominados revestimentos do Grupo II) foram caracterizados quanto às suas características eletroquímicas por espectroscopia de impedância eletroquímica (EIE). Tal grupo compreende os revestimentos produzidos nas condições dos Experimentos 12 (Aço/AMT/TEOS: 100 °C e 40 min), 13 (Aço/AMT/TEOS: 100 °C e 80 min), 14 (Aço/AMT/TEOS: 100 °C e 120 min), 15 (Aço/AMT/TEOS: 50 °C e 80 min) e 16 (Aço/AMT/TEOS: 150 °C e 80 min) da Tabela 4. Para comparação, os filmes produzidos nas condições dos Experimentos 1 (Aço submetido ao tratamento alcalino), 2 (Aço/AMT) e 4 (Aço/TEOS – 150°C; 80 min) também foram analisados.

3.3.1. Espectroscopia de impedância eletroquímica (EIE) de todos os sistemas Aço/AMT/TEOS

Do mesmo modo como realizado no item 3.2.1, a fim de verificar as melhores condições de tratamento térmico entre as usadas nesse trabalho, visando a produção de filmes finos inibidor/silano com características anticorrosivas, a técnica de EIE foi utilizada para avaliar eletroquimicamente todos os revestimentos AMT/TEOS (Grupo II), produzidos como mostrado na Tabela 4.

Os diagramas de Nyquist e Bode (Fase) para os diferentes revestimentos obtidos em temperatura de cura constante (100 °C) em meio de NaCl 0,5 mol L⁻¹, são apresentados na Figura 36. Os filmes produzidos nas condições dos Experimentos 1, 2 e 4 também são apresentados, a fim de comparação.

Figura 36 – Diagramas de Nyquist para os sistemas Aço/AMT/TEOS produzidos em aço carbono a Temperatura de cura constante (100°C) e tempos de cura variáveis (40, 80 e 120 min), em solução de NaCl 0,5 mol L⁻¹ (A). Diagramas de Bode (Fase) para as amostras apresentadas na Figura 36A (B) (continua).

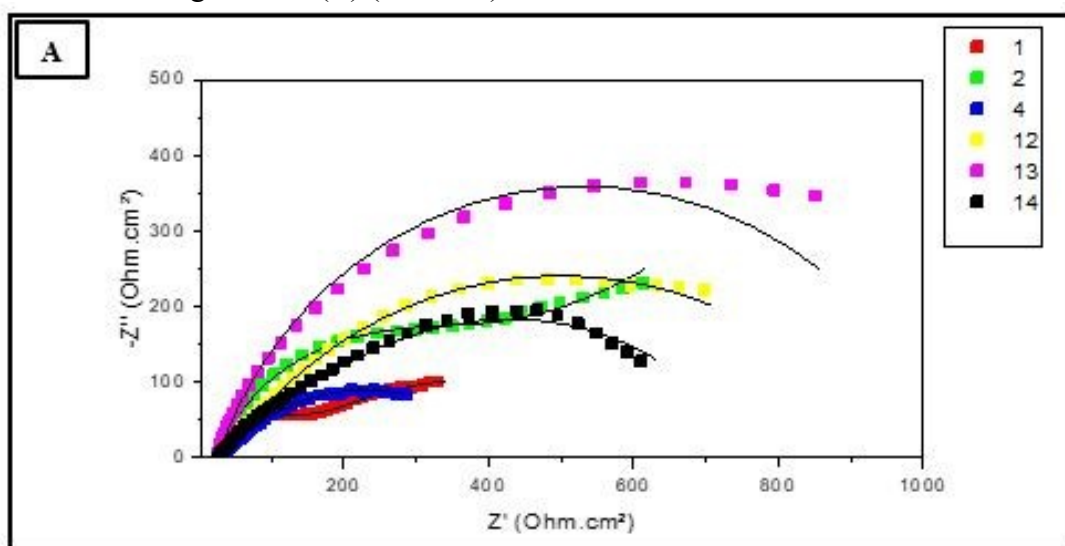
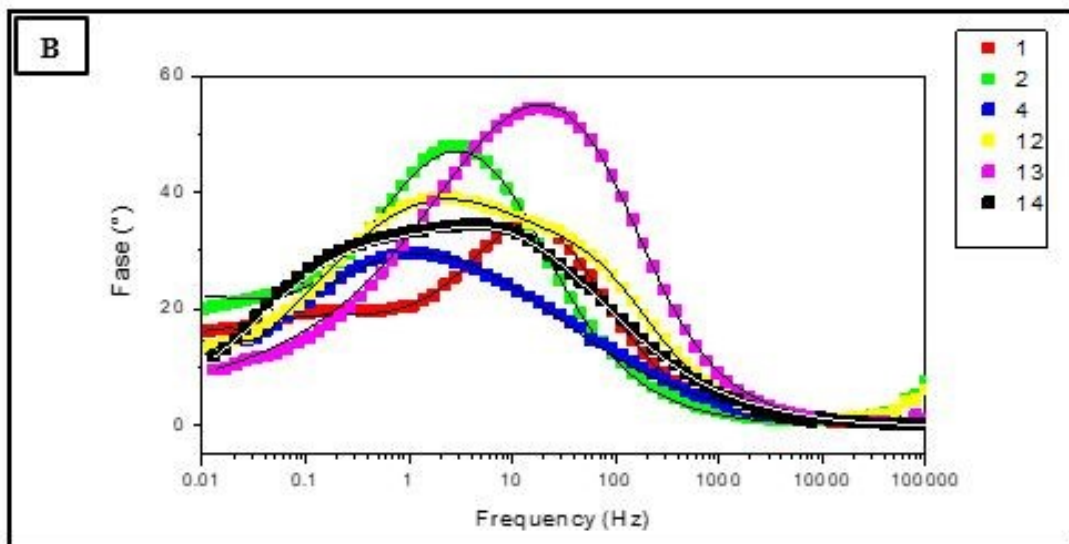


Figura 36 – Diagramas de Nyquist para os sistemas Aço/AMT/TEOS produzidos em aço carbono a Temperatura de cura constante (100°C) e tempos de cura variáveis (40, 80 e 120 min), em solução de NaCl 0,5 mol L⁻¹ (A). Diagramas de Bode (Fase) para as amostras apresentadas na Figura 36A (B) (conclusão).



Legenda: Experimento 1 - Aço submetido ao tratamento alcalino; Experimento 2 – sistema Aço/AMT; Experimento 4 - sistema Aço/TEOS (T = 150 °C e t = 80 min); Experimento 12 - sistema Aço/AMT/TEOS (t = 40 min); Experimento 13 - sistema Aço/AMT/TEOS (t = 80 min); e Experimento 14 - sistema Aço/AMT/TEOS (t = 120 min).

Fonte: O autor, 2021.

Assim como observado para os filmes de AMT/APS recobrindo o aço carbono, independente do tempo de cura usado (Figura 27A), nota-se, na Figura 36A, um aumento dos arcos capacitivos de todos os sistemas aço/AMT/TEOS produzidos em diferentes tempos de cura (Experimentos 12, 13 e 14 da Tabela 4), quando comparados ao aço submetido ao tratamento alcalino (Experimento 1) e aos ensaios usando os sistemas aço/AMT (Experimento 2) e aço/TEOS (Experimento 4). Esse fato sugere que a associação do inibidor AMT ao silano TEOS pode ter contribuído para o aumento da resistência à corrosão do aço nas condições estudadas.

Doner et al., (2011) estudaram o efeito de inibição do inibidor 2-amino-5-mercaptop-1,3,4-tiadiazol (AMT) na corrosão do aço leve em H₂SO₄ 1,0 mol L⁻¹ a partir de técnicas de espectroscopia de impedância eletroquímica. Os autores mostraram que o AMT (10⁻² mol L⁻¹) atuou como um bom inibidor de corrosão para proteção do aço, apresentando alta eficiência (98,6%) de inibição atribuída ao simples efeito de bloqueio por adsorção de moléculas inibidoras na superfície do substrato. Segundo Doner et al., (2011) e Hegazy e Ahmed (2011) a presença do grupo -NH₂ e dos átomos de N na estrutura molecular do AMT, considerados centros ativos, aumenta a densidade de elétrons nos centros de adsorção e leva a uma

transferência mais fácil de elétrons do grupo funcional para o metal, produzindo ligação coordenadas efetivas. Mecanismo semelhante foi observado por Gladkikh et al., (2019) em estudos da adsorção conjunta do inibidor orgânico 1,2,3 -Benzotriazol (BTA – $5,0 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$) e organossilanos em meio neutro (Solução tampão de borato + NaCl $0,01 \text{ mol L}^{-1}$, pH = 6,7). Os autores verificaram a formação de um complexo ferro-BTA, formado a partir da ligação doadora-receptora do par de elétrons não compartilhado do átomo de nitrogênio no anel azol e do orbital d vazio do Fe^{2+} . Adicionalmente os autores relatam que o BTA possui grupos funcionais que são quimicamente reativos em relação ao metal e podem sofrer condensação hidrolítica com grupos silanol (Si-OH) do silano hidrolisado formando porções siloxano-azol, responsáveis pela formação de um filme fino inibidor/silano adsorvida na superfície metálica. Com base nos resultados apresentados na Figura 36A, é possível sugerir a formação de um filme AMT/TEOS sobre o aço nas mesmas condições verificadas por Gladkikh et al., (2019), o que aumentaria a resistência a corrosão dos sistemas aço/AMT/TEOS em comparação com os outros sistemas analisados.

Comparando os sistemas AMT/TEOS entre si, pode-se verificar que o aumento do tempo de cura de 40 min (Experimento 12) para 80 min (Experimento 13) provocou um aumento do diâmetro do arco capacitivo no Diagrama de Nyquist. Contudo, o posterior aumento do tempo de tratamento térmico de 80 min (Experimento 13) para 120 min (Experimento 14) levou a uma diminuição do arco capacitivo, até mesmo quando comparado ao tratamento de menor tempo de cura (40 min).

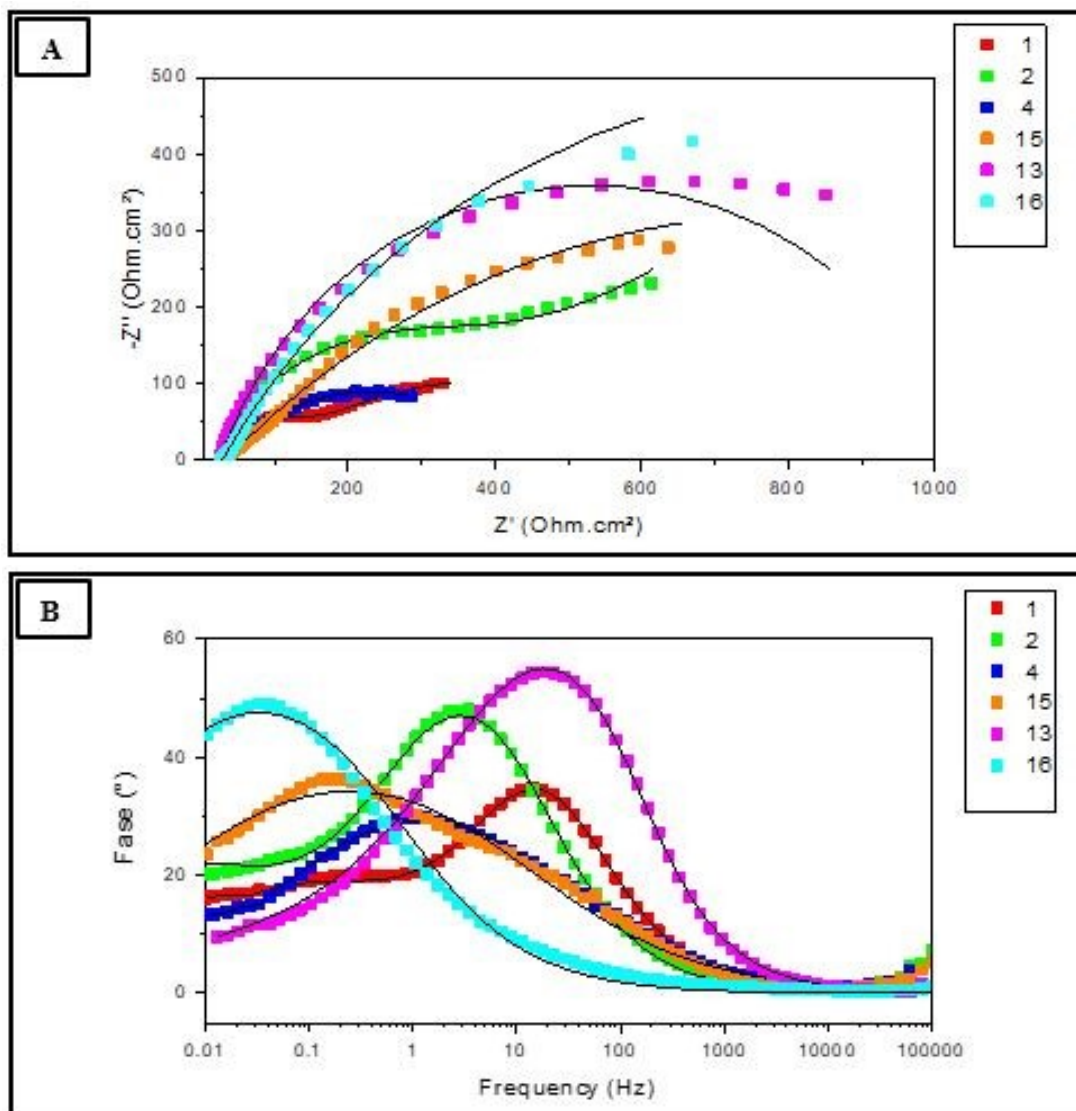
Uma análise do diagrama de Fase (Figura 36B) pode contribuir para uma discussão adicional das avaliações eletroquímicas dos filmes finos AMT/TEOS produzidos a temperatura de cura constante (100°C). Observando o comportamento dos sistemas AMT/TEOS produzidos sobre o aço carbono nas condições dos Experimentos 12 (40 min) e 14 (120 min), percebe-se um ângulo de fase largo e distorcido, sugerindo a presença de mais de uma constante de tempo. Por outro lado, o sistema produzido nas condições do Experimento 13 (80 min) apresentou apenas uma constante de tempo. Essa diferença sugere que, nas condições do presente estudo, filmes de AMT/TEOS com características distintas foram produzidos, em função do tempo de tratamento térmico utilizado. Nota-se também que o aumento do tempo de cura de 40 min (Experimento 12) para 80 min (Experimento 13) causou um aumento do ângulo máximo de fase e seu deslocamento para maiores valores de frequência. Resultados semelhantes foram mostrados por Franquet et al., (2003) em seus estudos com o silano não funcional bis-1,2-(trietóxisilil)etano (BTSE) em substrato de alumínio, em diferentes tempos de cura (0, 0,5, 1, 1,5, 5, 30, 60 e 180 min) a 200°C . Os

autores observaram um deslocamento do ângulo máximo de fase, de acordo com o aumento do tempo de cura do sistema. No caso, desse estudo, a condição de cura (200 °C e 180 min) mais elevada favoreceu a formação de um filme BTSE com melhores propriedades anticorrosivas. Segundo os pesquisadores, as propriedades de barreira do filme BTSE foram melhoradas, protegendo o substrato contra a corrosão, devido as reações de condensação dos grupos SiOH que formaram um filme reticulado e menos poroso. Com o aumento posterior do tempo de cura para 120 min (Experimento 14), houve um decréscimo da intensidade do ângulo de fase e seu deslocamento para menores valores de frequência. Esse comportamento sugere que os filmes finos AMT/TEOS produzidos no tempo de cura mais elevado, pode apresentar uma camada quebradiça e com baixa reticulação dos silanos hidrofóbicos, devido a tensão gerada na superfície do revestimento (CHICO et al., 2007; VAN OOIJ et al., 2005).

Assim, os resultados obtidos a partir da análise dos diagramas de Nyquist (Figura 36A) e Fase (Figura 36B) sugerem que 80 min seria o melhor tempo de cura a ser empregado para aumentar as características anticorrosivas do sistema AMT/TEOS, corroborando os resultados obtidos na análise química do xerogel de TEOS por FTIR (Figura 25A).

Os diagramas de Nyquist (Figura 37A) e de Fase (Figura 37B) revelam o comportamento eletroquímico das amostras tratadas a tempo de cura constante (80 min) e temperaturas de cura variáveis (50, 100 e 150 °C). Assim como mencionado anteriormente, as amostras produzidas com base nas condições dos Experimentos 1 (Aço submetido ao tratamento alcalino), 2 (Aço/AMT) e 4 (Aço/TEOS) também estão incluídas na Figura 37, para comparação. Nota-se que, independentemente da temperatura de tratamento térmico utilizada para produção dos filmes finos AMT/TEOS, o diagrama de Nyquist apresentado na Figura 37A sugere que todos os arcos capacitivos observados para esse sistema exibem maior diâmetro do semicírculo, quando comparados com aqueles encontrados para os sistemas produzidos nas condições dos Experimentos 1 (aço submetido ao tratamento alcalino), 2 (aço/AMT) e 4 (aço/TEOS). Estes resultados concordam com o fato de que a presença do AMT como pré-tratamento antes da deposição do silano TEOS melhora a resistência à corrosão do sistema, conforme verificado anteriormente na Figura 37.

Figura 37 – Diagramas de Nyquist para os sistemas Aço/AMT/TEOS produzidos em aço carbono em tempo de cura constante (80 min) e Temperaturas de cura variáveis (50, 100 e 150 °C), em solução de NaCl 0,5 mol L⁻¹ (A). Diagramas de Bode (Fase) para as amostras apresentadas na Figura 28A (B).



Legenda: Experimento 1 - Aço submetido ao tratamento alcalino; Experimento 2 – sistema Aço/AMT; Experimento 4 - sistema Aço/TEOS (T = 150 °C e t = 80 min); Experimento 15 - sistema Aço/AMT/TEOS (T = 50°C); Experimento 13 - sistema Aço/AMT/TEOS (T = 100°C); e Experimento 16 - sistema Aço/AMT/TEOS (T = 150°C).

Fonte: O autor, 2021.

Na comparação entre os sistemas aço/AMT/TEOS, verifica-se, ainda na Figura 37A, que o aumento da temperatura de cura contribuiu para um aumento significativo do diâmetro do arco capacitivo no diagrama de Nyquist. Contudo, ao analisar o diagrama de Fase dessas mesmas amostras (Figura 37B), um comportamento diferente foi verificado em relação ao aumento da temperatura de cura. Inicialmente, nota-se que um ângulo de fase largo e de baixa intensidade para o sistema curado a 50 °C (Experimento 15), sugerindo a presença de duas

constantes de tempo, enquanto que os sistemas tratados termicamente a 100 °C (Experimento 13) e 150 °C (Experimento 16) exibiram apenas uma constante de tempo. Além disso, observa-se que o sistema produzido nas condições do Experimento 15 (50 °C) apresentou um deslocamento para menores valores de frequência, mesmo quando comparado aos sistemas preparados nas condições dos Experimentos 1 (aço submetido ao tratamento alcalino), 2 (aço/AMT) e 4 (aço/TEOS), sugerindo que nessa condição um filme heterogêneo, poroso e não protetor foi formado na superfície do substrato de aço (ASADI et al., 2014; FRANQUET et al.; 2003).

O aumento da temperatura de 50 °C (Experimento 15) para 100 °C (Experimento 13) contribuiu para um deslocamento do ângulo máximo de fase para maiores valores de frequência. Esse comportamento pode indicar que, nessas condições, o aço foi recoberto por revestimentos AMT/TEOS compactos, sem poros e com propriedades anticorrosivas aprimoradas. O posterior aumento da temperatura de cura de 100 °C (Experimento 13) para 150 °C (Experimento 16) provocou um retorno do ângulo máximo de fase para valores de frequência ainda menores do que o observado para o sistema curado em menor temperatura (Experimento 15). Assim, os resultados obtidos nestas condições sugerem que a temperatura de 100 °C seria a ideal para o tratamento térmico dos filmes finos AMT/TEOS depositados sobre o aço, enquanto o uso de 150 °C produziria um filme AMT/TEOS com as piores propriedades anticorrosivas. Esse resultado, em princípio, não concorda com aqueles verificados na Figura 25B, para o tratamento térmico do xerogel do silano TEOS isolado.

Desse modo, como mencionado anteriormente (item 3.2.1), os circuitos ilustrados na Figura 29 foram utilizados para simular os dados de impedância dos sistemas aço/AMT/TEOS, bem como dos sistemas 1 (Aço submetido a tratamento alcalino), 2 (Aço/AMT) e 4 (Aço/TEOS) produzidos nas condições da Tabela 4. O valor da capacitância da dupla camada elétrica (C_{dl}) e da capacitância do filme (C_f) foram calculados, empregando as Equações 7 e 8, respectivamente, também discutidas no item 3.2.1 da presente tese. Assim, a partir da análise dos diagramas de Nyquist (Figuras 36A e 37A) e, principalmente, dos diagramas de Fase (Figuras 36B e 37B), é possível observar que as amostras produzidas nas condições dos Experimentos 1 (Aço submetido ao tratamento alcalino), 2 (Aço/AMT), 12 (Aço/AMT/TEOS – 100 °C; 40 min), 14 (Aço/AMT/TEOS - 100°C; 120 min) e 15 (Aço/AMT/TEOS – 50 °C; 80 min) apresentaram duas constantes de tempo, referentes a dois processos eletroquímicos diferentes que ocorrem na interface eletrodo/eletrólito. Dessa forma, o circuito ilustrado na Figura 29A foi utilizado para simular os dados de impedância desses ensaios. Para a amostra do Experimento 1, onde o substrato não recoberto e tratado apenas

com NaOH foi analisado, sugere-se que a constante de tempo em altas frequências seja atribuída a uma provável camada porosa de óxido/hidróxido de ferro formada na superfície metálica. Já a segunda constante de tempo, em baixa frequência, estaria associada com a reposta da interface metal/solução (ASADI; NADERI; SAREMI, 2014). Nos ensaios dos Experimentos 2, 12, 14 e 15, a constante de tempo em altas frequências podem ser relacionadas a filmes não homogêneos formados pelo inibidor AMT, pelo silano TEOS e pelo sistema AMT/TEOS, respectivamente. Já a constante de tempo em baixas frequências estaria associada aos comportamentos eletroquímicos do aço carbono no meio corrosivo (ASADI; NADERI; SAREMI, 2014, DEFLORIAN et al, 2010). O circuito ilustrado na Figura 29B foi utilizado para simular os dados de impedância dos revestimentos preparados nas condições dos Experimentos 4 (Aço/TEOS – 150 °C; 80 min), 13 (Aço/AMT/TEOS – 100 °C; 80 min) e 16 (Aço/AMT/TEOS – 150 °C; 80 min), os quais, segundo a análise dos diagramas de Nyquist (Figuras 36A e 37A) e Fase (Figuras 36B e 37B), apresentaram apenas uma constante de tempo. Nestes casos, considerou-se que a interface eletrodo/solução era composta por um filme compacto do sistema inibidor/silano e o meio corrosivo. Modelos semelhantes foram utilizados por Chico et al., (2007) em seu estudo de revestimentos produzidos com dois tipos de silanos, em diferentes tempos de cura.

As curvas simuladas também são apresentadas nos diagramas das Figuras 36 e 37, enquanto os resultados da simulação são mostrados na Tabela 13, juntamente com os valores de N , termo que define o grau de equivalência do elemento de fase constante para um componente capacitivo (ASADI et al., 2014) e χ^2 (Chi-quadrado) que indica a qualidade do ajuste de simulação considerado adequado para valores bem próximos de zero (BAYOUDH et al., 2008).

Tabela 13 – Dados obtidos pela simulação dos diagramas de Nyquist e Fase das Figuras 36 e 37, utilizando os circuitos elétricos equivalentes, apresentados na Figura 29.

Experimentos	R_s (Ω)	R_f ($\Omega \text{ cm}^2$)	C_f (F cm^{-2})	R_{ct} ($\Omega \text{ cm}^2$)	C_{dl} (F cm^{-2})	N	X^2
1	5,90	122	$1,46 \times 10^{-4}$	437	$3,12 \times 10^{-4}$	0,833	0.003
2	5,55	265	$1,73 \times 10^{-4}$	481	$3,68 \times 10^{-4}$	0,775	0.007
4	5,83	-	-	442	$4,82 \times 10^{-4}$	0,832	0.105
12	5,76	410	$3,89 \times 10^{-4}$	916	$4,38 \times 10^{-4}$	0,783	0.044
13	5,25	-	-	1010	$4,54 \times 10^{-5}$	0,786	0.115
14	5,45	275	$3,31 \times 10^{-4}$	769	$9,36 \times 10^{-4}$	0,744	0.013
15	6,81	426	$1,91 \times 10^{-3}$	882	$7,30 \times 10^{-3}$	0,797	0.113
16	5,75	-	-	1720	$7,54 \times 10^{-3}$	0,759	0.156

Fonte: O autor, 2021.

Confirmando as análises dos diagramas de Nyquist das Figuras 36A e 37A, verifica-se, a partir da Tabela 13, que todos os filmes finos de AMT/TEOS produzidos apresentaram maiores valores de R_{ct} e/ou R_f , quando comparados com as amostras 1, 2 e 4 isoladamente (aço submetido ao tratamento alcalino, aço/AMT e aço/TEOS, respectivamente). Pode-se notar, ainda, que os valores de C_{dl} e/ou C_f foram variáveis e serão melhores compreendidos e discutidos a partir da observação dos diagramas de Fase (Figuras 36B e 37B).

Também é possível observar que o experimento 2 (aço/AMT) e 4 (aço/TEOS) apresentaram maiores valores de R_{ct} que o aço submetido ao tratamento alcalino (Experimento 1), embora este tenha apresentado menor valor de C_{dl} , quando comparado aos demais ensaios comparativos (Experimentos 2 e 4). Os valores de C_{dl} obtidos para os sistemas preparados nas condições dos Experimentos 2 e 4 foram bem próximos entre si e da mesma ordem de grandeza. Esse baixo desempenho foi refletido em um pequeno aumento no diâmetro do semicírculo do arco capacitivo no diagrama de Nyquist (Figuras 36A e 37A) desses ensaios. Isso pode ser explicado por uma baixa resistência dos filmes AMT (Experimento 2) e TEOS (Experimento 4), quando aplicados de forma isolada sobre o aço submetido ao tratamento alcalino. Também pode ser relacionado a presença de vias condutoras que proporcionam a penetração de um maior volume de água através dos filmes finos formados (ASADI et al., 2014).

Levando em consideração os revestimentos AMT/TEOS produzidos a temperatura constante (100 °C) e em diferentes tempos de cura 40 min (Experimento 12), 80 min (Experimento 13) e 120 min (Experimento 14) é possível observar que dobrando o tempo de

cura de 40 min (Experimento 12) para 80 min (Experimento 13), o valor de R_{ct} não sofreu uma variação tão significativa. Porém, o valor de C_{dl} é reduzido em uma ordem de grandeza, o que refletiu em um deslocamento do ângulo máximo de fase para maiores valores de frequência, até mesmo quando comparado aos experimentos 1, 2 e 4 do Diagrama de Fase (Figuras 36B). Franquet et al., (2003) afirmam que durante o processo de cura, as reações de condensação entre grupos Si-OH levam à formação das ligações Si-O-Si. A diminuição dos grupos silanóis e a formação de uma rede mais densa de siloxanos induzem a um decréscimo da polaridade do filme fino de silano e, conseqüentemente, do valor da capacitância. Além disso, devido à diminuição de grupos hidrofílicos, a rede polimérica torna-se menos sensível à penetração da água, o que pode explicar também diminuição da capacitância do filme. Contudo, elevando o tempo de cura de 80 min (Experimento 13) para 120 min (Experimento 14), o valor de R_{ct} diminuiu por cerca de 1,3 vezes, enquanto C_{dl} aumentou em uma ordem de grandeza. Este comportamento é refletido no deslocamento do seu ângulo máximo de fase para menores valores de frequência, como observado no diagrama de Fase (Figuras 36B). Quando o tempo de cura dos sistemas AMT/TEOS é triplicado de 40 min (Experimento 12) para 120 min (Experimento 14), o valor de resistência à polarização (R_{ct}) sofreu uma redução, enquanto C_{dl} teve seu valor dobrado, embora mantendo a mesma ordem de grandeza. Esse comportamento foi evidenciado em uma pequena redução do semicírculo no diagrama de Nyquist (Figura 36A), bem como um pequeno deslocamento do ângulo máximo de fase para menores valores de frequência da amostra tratada em maior tempo de cura (120 min.)

Dentro desse contexto, os espectros de FTIR obtidos para o AMT no estado sólido (pó) e para o xerogel do silano TEOS (Figuras 23A e 25A, respectivamente), podem auxiliar no entendimento de como a variação do tempo de cura influenciou no comportamento do inibidor AMT juntamente com o silano TEOS e a interação destes com o metal e, refletindo nos valores de resistência (R_{ct} e R_f) e capacitância (C_{dl} e C_f). No que se refere ao AMT, a Figura 23A mostrou que a variação do tempo de cura manteve todas as características químicas do inibidor no tratamento térmico a 100 °C. No entanto, na análise da Figura 25A é possível perceber, mesmo que de forma discreta, a maior intensidade das bandas do grupo hidrofóbico Si-O-Si quando o xerogel foi tratado termicamente por 80 min. O tratamento térmico do filme de AMT/TEOS por esse tempo pode ter contribuído para o maior valor de R_{ct} e menor valor de C_{dl} observado para o sistema produzido nas condições do Experimento 13, quando comparado aos demais sistemas (Experimentos 12 e 14). Assim, os resultados de EIE verificados nas Figuras 36A e 36B e na Tabela 13 sugerem que, dentro das condições

estudadas nessa tese, 80 min é o tempo ideal de cura para a produção de um sistema aço/AMT/TEOS com características anticorrosivas.

Ansari, Naderi e Dehghanian (2015) observaram em seus estudos com diferentes tipos de silanos em tempos de cura distintos (5, 30 e 60 min) que, dentro da condição por eles estudada e com base nos dados de EIE e das análises de superfície, o filme fino produzido em tempo de cura intermediário (no caso, 30 min) apresentou propriedades anticorrosivas aprimoradas. O melhor desempenho dessa amostra foi atribuído à rede densa e estável de ligações de siloxano formada, enquanto a proteção inferior dos revestimentos tratados nos diferentes tempos de cura (5 e 60 min), foi atribuída à baixa densidade de reticulação e não homogeneidade do filme, o que poderia causar uma difusão mais fácil do eletrólito para a interface. De modo semelhante, concluiu-se que na produção dos filmes AMT/TEOS estudados na presente tese, o tempo intermediário de cura foi o mais adequado, a fim de evitar a produção de uma rede pouco reticulada que afeta negativamente o desempenho protetor dos revestimentos.

Considerando agora os revestimentos AMT/TEOS produzidos a tempo de cura constante de 80 min (Experimentos 15, 13 e 16), a Figura 37A mostra que a variação da temperatura de cura pareceu contribuir para um aumento do diâmetro de arco capacitivo dos ensaios quando comparados com os revestimentos produzidos nas condições dos Experimentos 1(aço submetido ao tratamento alcalino), 2(aço/AMT) e 4(aço/TEOS). Esse comportamento é corroborado pelos aumentos dos valores de R_f e/ou R_{ct} observados na Tabela 13. Essa tendência de aprimoramento no desempenho anticorrosivo com o aumento da temperatura de cura também foi observada por Ansari, Naderi e Dehghanian (2015), que justificaram esse comportamento pelo fato das reações de condensação entre os grupos silanol produzidos durante a hidrólise poderem ser promovidas, criando revestimentos mais reticulados, menos porosos e menos permeáveis à solução corrosiva.

Contudo, ainda na Tabela 13, observa-se que os valores de C_{dl} diminuíram em duas ordens de grandeza quando se aumentou a temperatura de 50 °C para 100 °C. Porém, houve um aumento em duas ordens de grandeza neste parâmetro, com a posterior elevação da temperatura para 150 °C. Esse fato pode ser compreendido a partir da análise da Figura 37B, que mostra um deslocamento do ângulo máximo de fase para maiores valores de frequência com a variação de temperatura de 50 °C para 100 °C, seguido de uma mudança significativa para menores valores quando o sistema é tratado a 150 °C. Para o entendimento desse comportamento antagônico àquele reportado na literatura (PHANASGAONKAR; RAJA, 2009), outro fator deve ser levado em consideração para uma melhor análise desse resultado:

como o tratamento térmico influenciou na estabilidade do inibidor AMT, juntamente com sua interação com o metal e o silano TEOS? Os espectros de FTIR obtidos para o AMT e para o xerogel do TEOS nestas condições (Figuras 23B e 25B) podem auxiliar a responder essa pergunta. Foi verificado que, enquanto a elevação da temperatura de cura favoreceu a formação de ligações covalentes de siloxanos hidrofóbicos (Si-O-Si), aumentando a reticulação das camadas (Figura 25B), valores mais elevados desse parâmetro (150 °C) causaram o início da degradação do AMT (Figura 23B).

Desse modo, a partir desses resultados é possível sugerir que o aumento da resistência a corrosão dos sistemas aço/AMT/TEOS, observado entre a amostra 15 (50 °C) e amostra 13 (100 °C), foi mais influenciado pela formação das redes de siloxanos do TEOS do que por qualquer variação na estabilidade do inibidor e em sua interação com o silano.

Adicionalmente, é possível inferir que a instabilidade do inibidor AMT em 150 °C (Experimento 16) provavelmente contribuiu para a menor eficácia desse sistema aço/AMT/TEOS, quando comparado as demais amostras (Experimentos 15 e 13). Phanasgaonkar e Raja (2009) afirmaram que um aumento inadequado da temperatura de cura ou tempo de cura, inerente a cada sistema de silano, pode gerar a formação de uma estrutura mais dura e quebradiça, causando a formação de um maior número de rachaduras no filme. No presente estudo, é necessário ainda incluir a estabilidade do filme de AMT, depositado inicialmente sobre o aço, com a temperatura, que pode influenciar na adesão do filme de silano ao substrato.

3.3.2. Caracterização do sistema aço/AMT/TEOS selecionado

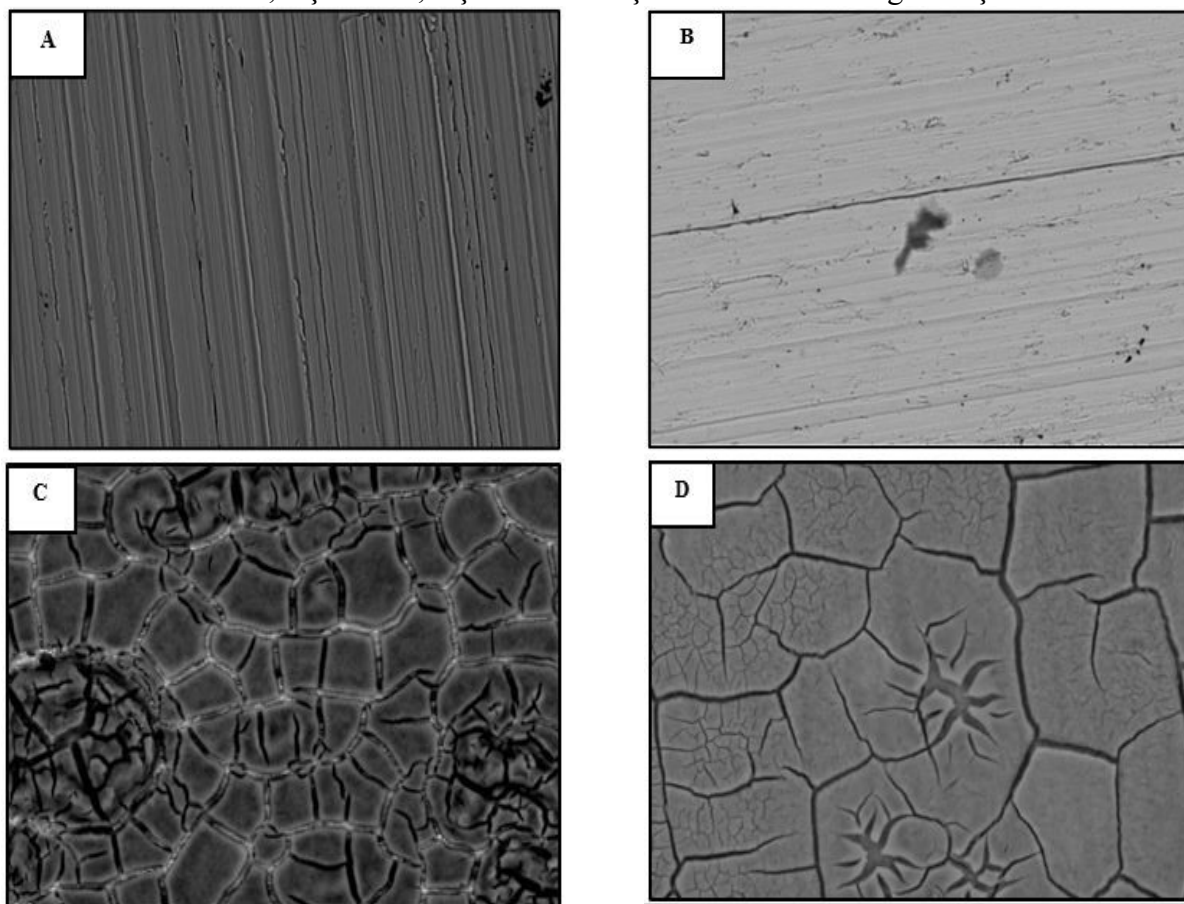
Os ensaios eletroquímicos de EIE (Figuras 36 e 37) mostraram que a amostra preparada nas condições do Experimento 13, produzida em temperatura e tempo de curas intermediários (80 min; 100 °C), apresentou o melhor desempenho anticorrosivo entre todos os demais revestimentos AMT/TEOS estudados neste trabalho. Portanto, essas condições foram selecionadas para a produção de amostras para avaliação eletroquímica, morfológica, química e física, com o objetivo de melhor compreender sua propriedade de proteção à corrosão. Esses resultados foram também comparados com aqueles obtidos para o aço submetido apenas a tratamento alcalino (Experimento 1), o sistema recoberto com apenas o

filme de AMT (Experimento 2) e com o revestimento de silano isolado TEOS (Experimento 4).

3.3.2.1. Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) do sistema Aço/AMT/TEOS selecionado

A Figura 38 mostra as imagens da microscopia eletrônica de varredura (MEV) dos sistemas preparados nas condições dos Experimentos 1 (aço submetido apenas a tratamento alcalino), 2 (aço/AMT), 4 (Aço/TEOS - 150 °C; 80 min) e 13 (Aço/AMT/TEOS - 100 °C; 80 min).

Figura 38 – Microscopia Eletrônica de Varredura dos sistemas Aço submetido a tratamento alcalino, Aço/AMT, Aço/TEOS e Aço/AMT/TEOS. Magnificação 2000X.



Legenda: (A) aço submetido apenas a tratamento alcalino (Experimento 1); (B) aço/AMT sem tratamento térmico (Experimento 2); (C) Aço/TEOS - 150 °C; 80 min (Experimento 4) e (D) Aço/AMT/TEOS - 100 °C; 80 min (Experimento 13).

Fonte: O autor, 2021.

A partir da figura 38 é possível notar que a superfície do aço submetido apenas a tratamento alcalino (Figura 38A) apresenta sulcos e ondulações criadas durante o processo de preparo da amostra. Essas características são observadas também na micrografia superficial do filme do inibidor AMT (Figura 38B), sugerindo que este exibe baixa espessura. Observa-se, ainda, que embora a morfologia dos substratos de aço tenha sido pouco alterada após recobrimento apenas com AMT (Figura 38B), a superfície dos revestimentos produzidos na condição do Experimento 2 (Aço/AMT), mostrou-se heterogênea, o que sugere uma possível acumulação do inibidor AMT, em áreas específicas da superfície do aço carbono. Vale ressaltar que esses sistemas foram discutidos no item 3.2.2.1 da presente tese e foram apresentados novamente apenas para fins de comparação com os experimentos 4 (Aço/TEOS - 150 °C; 80 min) e 13 (Aço/AMT/TEOS - 100 °C; 80 min).

Analizando a morfologia do filme fino produzido na condição do Experimento 4 (Figura 38C), é possível observar a presença da película de TEOS com fissuras aparentes e com áreas delaminadas, que recobre toda a superfície do substrato de aço após o tratamento térmico. Esse resultado é reportado por alguns autores, segundo os quais, o tratamento térmico dos filmes de silanos provoca uma tensão superficial no filme, o que contribui para o aparecimento de trincas ou rachaduras (JIANGUO; GAOPING; CHUANWEI, 2006; WANG; BIERWAGEN, 2009; RAMEZANZADEH; RAEISI; MAHDAVIAN, 2015). Quando exposto a um meio corrosivo, a presença de fissuras no revestimento pode permitir o ataque do substrato pelo eletrólito, favorecendo a corrosão. No presente estudo, o filme de TEOS sobre aço foi submetido à temperatura mais elevada avaliada (150 °C), o que pode ter contribuído para a morfologia observada na Figura 38C.

Adicionalmente é verificado na Figura 38D que o tratamento prévio do aço com o inibidor AMT provocou algumas mudanças na morfologia do sistema aço/AMT/TEOS (Experimento 13). Embora ainda seja possível visualizar fissuras aparentes e áreas delaminadas em sua superfície, esse sistema mostra um revestimento um pouco mais uniforme, quando comparado ao revestimento de TEOS isolado (Figura 38C). Esse fato pode estar relacionado à utilização do inibidor AMT previamente à deposição camada de silano TEOS, juntamente com um menor valor de temperatura de cura utilizado (100 °C). Essa mudança superficial, possivelmente associada ao inibidor AMT e à menor temperatura de cura, favoreceu a maior resistência a corrosão no meio corrosivo ($\text{NaCl } 0,5 \text{ mol L}^{-1}$) do sistema aço/AMT/TEOS selecionado (Experimento 13), quando comparado ao aço submetido a tratamento alcalino (Experimento 1), ao sistema aço/AMT (Experimento 2) e ao sistema aço/TEOS (Experimento 4), verificada nos ensaios de EIE (Figuras 36 e 37).

3.3.2.2. Espectroscopia de Energia Dispersiva de Raio-X (EDS) e seção transversal do sistema aço/AMT/TEOS selecionado

As análises de EDS foram realizadas para caracterizar a composição superficial das amostras obtidas nas condições dos Experimentos 1, 2, 4 e 13 (Tabela 4) e os resultados dos espectros EDS e imagens de mapeamento são mostrados na Figura 39. Do mesmo modo, os resultados obtidos para o aço submetido apenas a tratamento alcalino (Figura 39A) e o aço recoberto somente com o inibidor AMT (Figura 39B), previamente discutidos na seção 3.2.2.2 da presente tese, serão apresentados na Figura 39, a fim de comparação com as superfícies produzidas nas condições dos experimentos 3 (aço/TEOS) e 13 (aço/AMT/TEOS) (Figuras 39C e Figura 39D, respectivamente).

Figura 39 - Análises de EDS e mapeamento elementar dos sistemas Aço submetido a tratamento alcalino, Aço/AMT, Aço/TEOS e Aço/AMT/TEOS (continua).

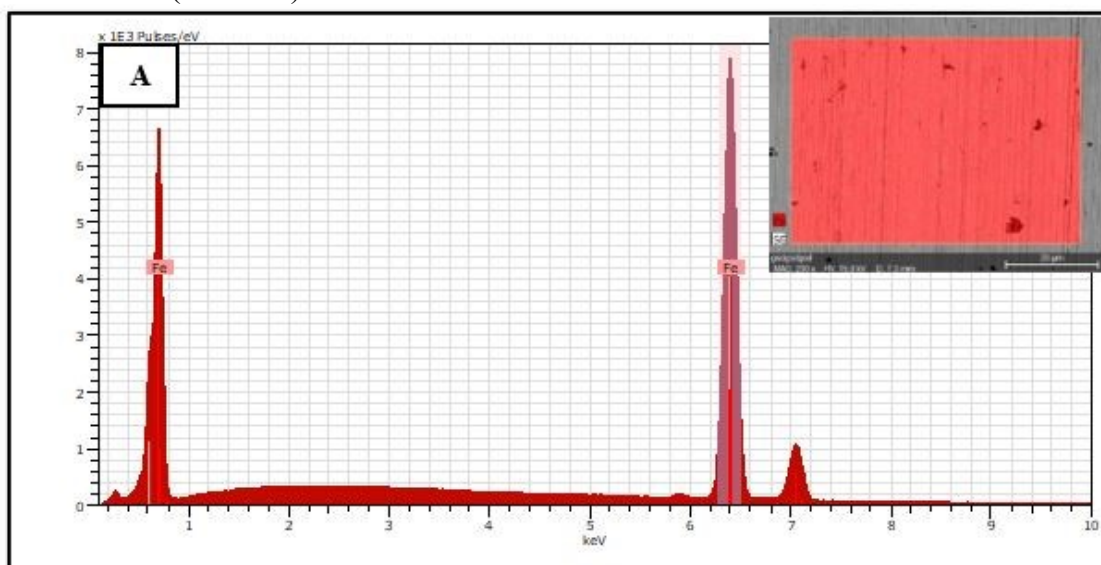
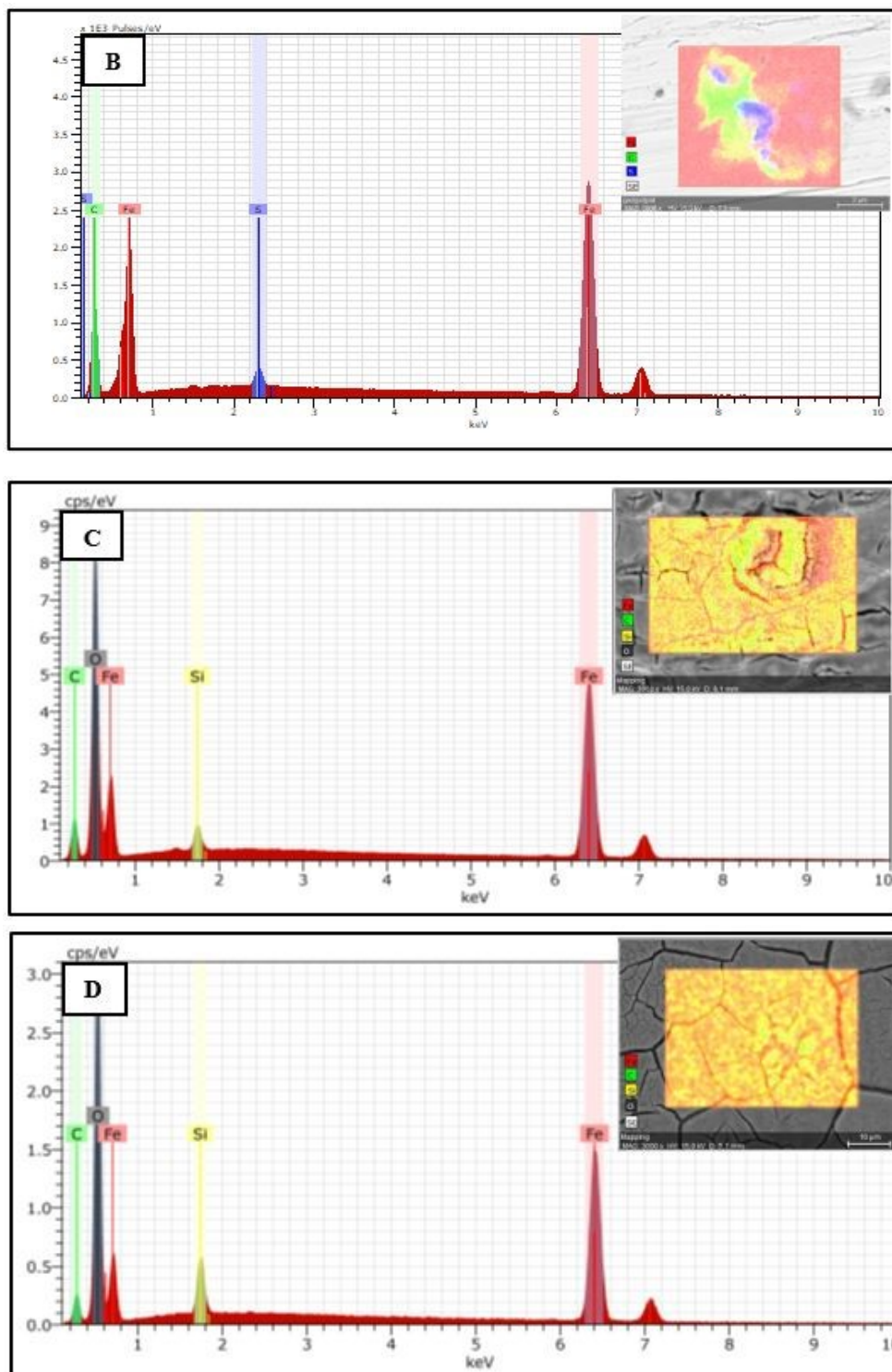


Figura 39 - Análises de EDS e mapeamento elemental dos sistemas Aço submetido a tratamento alcalino, Aço/AMT, Aço/TEOS e Aço/AMT/TEOS (conclusão).



Legenda: (A) aço submetido apenas a tratamento alcalino (Experimento 1); (B) Aço/AMT sem tratamento térmico (Experimento 2); (C) Aço/TEOS – 150 °C; 80 min (Experimento 4) e (D) Aço/AMT/TEOS - 100 °C; 80 min (Experimento 13).

Fonte: O autor, 2021.

A partir da análise da Figura 39 é possível verificar a presença do elemento Fe e C em todas as amostras, sendo este último provavelmente relacionado ao substrato de aço. Pode-se ainda observar que os teores de Si e O aumentaram após o processo de silanização (Figuras 39C e 39D). Esses elementos correspondem aos grupos Si-O-Si, O-Si-O e Si-C, que comprovam a presença dos filmes finos do silano TEOS na superfície do substrato metálico dos revestimentos produzidos nas condições dos experimentos 4 e 13 (PARHIZKAR; RAMEZANZADEH; SHAHRABI, 2018; RAMEZANZADEH; RAEISI; MAHDAVIAN, 2015), sendo confirmada através do mapeamento dos elementos por EDS (Figuras 38C e 38D). Embora, os experimentos 2 (aço/AMT) e 13 (aço/AMT/TEOS) tiveram suas superfícies tratadas com o inibidor AMT, o elemento S foi identificado apenas na amostra com o inibidor isolado (Figura 39B). Esse fato, provavelmente, se deve a baixa espessura da camada do inibidor, que recoberta por uma camada mais espessa do filme de TEOS (RAMEZANZADEH; RAEISI; MAHDAVIAN, 2015), tornou-se indetectável pela técnica de EDS. A técnica também não identificou a existência do nitrogênio na superfície de ambas amostras, em função de problemas com o detector (GAZULLA et al., 2013). Contudo, foi possível perceber através da técnica de EIE que a presença do inibidor AMT influenciou no aprimoramento anticorrosivo do silano TEOS, comprovando a existência do inibidor orgânico na formação do filme fino AMT/TEOS (Experimento 13).

Uma análise da seção transversal do filme AMT/TEOS (Experimento 13), em conjunto com as análises elementares de mapeamento EDS, foi realizada e é apresentada na Figura 40.

Figura 40 - Micrografia da seção transversal e análises de mapeamento dos principais elementos presentes do sistema Aço/AMT/TEOS (Experimento 13). Magnificação 4000x.



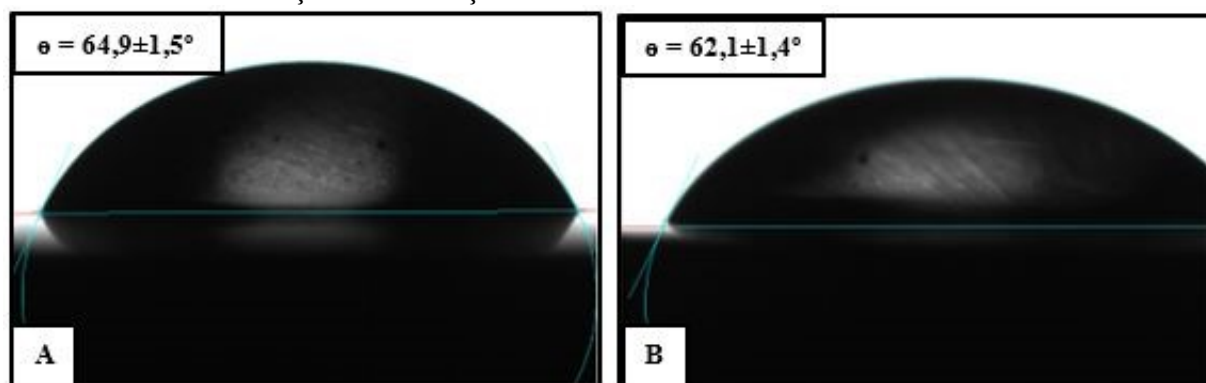
Fonte: O autor, 2021.

É possível observar que um filme heterogêneo contendo silício foi produzido sobre uma superfície mais espessa e uniforme. Nota-se também menor aderência e maior espaçamento entre essas camadas, quando comparadas com aquelas obtidas para o sistema aço/AMT/APS produzido nas condições do Experimento 8 (Figura 32). Esse aspecto concorda com as superfícies que apresentavam áreas aparentemente delaminadas, como observadas nas micrografias da Figura 38D. A análise EDS apresentada mostra que a camada interna do sistema aço/AMT/TEOS (Experimento 13) é composta por óxido/hidróxido de ferro, recoberta por um filme mais externo do silano TEOS. A presença dessa camada interna já foi relatada e discutida na seção 3.2.2.2 da presente tese, sendo também verificada por outros autores (ASADI et al., 2014; GLADKIKH et al., 2019; MONTROYA et al., 2014). Como, anteriormente mencionado na referida seção 3.2.2.2, a presença do S não foi detectada pelo mapeamento EDS da seção transversal, provavelmente devido à baixa espessura e à heterogeneidade do filme inibidor Fe-AMT formado.

3.3.2.3. Molhabilidade e propriedades eletroquímicas do sistema aço/AMT/TEOS selecionado

As propriedades de molhabilidade dos sistemas Aço/TEOS (Experimento 4) e Aço/AMT/TEOS (Experimento 13) foram avaliadas por medidas de ângulo de contato. Os valores do ângulo de contato com a água foram obtidos em ambas amostras e os resultados são apresentados na Figura 41.

Figura 41 - Medidas do ângulo de contato utilizando gotículas de água na superfície dos sistemas Aço/TEOS e Aço/AMT/TEOS.



Legenda: (A) sistema Aço/TEOS (Experimento 4; $t = 80$ min e $T = 150^{\circ}\text{C}$) e (B) sistema Aço/AMT/TEOS (Experimento 13; $t = 80$ min e $T = 100^{\circ}\text{C}$).

Fonte: O autor, 2021.

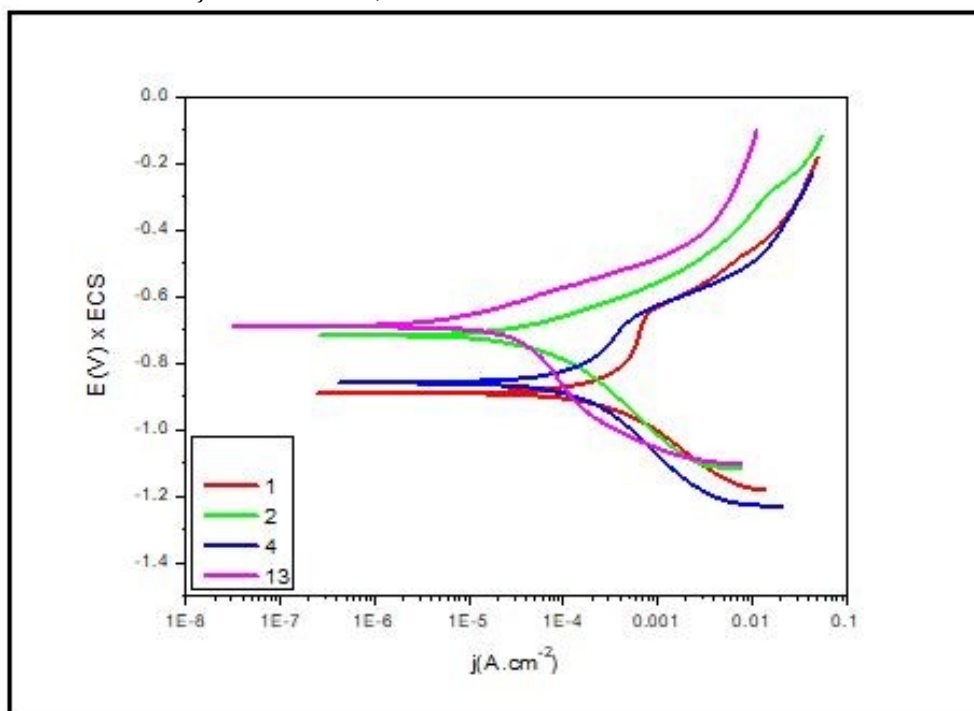
A partir da Figura 41 nota-se que o ângulo de contato médio do sistema Aço/TEOS (Experimento 4) é de aproximadamente $64,9 \pm 1,5^\circ$, enquanto a amostra pré-tratada com o inibidor AMT (Experimento 13), apresenta uma redução no valor do ângulo para aproximadamente $62,1 \pm 1,4^\circ$. Segundo Ansari, Naderi e Dehghanian (2015) quanto maior a temperatura de cura, maior é o ângulo de contato, pois a cura em altas temperaturas diminui a presença dos grupos hidrofílicos (Si-OH), formando um retículo de ligações Si-O-Si hidrofóbicas que repelem as moléculas de água. Portanto, a amostra 4, que foi tratada a 150°C , possui características mais hidrofóbicas que a amostra 13, produzida em menor temperatura (100°C). Esse resultado é confirmado pelos diagramas FTIR do xerogel do silano TEOS (Figura 25B) que evidenciou a formação de uma rede mais reticulada e densa de siloxanos a temperatura mais elevada (150°C). Também foi verificado que ambas amostras forneceram valores de ângulo de contato menores do que os encontrados na literatura para o aço isolado, que variam entre $82,0 \pm 3,0^\circ$ (PAHIZKAR; RAMEZANZADEH; SHAHRABI, 2018) e $98,7^\circ$ (RAMEZANZADEH; RAEISI; MAHDAVIAN, 2015). Resultados semelhantes, com redução do ângulo de contato, foram observados por Ramezanzadeh, Raeisi e Mahdavian (2015), após o processo de silanização da superfície do aço com três camadas do silano TEOS. Segundo os autores, esse fato sugere a presença de grupos silanóis (SiOH) não reticulados após o tratamento de cura na estrutura do filme fino de TEOS, que podem interagir fortemente com a água através de ligações de hidrogênio, reduzindo o ângulo de contato e contribuindo para a formação de um revestimento com característica menos hidrofóbica.

No entanto, ainda é possível observar que mesmo a amostra aço/AMT/TEOS (Experimento 13) apresentando menor hidrofobicidade quando comparada ao sistema sem a presença do inibidor Aço/TEOS (Experimento 4), os ensaios eletroquímicos (Figuras 36 e 37) mostraram seu maior desempenho anticorrosivo, o que indica, mais uma vez, que o AMT contribui para a inibição dos processos corrosivos quando associado ao silano TEOS. Döner et al., (2011) mostraram em seus estudos que o AMT atua como um bom inibidor de corrosão para proteção do aço doce em meio ácido. Os autores atribuíram a alta eficiência de inibição encontrada ao simples efeito de bloqueio das moléculas inibidoras de AMT adsorvidas na superfície do substrato. Resultados semelhantes foram encontrados por outros autores em estudos de inibição de corrosão do aço pelo AMT em meio ácido (HASSAN; ABDELGHANI; AMIN, 2007; Li et al., 2007; SOLMAZ et al., 2008). Adicionalmente, Gladkikh et al., (2019) demonstraram um aprimoramento das propriedades anticorrosivas do aço carbono quando revestido com filme fino do silano viniltrimetóxi, combinado ao inibidor

benzotriazol (BTAH), em meio de solução tampão neutra de borato com adição de NaCl 0,01 mol L⁻¹. Esses autores mostraram, a partir de caracterizações químicas, que a formação de uma camada fina do silano combinado a moléculas de BTAH na superfície do metal foi responsável pelo efeito protetor observado.

Portanto, embora as Figuras 36 e 37, bem como a Tabela 13, já tenham mostrado que o sistema aço/AMT/TEOS produzido nas condições do Experimento 13 apresentou o maior valor de R_{ct} entre as amostras estudadas, pode ser interessante avaliar o desempenho deste sistema sob condições de polarização e verificar se a diminuição da hidrofobicidade apresentada por este revestimento afetou seu desempenho eletroquímico. Assim, o sistema aço/AMT/TEOS (Experimento 13) também foi estudado por meio de curvas de polarização (Figura 42), após 1 h de imersão em solução de NaCl 0,5 mol L⁻¹. Nestas condições, as principais reações que ocorrem no aço são a dissolução anódica de ferro ($Fe \rightarrow Fe^{2+} + 2e$ (Reação 11)) e a redução de oxigênio ($1/2O_2 + H_2O + 2e \rightarrow 2OH^-$ (Reação 12)). Os íons Fe^{2+} e OH^- produzidos levam à formação de hidróxidos e óxidos de ferro que podem reagir com íons cloretos presentes em solução, permitindo o aparecimento de produtos de corrosão (BALAN et. al, 2014; FERREIRA et. al., 2004), como já discutido no item 3.2.2.3 da presente tese. Para fins de comparação, os comportamentos eletroquímicos do aço submetido a tratamento alcalino, dos sistemas aço/AMT e aço/TEOS (Experimentos 1, 2 e 4, respectivamente) também foram avaliados nas mesmas condições.

Figura 42 - Curvas de polarização dos sistemas Aço submetido a tratamento alcalino, Aço/AMT, Aço/TEOS e Aço/AMT/TEOS, obtidas em solução de NaCl 0,5 mol L⁻¹.



Legenda: Experimento 1 - Aço submetido ao tratamento alcalino;

Experimento 2 – sistema Aço/AMT; Experimento 4 - sistema Aço/TEOS (T = 150 °C e t = 80 min) e Experimento 13 - sistema Aço/AMT/ TEOS (T = 100 °C e t = 80 min).

Fonte: O autor, 2021.

A partir da Figura 42 nota-se no ramo anódico do aço submetido a tratamento alcalino (Experimento 1) uma região de densidade de corrente constante, sugerindo a formação de uma película de proteção passiva, seguida de uma dissolução ativa refletida no aumento de corrente. Segundo Montemor e Ferreira (2007) esse comportamento pode ser explicado assumindo que a precipitação de produtos de corrosão levou à formação de uma camada de óxido/hidróxidos de ferro, que aumenta de espessura com o tempo e dificulta progressivamente os processos de corrosão. Posteriormente, pode ocorrer um equilíbrio entre a formação e dissolução da camada de óxido, que atinge uma espessura constante. No entanto, essa camada é porosa e não totalmente protetora, permitindo a difusão de espécies agressivas em direção ao substrato.

Adicionalmente, nota-se que o filme fino de TEOS (Experimento 4) apresentou um discreto deslocamento de potencial para valores mais positivos e um decréscimo de corrente nas regiões catódicas, e menos significativo nas anódicas, quando comparado ao aço submetido apenas a tratamento alcalino (Experimento 1). Esse comportamento é devido ao

baixo grau de cobertura e reticulação das camadas de TEOS que fornecem menor efeito de barreira física ao substrato metálico que exposto aos eletrólitos agressivos, sofrem processos de corrosão. Esse baixo efeito protetor dos filmes finos de TEOS foi também evidenciado por Jianguo, Gaoping e Chuanwei (2006) e Ramezanzadeh, Raeisi e Mahdavian (2015) em estudos de produção de filmes finos para proteção anticorrosiva do aço carbono.

Na análise da Figura 42, ainda é possível observar que os experimentos 2 (Aço/AMT) e 13 (Aço/AMT/TEOS) provocaram deslocamentos de potencial para valores mais nobres, quando comparados ao aço submetido apenas a tratamento alcalino (Experimento 1) e ao filme fino de TEOS isolado (Experimento 4). Houve também decréscimo nos valores de corrente nas regiões catódicas, e mais significativamente, nas regiões anódicas, em relação às amostras citadas. Esse deslocamento foi mais intenso para a curva do sistema Aço/AMT/TEOS selecionado (Experimento 13).

Comportamentos semelhantes ao sistema preparado com base nas condições usadas para o Experimento 2 (Aço/AMT) foram observados por Sherif e Park (2006) no estudo da polarização potenciodinâmica do substrato de cobre em solução de NaCl 3,0 % m/v com a presença do inibidor orgânico 2-Amino-5-etil-1,3,4-tiadiazol que possui estrutura química e heteroátomos similares ao AMT. Doner et al., (2011) também revelaram deslocamentos análogos das curvas de polarização do Aço macio em meio de H_2SO_4 com a adição do inibidor AMT. Estes autores sugerem que esse comportamento é um indicativo da adsorção de moléculas inibidoras do AMT na superfície do aço macio. Owczarek e Adamczyk (2016) estudaram filmes finos do silano não funcional isobutiltrietóxisilano (IBTES) associado à Rodanina (Rh), composto heterocíclico com heteroátomos de N e S, produzidos na superfície do aço inoxidável. Os autores observaram que os revestimentos de pRh isolada (0,19 V), IBTES isolado (0,32V) e pRh/IBTES (0,45V) em bicamada, depositados sobre o aço, deslocaram o potencial de corrosão para valores mais positivos. Adicionalmente, foi relatado que os revestimentos de pRh inibiu os processos anódicos, enquanto que o revestimento em duas camadas pRh/IBTES inibiu processos anódicos e catódicos.

Em continuidade, é possível observar que as curvas obtidas para os sistemas 2 (aço/AMT) e 13 (aço/AMT/TEOS) não mostraram regiões de formação de um filme protetor no ramo anódico (Figura 42), como poderia ser esperado, principalmente para o revestimento conjunto do inibidor/silano proposto nessa tese e preparado nas condições do Experimento 13. Ao invés disso, observou-se um processo de dissolução ativa em ambas as curvas, sugerindo que, apesar de inibida, a corrosão do ferro não foi totalmente suprimida. Ainda assim, as densidades de corrente na região anódica diminuíram, provavelmente porque, mesmo

apresentando falhas, como mostrado na análise morfológica (Figura 38), o revestimento de silano quando associado ao inibidor AMT (Experimento 13), contribuiu para minimizar a oxidação do substrato metálico que liberaria elétrons, reduzindo assim a reação anódica.

Esses resultados são refletidos nos valores de densidade de corrente de corrosão (j_{corr}) e potencial de corrosão (E_{corr}), obtidos a partir da extrapolação das retas de Tafel das curvas mostradas na Figura 42, os quais são apresentados na Tabela 14.

Tabela 14 - Dados de j_{corr} e E_{corr} , obtidos a partir da extrapolação das retas de Tafel das curvas de polarização mostradas na Figura 42.

Ensaio	j_{corr} (A.cm ⁻²)	E_{corr} (V _{ECS})
1	2,56x10 ⁻⁵	-0,891
2	1,29x10 ⁻⁵	-0,719
4	1,63x10 ⁻⁵	-0,860
13	1,00 x10 ⁻⁵	-0,688

Fonte: O autor, 2021.

A partir da análise da Tabela 14 é possível observar que os valores de j_{corr} dos sistemas 2 (aço/AMT), 4 (Aço/TEOS) e 13 (aço/AMT/TEOS), foram inferiores àqueles do aço submetido apenas a tratamento alcalino (Experimento 1). Ainda podemos verificar que o sistema aço/AMT/TEOS (Experimento 13) apresentou menor valor de j_{corr} do que todos os demais sistemas, embora em mesma ordem de grandeza. Em relação aos valores de E_{corr} , verifica-se que todos os sistemas estudados apresentaram um deslocamento de potencial de corrosão para valores mais positivos, quando comparados com o aço tratado com NaOH (Experimento 1). Contudo, ao comparar o sistema 2 (aço/AMT) e 4 (aço/TEOS), uma variação mais significativa de E_{corr} foi verificado para o sistema preparado nas condições do Experimento 2, o que evidencia que mesmo isolado, o filme de AMT já proporcionou uma proteção à corrosão mais eficiente que o revestimento de TEOS puro (Experimento 4). Esses dados corroboram os resultados dos ensaios de EIE, que mostraram nas Figuras 36A e 37A, que o sistema aço/inibidor AMT apresentou um efeito de barreira física com maior desempenho anticorrosivo frente ao sistema em que o aço foi recoberto apenas com o silano TEOS.

Entretanto, o sistema Aço/AMT/TEOS (Experimento 13) apresentou um aprimoramento destas propriedades anticorrosivas, quando comparado a todos os outros revestimentos, sendo obtidos os menores valores de j_{corr} e um deslocamento para valores mais positivos de E_{corr} . Dessa forma, pode-se mais uma vez concluir que o inibidor AMT junto ao silano TEOS favoreceu a formação de um revestimento com melhores propriedades anticorrosivas que aquelas verificadas para os filmes produzidos de forma isolada. Resultados semelhantes foram observados por Gladkikh et al., (2019) em seus estudos sobre filmes de silanos associado ao inibidor benzotriazol (BTA), depositados em substrato de aço. Os autores revelaram que todos os filmes de BTA/silano apresentaram melhores propriedades anticorrosivas em solução tampão de borato + NaCl 0,01 mol/L (pH = 6,5), quando comparados com os sistemas contendo apenas o inibidor ou silano, o qual atuou principalmente como uma barreira física, abrangendo as áreas ativas do metal não recobertas pelo inibidor.

Desse modo, o sistema produzido pela deposição de AMT sobre aço carbono e posteriormente recoberto por duas camadas de TEOS, tratadas termicamente a 100 °C e por 80 min confirmou seu melhor comportamento anticorrosivo em NaCl 0,5 mol L⁻¹ e configura-se como uma proposta adequada e ambientalmente amigável para aprimoramento dos filmes de TEOS.

3.4. Caracterização dos sistemas aço/AMT/TEOS/APS – GRUPO III

Do mesmo modo como foi realizado com os sistemas AMT/TEOS e AMT/APS isoladamente, a técnica de EIE foi utilizada para avaliar eletroquimicamente todos os revestimentos multicamadas AMT/TEOS/APS produzidos sobre aço carbono, a fim de verificar as melhores condições de tratamento térmico entre as usadas nesse trabalho, visando a produção de filmes finos com características anticorrosivas. Assim, os sistemas produzidos nas condições dos Experimentos 17 (Aço/AMT/TEOS/APS - 100°C e 40 min), 18 (Aço/AMT/TEOS/APS - 100°C e 80 min), 19 (Aço/AMT/TEOS/APS - 100°C e 120 min), 20 (Aço/AMT/TEOS/APS - 50 °C e 80 min) e 21 (Aço/AMT/TEOS/APS - 150°C e 80 min), como mostrado na Tabela 4, serão agora avaliados. É importante ressaltar que esses revestimentos foram produzidos com duas camadas de silanos, após a imersão do aço previamente submetido a tratamento alcalino no inibidor AMT. Neste sistema, a primeira

camada do silano TEOS foi submetida a tratamento térmico, havendo a posterior imersão no silano APS (segunda camada), finalizando com um segundo tratamento de cura, nas mesmas condições.

Os resultados referentes aos sistemas envolvendo o aço submetido ao tratamento alcalino (Experimentos 1), Aço/AMT (Experimentos 2) e Aço/TEOS/APS (Experimento 5) também são apresentados, para comparação. As amostras selecionadas foram também avaliadas quanto à morfologia, características químicas e hidrofobicidade.

3.4.1. Espectroscopia de impedância eletroquímica (EIE) de todos os sistemas Aço/AMT/TEOS/APS

Os diagramas de Nyquist para os diferentes revestimentos obtidos em temperatura de cura constante (100 °C) e diferentes tempos de cura em meio de NaCl 0,5 mol L⁻¹, são apresentados na Figura 43. Para comparação, os resultados obtidos para o aço carbono submetido a tratamento alcalino, o sistema aço/AMT e o sistema aço/TEOS/APS, produzidos nas condições dos experimentos 1, 2 e 5, respectivamente, também são apresentados nessa figura.

Figura 43 – Diagramas de Nyquist para os sistemas multicamadas Aço/AMT/TEOS/APS produzidos em aço carbono a Temperatura de cura constante (100°C) e tempos de cura variáveis (40, 80 e 120 min), em solução de NaCl 0,5 mol L⁻¹ (A). Diagramas de Bode (Fase) para as amostras apresentadas na Figura 43A (B) (continua).

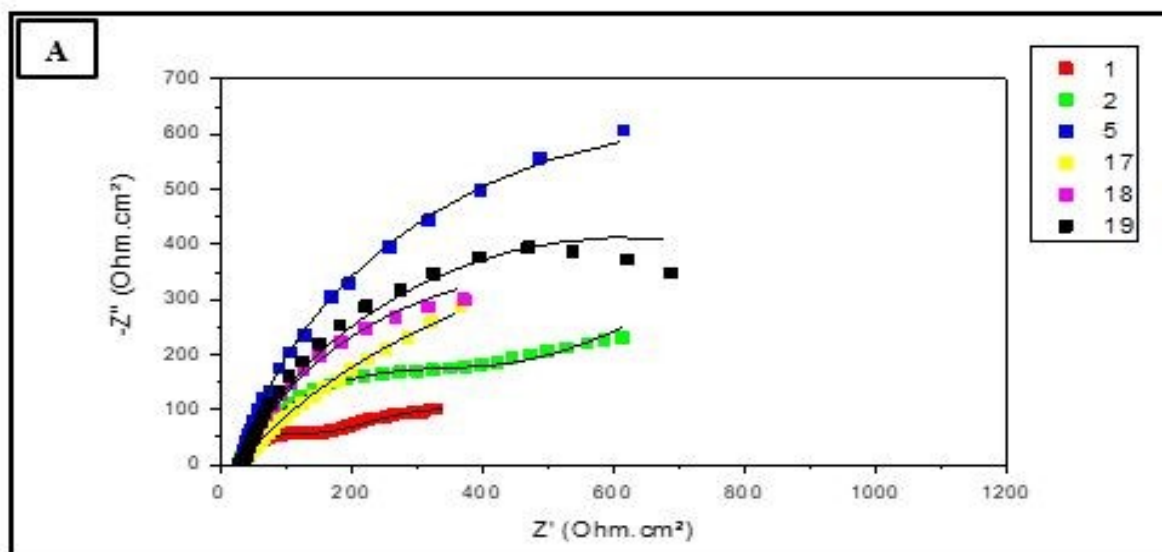
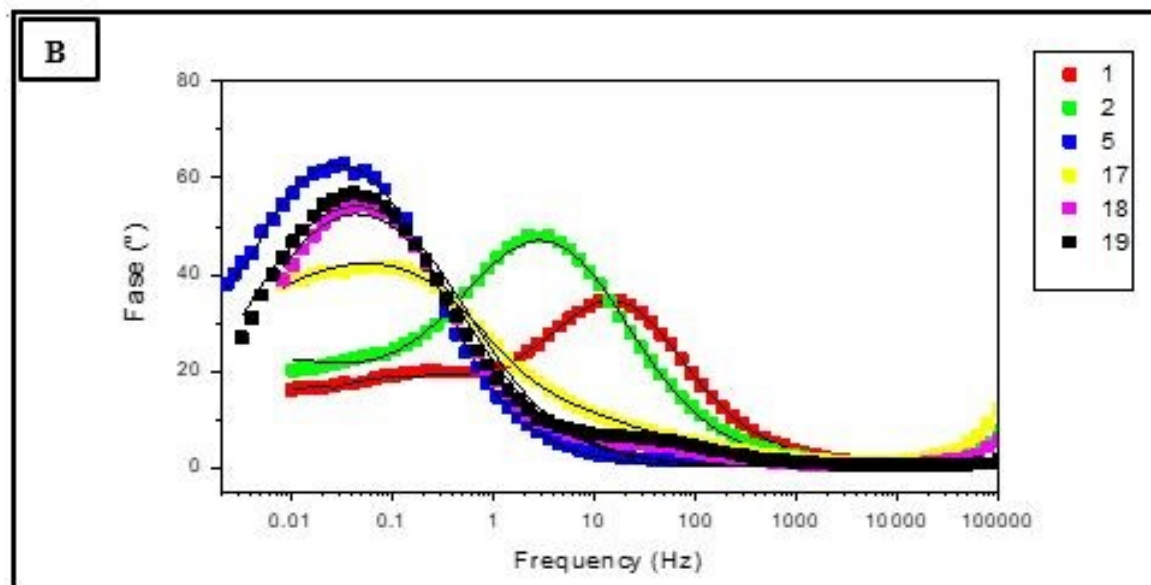


Figura 43 – Diagramas de Nyquist para os sistemas multicamadas Aço/AMT/TEOS/APS produzidos em aço carbono a Temperatura de cura constante (100°C) e tempos de cura variáveis (40, 80 e 120 min), em solução de NaCl 0,5 mol L⁻¹ (A). Diagramas de Bode (Fase) para as amostras apresentadas na Figura 43A (B) (conclusão).



Legenda: Experimento 1 - Aço submetido ao tratamento alcalino; Experimento 2 – sistema Aço/AMT; Experimento 5 - sistema Aço/TEOS/APS (T = 150 °C e t = 120 min); Experimento 17 - sistema Aço/AMT/TEOS/APS (t = 40 min); Experimento 18 - sistema Aço/AMT/TEOS/APS (t = 80 min); e Experimento 19 - sistema Aço/AMT/TEOS/APS (t = 120 min).

Fonte: O autor, 2021.

A partir da Figura 43A verifica-se um aumento aparente dos arcos capacitivos de todos os sistemas AMT/TEOS/APS produzidos em diferentes tempos de cura (Experimentos 17, 18 e 19 da Tabela 4), quando comparados ao aço submetido ao tratamento alcalino (Experimento 1) e ao sistema aço/AMT (Experimento 2). Contudo, os diâmetros dos semicírculos de todas as amostras foram menores do que aqueles obtidos para o sistema Aço/TEOS/APS (Experimento 5), preparado sem a presença do inibidor AMT.

Ao compararmos os sistemas AMT/TEOS/APS entre si, pode-se verificar que o aumento do tempo de cura provocou um discreto aumento do diâmetro do arco capacitivo no diagrama de Nyquist (Figura 43A). No entanto, a análise do diagrama de Fase (Figura 43B) mostrou que, embora os ângulos máximos de fase desses sistemas tenham ficado próximos entre si e àquele verificado para o filme fino TEOS/APS (experimento 5), um deslocamento significativo do ângulo máximo de fase desses sistemas para menores valores de frequência, foi observado, quando comparados ao aço submetido ao tratamento alcalino (Experimento 1) e ao sistema aço/AMT (Experimento 2). De forma adicional, foi verificado a olho nu durante os ensaios experimentais que todos os revestimentos AMT/TEOS/APS se mostraram pouco

aderentes a superfície metálica, o que pode ter contribuído para as piores propriedades anticorrosivas dessas amostras, conforme sugerido na Figura 43B. Contudo, faz-se necessário ainda associar esse comportamento eletroquímico aos ensaios químicos e morfológicos, que serão apresentados posteriormente.

Considerando apenas os resultados verificados pelos diagramas de Nyquist (Figura 43A) e Fase (Figura 43B) dos sistemas AMT/TEOS/APS à Temperatura de cura constante (100°C), nota-se que 120 min seria o melhor tempo de cura a ser empregado a fim de melhorar as características anticorrosivas dos revestimentos. Esse fato corrobora as análises FTIR da mistura xerogel dos silanos TEOS/APS (Figura 26A), que mostra uma banda hidrofóbica Si-O-Si ligeiramente mais intensa no tempo de 120 min. Pan; Schaefer; Llavsky (2006) relataram em seus estudos com a mistura dos silanos com grupos funcionais bis-amino e bis-enxofre que a condição de cura mais elevada acelerou as reações de hidrólise e condensação, levando a filmes mais densos com melhor desempenho de barreira à água.

A Figura 44 apresenta os diagramas de Nyquist (Figura 44A) e de fase (Figura 44 B) para os sistemas produzidos em tempo de cura constante (120 min) e diferentes temperaturas de cura. Também neste caso, os resultados dos sistemas produzidos nas condições dos experimentos 1, 2 e 5 são apresentados, para comparação.

Figura 44 – Diagramas de Nyquist para os sistemas Aço/AMT/TEOS/APS produzidos em aço carbono em tempo de cura constante (120 min) e Temperaturas de cura variáveis (50, 100 e 150 °C), em solução de NaCl 0,5 mol L⁻¹ (A). Diagramas de Bode (Fase) para as amostras apresentadas na Figura 44A (B) (continua).

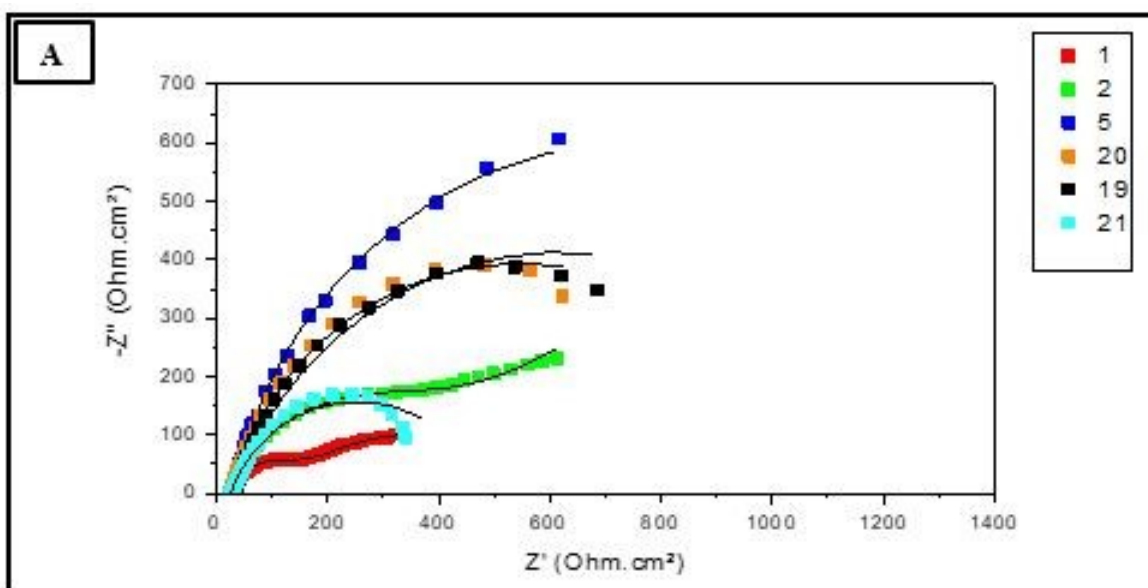
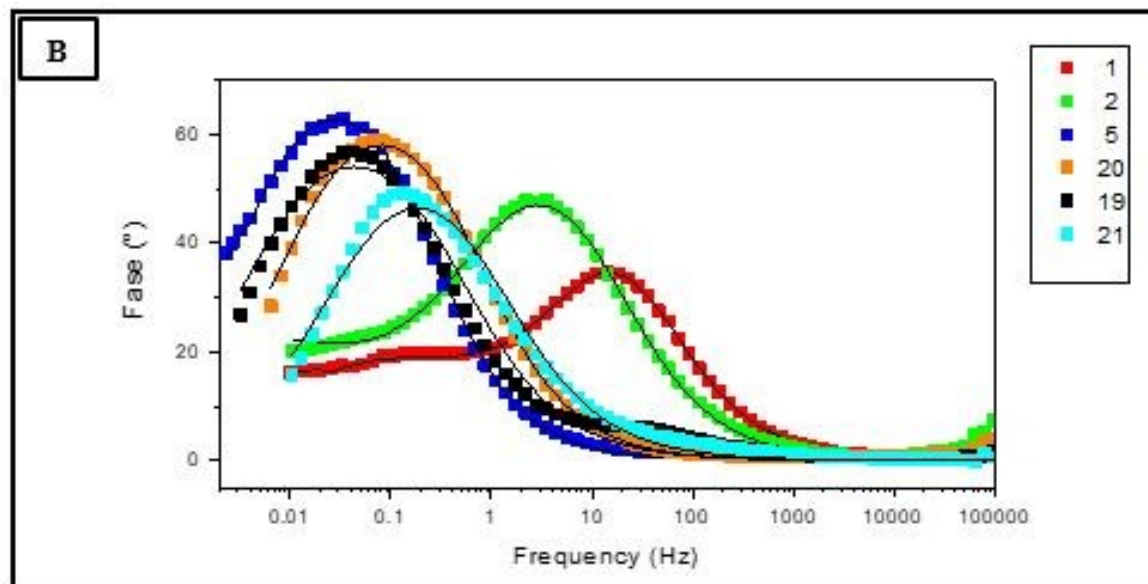


Figura 44 – Diagramas de Nyquist para os sistemas Aço/AMT/TEOS/APS produzidos em aço carbono em tempo de cura constante (120 min) e Temperaturas de cura variáveis (50, 100 e 150 °C), em solução de NaCl 0,5 mol L⁻¹ (A). Diagramas de Bode (Fase) para as amostras apresentadas na Figura 44A (B) (conclusão).



Legenda: Experimento 1 - Aço submetido ao tratamento alcalino; Experimento 2 – sistema Aço/AMT; Experimento 5 - sistema Aço/TEOS/APS (T = 150 °C e t = 120 min); Experimento 20 - sistema Aço/AMT/TEOS/APS (T = 50°C); Experimento 19 - sistema Aço/AMT/TEOS/APS (T = 100°C); e Experimento 21 - sistema Aço/AMT/TEOS/APS (T = 150°C).

Fonte: O autor, 2021.

Na análise do diagrama de Nyquist (Figura 44A) é possível observar, mais uma vez, que todas as amostras AMT/TEOS/APS tratadas nas diferentes temperaturas de cura apresentaram diâmetro do semicírculo dos arcos capacitivos menores que o revestimento TEOS/APS (Experimento 5). Os filmes finos AMT/TEOS/APS tratados termicamente nas temperaturas de cura de 50°C e 100 °C apresentaram diâmetros do semicírculo dos arcos capacitivos, semelhantes entre si. Nestes casos, os sistemas produzidos exibiram desempenho superior em relação à corrosão em meio salino, quando comparados aos sistemas preparados nas condições dos experimentos 1 (aço submetido ao tratamento alcalino) e 2 (aço/AMT). Em temperatura de cura mais elevada (150°C), contudo, verifica-se que a amostra produzida nas condições do experimento 21 apresentou uma diminuição do diâmetro do semicírculo do arco capacitivo, quando comparada aos sistemas tratados termicamente em menores temperaturas (Experimentos 19 e 20) e ao sistema Aço/AMT (Experimento 2). Nesse caso, mais uma vez, é possível notar o efeito da degradação do AMT interferindo ainda mais na qualidade final do revestimento e concordando com resultados anteriormente verificados (Figura 23B).

Em relação ao diagrama de Fase (Figura 44B), nota-se um deslocamento do ângulo máximo de fase para menores valores de frequência em todos os experimentos,

independentemente do tratamento térmico utilizado, sendo essa mudança mais acentuada quando comparados aos sistemas preparados nas condições dos experimentos 1 (aço submetido ao tratamento alcalino) e 2 (aço/AMT). Ao compararmos os sistemas AMT/TEOS/APS entre si, pode-se constatar que o aumento da temperatura de cura de 50 °C (Experimento 20) para 100 °C (Experimento 19) contribuiu para um discreto deslocamento do ângulo máximo de fase para menores valores de frequência. Ainda é possível verificar que o posterior aumento da temperatura de cura para 150 °C (Experimento 21) provocou um discreto deslocamento para maiores valores de frequência.

Em síntese, pode-se inferir, a partir do diagrama de Nyquist (Figura 44A) que aparentemente temperaturas de 50 °C ou 100 °C seriam as melhores para o tratamento térmico dos filmes finos AMT/TEOS/APS e o uso de 150 °C produziria o filme AMT/TEOS/APS com as piores propriedades anticorrosivas. Contudo, confrontando esse resultado com aqueles verificados na Figura 26B, para o tratamento térmico do xerogel da mistura TEOS/APS, a temperatura de 100 °C pareceu contribuir para a formação de bandas hidrofóbicas Si-O-Si de estiramento assimétrico ($\sim 1090\text{-}1142\text{ cm}^{-1}$, como apresentado na Tabela 10) de intensidade ligeiramente maior que as amostras tratadas na menor temperatura (50°C).

Levando em consideração que o comportamento apresentado pelos sistemas AMT/TEOS/APS, tratados em diferentes condições de cura, no diagrama de Fase (Figura 44B) não foi tão elucidativo, torna-se necessário interpretar os resultados de EIE em termos de modelos de circuitos elétricos equivalentes (Figura 29) apresentados e discutidos na seção 3.2.1 da presente tese.

A partir da análise dos diagramas de Bode (Figuras 43B e 44B) é possível observar que as amostras 1, 2 e 19 apresentaram duas constantes de tempo, referentes a dois processos eletroquímicos diferentes que ocorrem na interface eletrodo/eletrólito. Desse modo, o mesmo circuito ilustrado na Figura 29A foi utilizado para simular os dados de impedância desses ensaios. Já o circuito ilustrado na Figura 29B foi utilizado para simular os dados de impedância dos revestimentos 5, 17, 18, 20 e 21, os quais, segundo a análise dos diagramas de Fase (Figuras 43B e 44B), apresentaram apenas uma constante de tempo.

A Tabela 15 mostra os valores de R_e , R_f , C_f , R_{ct} e C_{dl} , obtidos a partir dos circuitos equivalentes propostos nas Figuras 29A e 29B da seção 3.2.1.

Tabela 15 – Dados obtidos pela simulação dos diagramas de Nyquist das Figuras 43 e 44, utilizando os circuitos elétricos equivalentes, apresentados na Figura 29.

Experimentos	R_e (Ω)	R_f ($\Omega \text{ cm}^2$)	C_f (F cm^{-2})	R_{ct} ($\Omega \text{ cm}^2$)	C_{dl} (F cm^{-2})	N	X^2
1	5,90	122	$1,46 \times 10^{-4}$	437	$3,12 \times 10^{-4}$	0,833	0.003
2	5,55	265	$1,73 \times 10^{-4}$	481	$3,68 \times 10^{-4}$	0,775	0.007
5	6,13	-	-	1485	$2,00 \times 10^{-2}$	0,871	0.023
17	5,40	-	-	801	$1,86 \times 10^{-2}$	0,902	0.012
18	5,90	-	-	990	$1,27 \times 10^{-2}$	0,771	0.023
19	5,70	519	$3,64 \times 10^{-2}$	1191	$1,17 \times 10^{-2}$	0,772	0.039
20	5,08	-	-	1044	$8,36 \times 10^{-3}$	0,824	0.038
21	5,31	-	-	454	$5,33 \times 10^{-3}$	0,771	0.014

Fonte: O autor, 2021.

No que se refere aos dados da Tabela 15, pode-se verificar que todos os sistemas AMT/TEOS/APS, exceto aquele preparado nas condições do experimento 21, apresentaram maiores valores de R_{ct} que o aço submetido ao tratamento alcalino (experimento 1) ou o sistema Aço/AMT (experimento 2). No caso do sistema AMT/TEOS/APS produzido com base no Experimento 21, sugere-se que a degradação do AMT em temperaturas mais elevadas (150°C) e o desprendimento do filme, devido sua baixa aderência, verificada qualitativamente durante os ensaios, indicam que os resultados obtidos parecem ser do próprio aço exposto ao meio corrosivo. Porém, é importante ressaltar que todas as camadas dos sistemas AMT/TEOS/APS produzidas apresentaram valores de C_{dl} superiores aos do aço submetido a tratamento alcalino (experimento 1) e do sistema Aço/AMT (experimento 2), concordando com o maior deslocamento dos ângulos máximos de fase para menores valores de frequência (Figuras 43B e 44B). Esse resultado indica que estes revestimentos favorecem a troca de carga e o processo corrosivo do aço no meio estudado (NADERI et al., 2013).

É possível também verificar na Tabela 15 que o sistema preparado nas condições do experimento 5 (TEOS/APS) apresentou o maior valor de R_{ct} quando comparado ao aço submetido ao tratamento alcalino (Experimento 1), ao sistema Aço/AMT (Experimento 2) e a todas as demais amostras, sendo esse comportamento refletido no maior diâmetro do semicírculo do arco capacitivo no diagrama de Nyquist (Figuras 43A e 44A). Contudo, os valores de C_{dl} dessa amostra, foram duas ordens de grandeza maiores quando comparada aos experimentos 1 e 2, de mesma ordem de grandeza quando comparada as amostras 17, 18 e 19, e uma ordem de grandeza maior quando comparada às amostras 20 e 21. Esse resultado

ratifica o comportamento eletroquímico deficiente desse sistema, como já observado nos diagramas de Fase (Figuras 43B e 44B).

Quando os sistemas AMT/TEOS/APS produzidos a temperatura constante (100 °C) e em diferentes tempos de cura são comparados entre si, é possível observar que aumento do tempo de 40 min (Experimento 17) para 80 min (Experimento 18) contribuiu para um ligeiro aumento de R_{ct} e uma pequena redução no valor de C_{dl} . Com o posterior aumento do tempo de cura para 120 min (Experimento 19) o valor de resistência à polarização se tornou ainda maior, enquanto C_{dl} diminui ligeiramente, permanecendo em mesma ordem de grandeza. Essa tendência apresentada por R_{ct} foi evidenciada no aumento do semicírculo, com o aumento do tempo de cura, observado no Diagrama de Nyquist (Figura 43A), tal como, o comportamento mostrado por C_{dl} , foi refletido no diagrama de Fase (Figura 43B) que apresentou deslocamentos do ângulo máximo de fase dessas amostras para menores valores de frequência e bem próximos entre si.

Uma vez que os espectros FTIR para o AMT (Figura 23A) no estado sólido mostraram que as características químicas do inibidor se mantêm inalteradas ao longo dos tempos de cura utilizados, pode-se concluir que a pequena melhora do comportamento eletroquímico do experimento 19 (120 min), refletido nos valores de R_{ct} e C_{dl} , frente aos ensaios 17 (40 min) e 18 (80 min), é devido exclusivamente às cadeias formadas da possível interação entre os silanos TEOS e APS. Comprovando esse fato, os espectros FTIR (Figura 26A) do xerogel da mistura TEOS/APS mostram intensidade ligeiramente maior das bandas do grupo hidrofóbico Si-O-Si e uma intensidade ligeiramente menor das bandas do grupo hidrofílico Si-OH, quando o xerogel foi tratado termicamente por 120 min. Dessa forma, os resultados de EIE verificados nas Figuras 43A e 43B e na Tabela 15 propõem que, dentro das condições estudadas nessa tese, 120 min seria o tempo ideal de cura para a produção de um sistema aço/AMT/TEOS/APS com maiores características anticorrosivas.

Levando em consideração os filmes finos AMT/TEOS/APS produzidos a tempo de cura constante (120 min) e em diferentes temperaturas de cura, pode-se verificar, a partir da Tabela 15, que a variação de 50 °C (Experimento 20) para 100 °C (Experimento 19) ocasionou um aumento pouco significativo no valor de R_{ct} , embora o valor de C_{dl} tenha aumentado em uma ordem de grandeza. O aumento adicional na temperatura de cura do experimento 21 (150°C), gerou uma redução mais efetiva (Aproximadamente 2,6 vezes menor) no valor de R_{ct} e uma diminuição em uma ordem de grandeza no valor de C_{dl} , que se manteve em mesma ordem de grandeza que a amostra tratada na menor temperatura de cura (Experimentos 20). Essas tendências dos parâmetros R_{ct} e C_{dl} corroboram os resultados

encontrados nos diagramas de Nyquist (Figura 44A) e Fase (Figura 44B) dos ensaios realizados a tempo de cura constante.

É importante ressaltar, que o pior desempenho do experimento 21 pode ser atribuído, além do início de degradação do inibidor AMT (Figura 23B), também a um baixo grau de reticulação das cadeias da mistura dos silanos TEOS e APS que apresentaram banda SiOH hidrofílica ligeiramente maior (Figura 26B) que o tratamento em 100 °C (Experimento 19), como também a baixa aderência desses revestimentos visualizada durante a realização dos ensaios. Ainda, a partir desses resultados, é possível sugerir que o aumento da resistência a corrosão dos sistemas aço/AMT/TEO/APS, observado entre a amostra 20 (50 °C) e amostra 19 (100 °C), foi mais influenciado pela formação das redes de siloxanos do xerogel TEOS/APS do que por qualquer variação na estabilidade do inibidor e em sua interação com a mistura dos silanos.

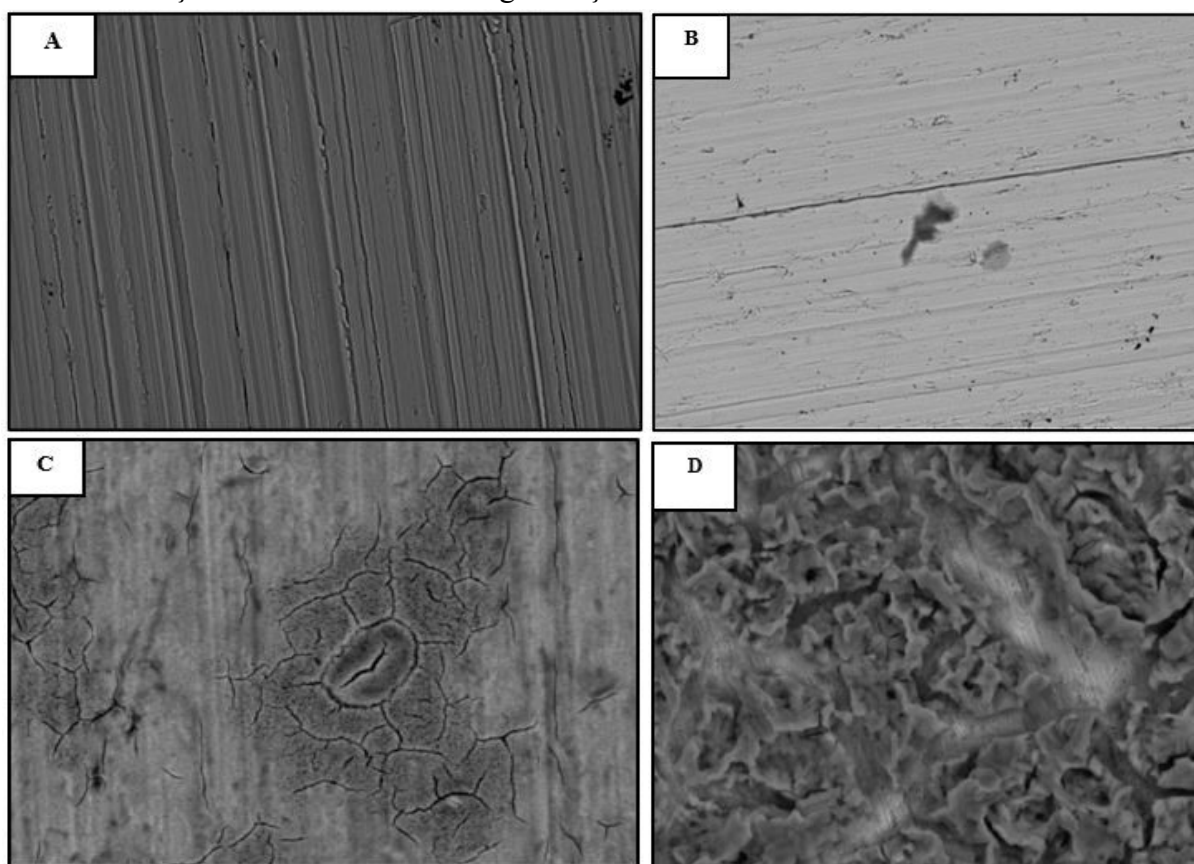
3.4.2. Caracterização do sistema aço/AMT/TEOS/APS selecionado

Os ensaios eletroquímicos de EIE (Figuras 43 e 44) mostraram que a amostra preparada nas condições do Experimento 19, produzida em temperatura intermediária (100 °C) e tempo de cura máximo (120 min), apresentou desempenho anticorrosivo um pouco mais aprimorado entre todos os demais revestimentos AMT/TEOS/APS estudados neste trabalho. Portanto, essas condições foram selecionadas para a produção de amostras para avaliação eletroquímica, morfológica, química e física, com o objetivo de melhor compreender suas características em relação ao processo de corrosão do substrato. Esses resultados foram também comparados com aqueles obtidos para o aço submetido apenas a tratamento alcalino (Experimento 1), o sistema recoberto com apenas o filme de AMT (Experimento 2) e com o revestimento TEOS/APS sem a presença do inibidor (Experimento 5).

3.4.2.1. Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) do sistema aço/AMT/TEOS/APS selecionado

A Figura 45 mostra as imagens da microscopia eletrônica de varredura (MEV) das superfícies dos ensaios 1, 2, 5 e 19.

Figura 45 – Microscopia Eletrônica de Varredura dos sistemas Aço submetido a tratamento alcalino, Aço/AMT, Aço/TEOS/APS e Aço/AMT/TEOS/APS. Magnificação 2000X.



Legenda: (A) aço submetido apenas a tratamento alcalino (Experimento 1); (B) aço/AMT sem tratamento térmico (Experimento 2); (C) Aço/TEOS/APS - 150 °C; 120 min (Experimento 5) e (D) Aço/AMT/TEOS/APS - 100 °C; 120 min (Experimento 19).

Fonte: O autor, 2021.

A partir da Figura 45 é possível visualizar as morfologias superficiais do aço submetido apenas a tratamento alcalino (Figura 45A) e do aço tratado somente com o inibidor AMT (Figura 45B), previamente discutidas na seção 3.2.2.1 da presente tese. Nota-se, na Figura 45C, que a aplicação da posterior camada do silano APS sobre o revestimento de TEOS, para a produção do sistema aço/TEOS/APS (experimento 5), parece ter provocado

uma suavização na superfície, tornando-a menos grosseira, quando comparada a morfologia do Filme fino de TEOS isolado (Figura 38C). Porém, diferentemente das superfícies do aço submetido apenas a tratamento alcalino (Figura 45A) e do sistema aço/AMT (Figura 45B), a imagem deste filme fino em multicamada dos silanos TEOS e APS mostrou a presença de fissuras aparentes ao longo do revestimento. Essas características morfológicas visualizadas no revestimento TEOS/APS (Figura 45C) refletem o baixo desempenho anticorrosivo mostrado nos diagramas de EIE (Figuras 43 e 44) para este filme.

Adicionalmente, é verificado na Figura 45D que o tratamento prévio do aço ao ser imerso no inibidor AMT provocou mudanças significativas na morfologia do revestimento estudado. O sistema aço/AMT/TEOS/APS produzido nas condições do Experimento 19 exibiu uma morfologia mais heterogênea, com o filme parecendo aglutinado em certas regiões, havendo a presença de fissuras largas e regiões aparentemente delaminadas da superfície metálica.

Portanto, a partir desses resultados é possível perceber que a presença do AMT sob as camadas de silanos contribuiu para a formação de um sistema ainda mais heterogêneo, visivelmente frouxo, sugerindo baixa aderência à superfície. Essas características podem explicar, pelo menos parcialmente, o comportamento eletroquímico (Figuras 43 e 44) verificado para o filme AMT/TEOS/APS (Experimento 19), frente ao meio corrosivo, quando comparado ao aço submetido a tratamento alcalino (Experimento 1) e ao filme de AMT (Experimento 2).

3.4.2.2. Espectroscopia de Energia Dispersiva de Raio-X (EDS) e seção transversal do sistema aço/AMT/TEOS/APS selecionado

As análises de EDS foram realizadas para caracterizar a composição superficial das amostras obtidas nas condições dos Experimentos 1, 2, 5 e 19 (Tabela 4). Os espectros de EDS são mostrados na Figura 46. Do mesmo modo como explicado anteriormente, as análises das superfícies referentes ao aço submetido apenas a tratamento alcalino (Experimento 1) e do aço tratado somente com o inibidor AMT (Experimento 2) são apresentadas para comparação nas Figuras 46A e 46B).

Figura 46 - Análises de EDS e mapeamento elemental dos sistemas Aço submetido a tratamento alcalino, Aço/AMT, Aço/TEOS e Aço/AMT/TEOS/APS (continua).

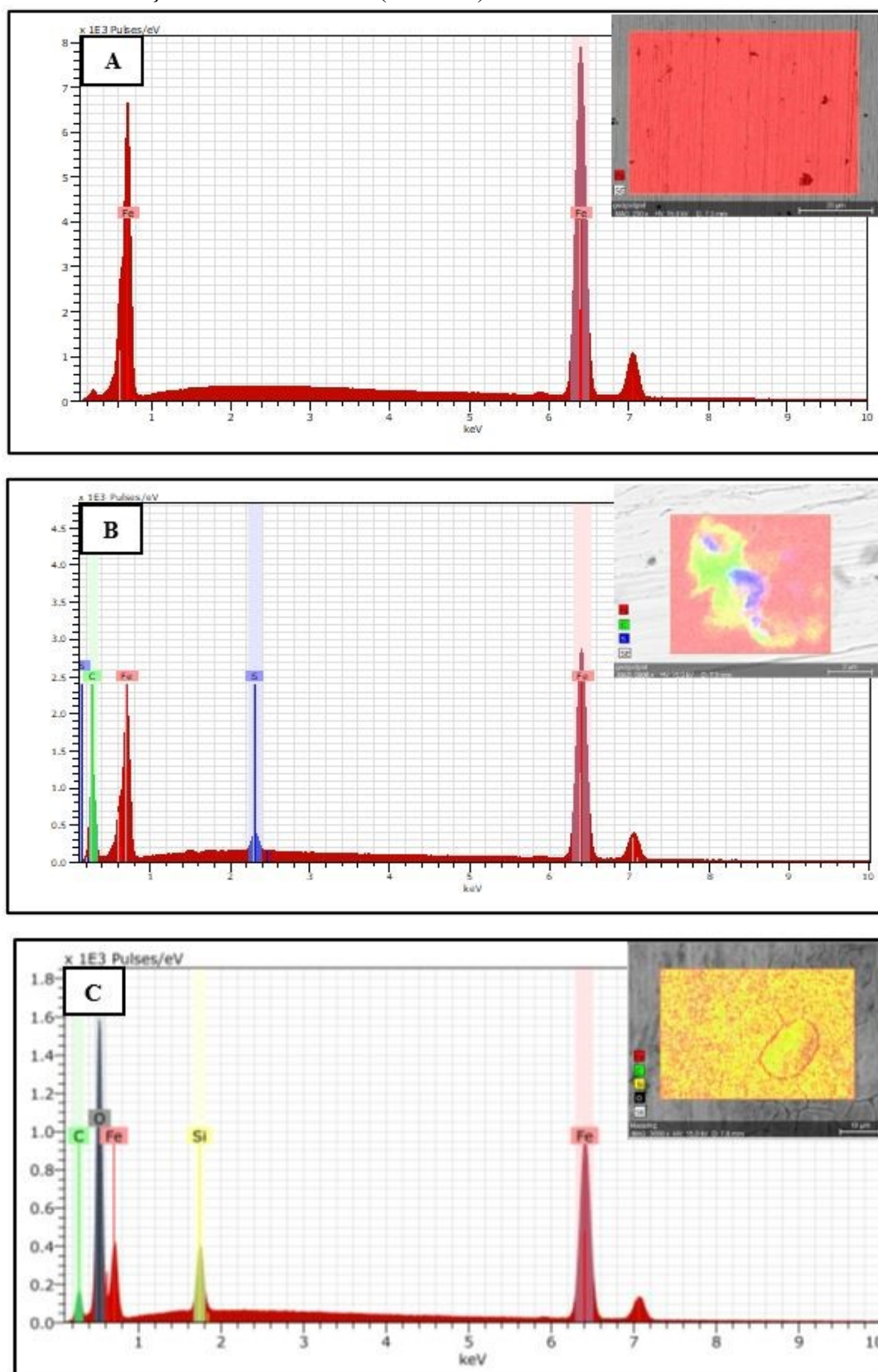
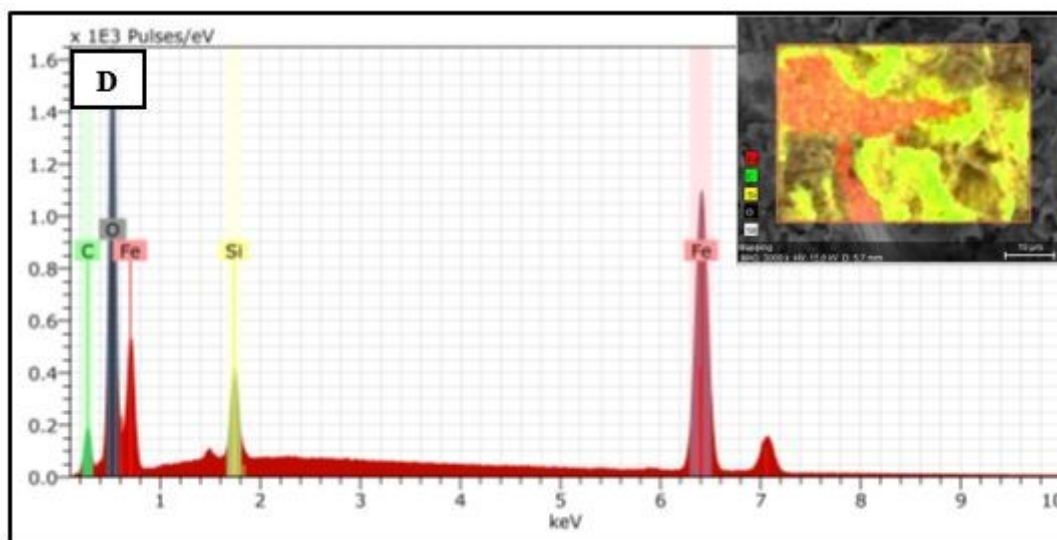


Figura 46 - Análises de EDS e mapeamento elementar dos sistemas Aço submetido a tratamento alcalino, Aço/AMT, Aço/TEOS e Aço/AMT/TEOS/APS (conclusão).



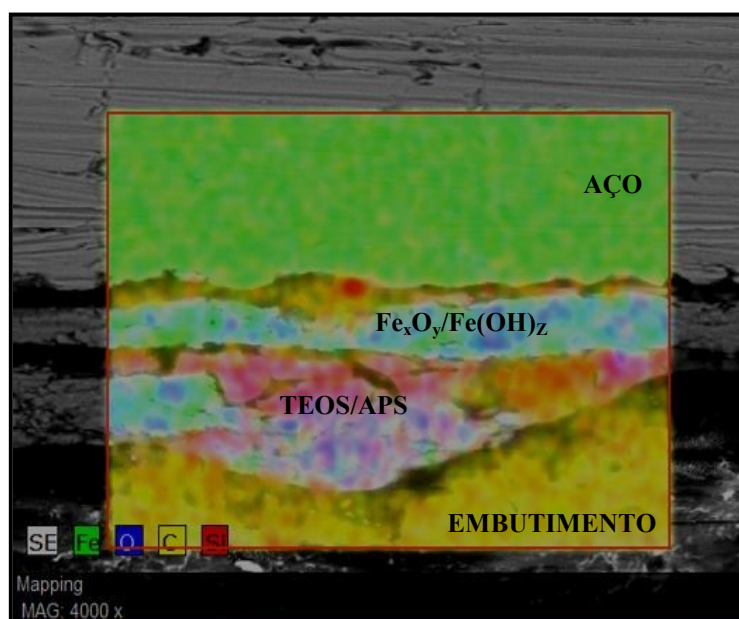
Legenda: (A) aço submetido apenas a tratamento alcalino (Experimento 1); (B) Aço/AMT sem tratamento térmico (Experimento 2); (C) Aço/TEOS/APS - 150 °C; 120 min (Experimento 5) e (D) Aço/AMT/TEOS/APS - 100 °C; 120 min (Experimento 19).
Fonte: O autor, 2021.

Foram observados que os elementos Fe e C estavam presentes em todas as amostras, sendo relacionados ao substrato de aço carbono. Os elementos Si e O foram detectados na superfície das amostras 5 (Figura 46C) e 19 (Figura 46D) que são aquelas revestidas com os filmes finos de TEOS/APS e AMT/TEOS/APS, respectivamente. Esses elementos correspondem aos grupos Si-O-Si, O-Si-O e Si-C nos filmes de silano, confirmados através do mapeamento dos elementos por EDS (PARHIZKAR; RAMEZANZADEH; SHAHRABI, 2018; RAMEZANZADEH; RAEISI; MAHDAVIAN, 2015). Ainda na análise da Figura 46D nota-se que no revestimento produzido nas condições do experimento 19 (AMT/TEOS/APS) não foi possível identificar a presença do inibidor AMT, comprovada pela presença dos picos de S e/ou N. Esse fato, provavelmente é devido à baixa espessura da camada do inibidor que, recoberta por uma camada mais espessa do filme de TEOS/APS, tornou-se indetectável pela técnica de EDS. Além disso, a análise de mapeamento superficial dessa camada confirma que houve a delaminação do filme pois parte do substrato encontra-se exposto.

A seção transversal do sistema aço/AMT/TEOS/APS (Experimento 19), apresentada na Figura 47, mostra uma camada bastante heterogênea e aparentemente mais espessa contendo silício, sobre uma superfície também heterogênea, composta por óxidos/hidróxidos de ferro. Diferentemente das micrografias observadas para os sistemas aço/AMT/APS (Experimento 8) e aço/AMT/TEOS (Experimento 13), apresentadas nas Figuras 32 e 41, a

camada externa parece estar trincada e ambas as camadas se encontram totalmente separadas do substrato de aço. Esta característica concorda com a imagem superficial observada na Figura 45D, onde uma delaminação da superfície é observada. Esses resultados corroboram, portanto, a baixa aderência do filme multicamada formado, visualizada até a olho nu, durante a realização dos ensaios.

Figura 47 - Micrografia da seção transversal e análises de mapeamento dos principais elementos presentes do sistema Aço/AMT/TEOS/APS (Experimento 19). Magnificação 4000x.

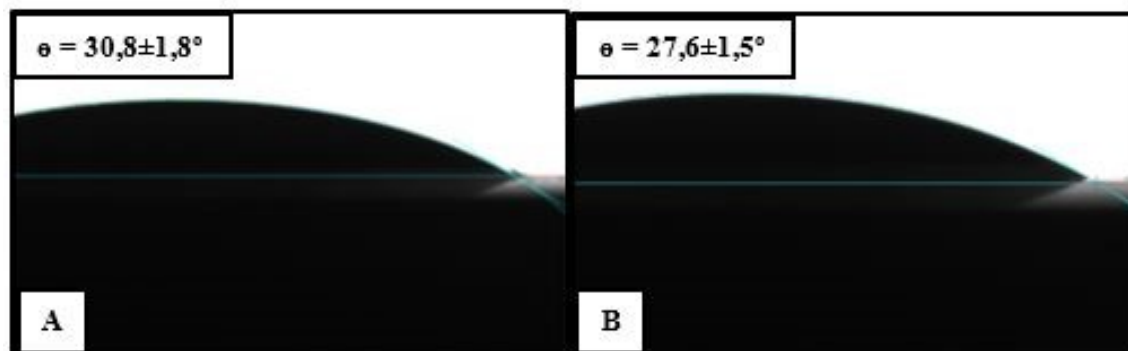


Fonte: O autor, 2021.

3.4.2.3. Molhabilidade e propriedades eletroquímicas do sistema aço/AMT/TEOS/APS selecionado

As propriedades de molhabilidade dos sistemas Aço/TEOS/APS (Experimento 5) e Aço/AMT/TEOS/APS (Experimento 19) foram avaliadas por medidas de ângulo de contato. Os valores do ângulo de contato com a água foram medidos em ambas amostras e os resultados são apresentados na Figura 48.

Figura 48 - Medidas do ângulo de contato utilizando gotículas de água na superfície dos sistemas Aço/TEOS/APS e Aço/AMT/TEOS/APS.



Legenda: (A) sistema Aço/TEOS/APS (Experimento 5 - $t = 120$ min e $T = 150^{\circ}\text{C}$) e
(B) sistema Aço/AMT/TEOS/APS (Experimento 19 - $t = 120$ min e $T = 100^{\circ}\text{C}$).

Fonte: O autor, 2021.

A partir da Figura 48 é possível verificar uma redução nas medidas do ângulo de contato médio dos sistemas Aço/TEOS/APS ($30,8 \pm 1,8^{\circ}$) e aço/AMT/TEOS/APS ($27,6 \pm 1,5^{\circ}$) quando comparados entre si. Esse resultado, deve-se provavelmente a presença de uma rede discretamente menos reticulada e densa de siloxanos formada nas condições de cura da amostra 19 (100°C) em comparação com a amostra 5, produzida em temperatura mais elevada (150°C), como confirmada pela análise química de FTIR da Figura 26B. A queda nas características hidrofóbicas de diferentes filmes de silanos com a redução de temperatura é bastante discutida na literatura (ANSARI; NADERI; DEHGHANIAN, 2015; CHICO et al., 2012; CONDE et al., 2006; VAN OOIJ et al., 2005).

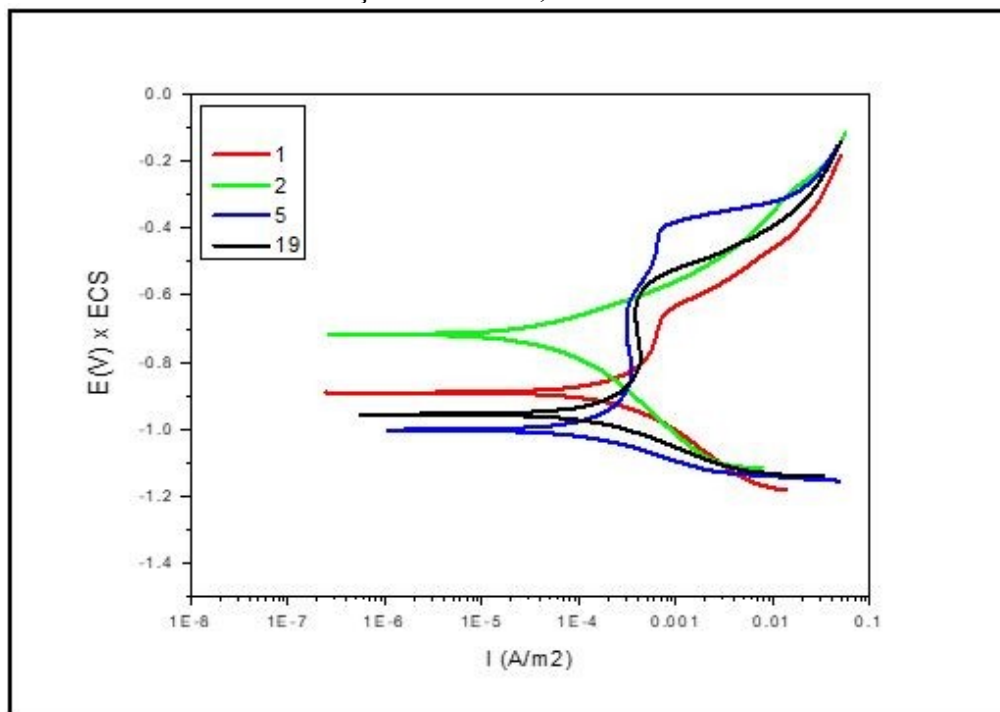
Ainda, podemos verificar que os valores de ângulo de contato dos filmes multicamadas TEOS/APS ($30,8 \pm 1,8^{\circ}$) e AMT/TEOS/APS ($27,6 \pm 1,5^{\circ}$) foram reduzidos aproximadamente a metade dos sistemas com os silanos isolados, independentemente se submetidos ou não ao tratamento prévio com AMT (TEOS: $64,9 \pm 1,5^{\circ}$; AMT/TEOS: $62,1 \pm 1,4^{\circ}$; APS: $59,5 \pm 0,8^{\circ}$; e AMT/APS: $57,4 \pm 0,9^{\circ}$). Ramezanzadeh, Raeisi e Mahdavian (2015) afirmam que a condensação do silano TEOS na superfície do aço pode resultar na formação de um filme fino composto de reticulações $-\text{Si} - \text{O} - \text{Si}-$ que fornecem características mais hidrofóbicas ao sistema. Contudo, a presença superficial dos grupos $-\text{NH}_2$ na formação do revestimento multicamada, associado à existência de grupos SiOH das duas camadas de silanos não reticulados, pode ter contribuído para a maior hidrofilicidade do filme conjunto. Adicionalmente, é possível sugerir que a combinação da camada do silano TEOS sob a camada do filme fino APS contribuiu para a formação de um revestimento com pouca aderência sobre a superfície do aço, visualizada a olho nu após os ensaios. Esse fator

favoreceu a baixa hidrofobicidade dos sistemas 5 (aço/TEOS/APS) e 19 (aço/AMT/TEOS/APS) frente aos demais.

Portanto, os baixos valores das medidas dos ângulos de contato (Figura 48), associados à morfologia defeituosa, visualmente pouco aderente e frouxa dos experimentos 5 (Aço/TEOS/APS) e 19 (Aço/AMT/TEOS/APS), apresentada nas Figuras 45 e 47, contribuem para a compreensão do baixo desempenho anticorrosivo apresentado por esses sistemas, até mesmo quando comparados ao aço submetido a tratamento alcalino (Experimento 1), como mostram os diagramas de EIE das Figuras 43B e 44B. No caso do sistema aço/AMT/TEOS/APS (Experimento 19), ainda é possível observar que o inibidor AMT não atuou de forma efetiva na proteção do aço carbono em conjunto com a mistura dos silanos, resultando em uma queda no desempenho anticorrosivo do revestimento.

As propriedades eletroquímicas dos sistemas aço carbono/revestimentos foram estudadas por curvas de polarização (Figura 49), após 1 h de imersão em solução $0,5 \text{ mol L}^{-1}$ de NaCl.

Figura 49 - Curvas de polarização dos sistemas Aço submetido a tratamento alcalino, Aço/AMT, Aço/TEOS/APS e Aço/AMT/TEOS/APS, obtidas em solução de NaCl $0,5 \text{ mol L}^{-1}$.



Legenda: Experimento 1 - Aço submetido ao tratamento alcalino; Experimento 2 – sistema Aço/AMT; Experimento 5 - sistema Aço/TEOS/APS ($T = 150 \text{ }^{\circ}\text{C}$ e $t = 120 \text{ min}$) e Experimento 19 - sistema Aço/AMT/TEOS/APS ($T = 100 \text{ }^{\circ}\text{C}$ e $t = 120 \text{ min}$).

Fonte: O autor, 2021.

Nota-se que todos os experimentos apresentaram variações nos valores de correntes catódicas e anódicas, quando comparados ao aço submetido apenas a tratamento alcalino (Experimento 1). No ramo anódico das curvas estas variações foram mais significativas para os filmes de TEOS/APS (Experimento 5) e AMT/TEOS/APS (Experimento 19) com a presença de uma região passiva, sugerindo a formação de uma camada protetora sobre o substrato. Esse fato indica que a presença do filme de silano diminui a densidade de corrente anódica, retardando a reação de oxidação do aço (Reação 11) na presença dos filmes finos (OWCZAREK; ADAMCZYK, 2016), mesmo estes apresentando defeitos evidenciados na análise morfológica (Figuras 45 e 47), reduziram as reações de perda de elétrons do substrato. Embora essa região passiva também ocorra para o aço submetido a tratamento alcalino (Experimento 1), as curvas anódicas dos filmes produzidos nas condições dos Experimentos 5 (TEOS/APS) e 19 (AMT/TEOS/APS) estão deslocadas para menores valores de densidade de corrente.

Comportamento semelhante foi observado por Chou, Chandrasekaran e Cao (2003) em seus estudos de filmes híbridos formados pela combinação dos silanos tetraetilortosilicato (TEOS) e 3-metacriloxipropiltrimetoxissilano (MPS), produzidos em substratos de aço inoxidável. Os autores perceberam a presença de uma região de passivação no ramo anódico do revestimento que indica que o filme fino TEOS/MPS forneceu uma barreira de proteção física, bloqueando o processo eletroquímico. Embora temporária, a presença do filme de silano pareceu criar um efeito de barreira sobre os locais anódicos que dificultou o acesso das espécies agressivas à interface, devido à presença de possíveis defeitos. Vale ressaltar que no presente estudo esse comportamento protetor foi ainda mais intenso para o filme fino de TEOS/APS (Experimento 5), quando comparado ao filme de AMT/TEOS/APS produzido nas condições do Experimento 19. Este resultado concorda com o que foi verificado para os ensaios de EIE (Figuras 43 e 44).

Houve uma pequena variação nas formas das curvas catódicas obtidas para os filmes preparados usando as condições dos Experimentos 5 (TEOS/APS) e 19 (AMT/TEOS/APS), quando comparadas ao aço submetido a tratamento alcalino (Experimento 1). Foram notados menores valores de densidade de corrente catódica para os sistemas recobertos com os filmes em multicamada de TEOS/APS (Experimentos 5 e 19), o que pode ser associado à inibição da reação catódica de redução (Reação 12) de oxigênio (SHERIF; PARK, 2006). Essa reação leva a um aumento de pH na interface revestimento/metálica, o que enfraquece as ligações de adesão e gera a delaminação do revestimento da superfície metálica (RAMEZANZADEH; RAESI; MAHDAVIAN, 2015).

Pode-se também observar que apenas o aço recoberto com o filme fino de AMT (Experimento 2) apresentou deslocamento de E_{corr} para valores mais nobres quando comparado ao aço submetido a tratamento alcalino (Experimento 1). Os menores valores de E_{corr} dos sistemas preparados nas condições dos Experimentos 5 (Aço/TEOS/APS) e 19 (Aço/AMT/TEOS/APS) podem ser explicados em função da permeabilidade dos revestimentos ao eletrólito, em função da menor hidrofobicidade destes sistemas (Figura 48), associado a defeitos e trincas observados na Figura 45. Isso permitiu que o eletrólito agressivo entrasse em contato com a superfície metálica, iniciando o processo de corrosão (PHANASGAONKAR; RAJA, 2009). Contudo, é possível verificar que mesmo apresentando valor de E_{corr} menor que do aço (Experimento 1), a amostra 19 (Aço/AMT/TEOS/APS) mostrou um pequeno deslocamento de E_{corr} para valores mais positivos quando comparada ao ensaio 5 (Aço/TEOS/APS), o que poderia sugerir uma contribuição do inibidor AMT para o aprimoramento do sistema. Porém, isso não resultou na formação de um filme mais protetor que os demais, como o esperado. Esses resultados corroboram o comportamento eletroquímico dessas amostras apresentados no diagrama de fases (Figura 43B).

Os resultados obtidos a partir da extrapolação de Tafel das curvas apresentadas na Figura 49 podem ser avaliados pelos valores de densidade de corrente (j_{corr}) e potencial de corrosão (E_{corr}), mostrados na tabela 16. É possível verificar que os valores de j_{corr} dos sistemas 5 (aço/TEOS/APS) e 19 (Aço/AMT/TEOS/APS) foram ligeiramente menores que do sistema 1 e maiores que o sistema 2 (Aço/AMT), contudo todos na mesma ordem de grandeza.

Tabela 16 - Dados de j_{corr} e E_{corr} , obtidos a partir da extrapolação das retas de Tafel das curvas de polarização mostradas na Figura 49.

Ensaio	$j(\text{corr}) \text{ (A/cm}^2\text{)}$	$E(\text{corr}) \text{ V(ECS)}$
1	$2,56 \times 10^{-5}$	-0,891
2	$1,29 \times 10^{-5}$	-0,719
5	$2,14 \times 10^{-5}$	-1,006
19	$2,35 \times 10^{-5}$	-0,955

Fonte: O autor, 2021.

Em relação aos valores de E_{corr} , comprova-se na Tabela 16, que apenas o sistema 2 (aço/AMT) apresentou um deslocamento para valores mais positivos de potencial de corrosão, quando comparado ao aço submetido a tratamento alcalino (Experimento 1) e às demais

amostras. Ainda, foi possível observar que o deslocamento do E_{corr} para valores mais positivo, verificado para o sistema preparado usando as condições do Experimento 19 (Aço/AMT/TEOS/APS) em comparação com o sistema Aço/TEOS/APS (Experimento 5) não foi significativo. Portanto, verifica-se que, diferentemente do comportamento observado para os silanos isolados selecionados nos sistemas Aço/AMT/APS e Aço/AMT/TEOS (Experimentos 8 e 13, respectivamente), a contribuição do inibidor ao conjunto Aço/AMT/TEOS/APS (Experimento 19), não proporcionou características anticorrosivas ao sistema, uma vez que este apresentou valores de E_{corr} mais negativo que o aço submetido apenas a tratamento alcalino (Experimento 1) e também ao sistema Aço/AMT (experimento 2). O baixo desempenho anticorrosivo do sistema Aço/AMT/TEOS/APS (Experimento 19) pode também ser compreendido a partir da morfologia mostrada na Figura 45D, que mostra um revestimento com aglomerados, trincas e áreas delaminadas, além de aparentemente não aderente ao substrato metálico (Figura 48).

Ramezanzadeh; Raeisi e Mahdavian (2015) estudaram o comportamento eletroquímico, em solução de NaCl a 3,5% m/v, dos revestimentos de TEOS/APS sobre aço com baixo teor de carbono, produzidos a partir de várias misturas de diferentes concentrações mássicas de TEOS/APS (100/0, 70/30, 50/50, 30/70, 0/100). Os autores observaram que os silanos APS e TEOS isolados não puderam fornecer um filme resistente à corrosão na superfície do aço. No entanto, as propriedades anticorrosivas foram aprimoradas com a associação dos dois silanos, na proporção TEOS/APS, 70/30. Esse fato sugere que os revestimentos dos silanos TEOS/APS podem proteger os metais da corrosão através da produção de uma barreira entre a superfície metálica e o ambiente corrosivo, desde que formados em condições de concentração, proporção, tempo e temperatura de cura adequados. Na presente tese, contudo, os revestimentos de TEOS/APS e AMT/TEOS/APS foram formados na forma de multicamadas e não como mistura. Estes filmes mostraram-se pouco hidrofóbicos, provavelmente permitindo a penetração de espécies corrosivas, como oxigênio, água e íons, que foram responsáveis pela diminuição da adesão do revestimento e, assim, pela aceleração da corrosão do metal por baixo do filme fino. Isso resultou em uma diminuição do desempenho da proteção contra corrosão destes sistemas, conforme já verificado nos ensaios de EIE mostrados nas Figuras 43A e 43B.

Desse modo, é possível sugerir que revestimentos em multicamadas a base de TEOS/APS não contribui para o aprimoramento dos recobrimentos de silano usados como barreiras anticorrosivas em meio salino. Nem mesmo a presença de uma camada inicial do

inibidor e a preparação do revestimento nas condições mais promissoras foi efetiva para melhorar o efeito barreira do sistema proposto.

3.5. Caracterização dos sistemas aço/AMT/APS/TEOS – GRUPO IV

Em função dos resultados não satisfatórios obtidos com os revestimentos multicamadas de AMT/TEOS/APS (Grupo III), neste tópico serão relatados os resultados relacionados à produção dos revestimentos em multicamada AMT/APS/TEOS sobre aço carbono, a fim de verificar se a inversão das camadas de silano durante o processamento poderia originar recobrimentos com propriedades aprimoradas. Assim, de modo similar ao que foi realizado anteriormente, as condições de tratamento térmico (tempo e temperatura de cura) foram avaliadas, visando a produção de filmes finos com características anticorrosivas.

Desse modo, os resultados eletroquímicos para os sistemas produzidos nas condições dos Experimentos 22 (Aço/AMT/APS/TEOS: 100 °C e 40 min), 23 (Aço/AMT/APS/TEOS: 100 °C e 120 min), 24 (Aço/AMT/APS/TEOS: 100 °C e 120 min), 25 (Aço/AMT/APS/TEOS: 50 °C e 120 min) e 26 (Aço/AMT/APS/TEOS: 150 °C e 120 min), como mostrado na Tabela 4, serão agora apresentados. Assim como explicado na seção 3.4, esses revestimentos foram produzidos com duas camadas de silanos, após a imersão do aço previamente submetido a tratamento alcalino no inibidor AMT. Neste sistema em multicamadas, a primeira camada do silano APS foi submetida a tratamento térmico, havendo a posterior imersão no silano TEOS (segunda camada), finalizando com um segundo tratamento de cura, nas mesmas condições.

Os resultados referentes aos sistemas envolvendo o aço submetido ao tratamento alcalino (Experimentos 1), Aço/AMT (Experimentos 2) e Aço/APS/TEOS (Experimento 6) também são apresentados, para comparação. As amostras selecionadas foram também avaliadas quanto à morfologia, características químicas e hidrofobicidade.

3.5.1. Espectroscopia de impedância eletroquímica (EIE) de todos os sistemas Aço/AMT/APS/TEOS

Os diagramas de Nyquist e Fase para os diferentes revestimentos obtidos em temperatura de cura constante (100 °C) e para o aço carbono, em meio de NaCl 0,5 mol L⁻¹, são apresentados na Figura 50. A análise da Figura 50A mostra maiores arcos capacitivos para os sistemas Aço/AMT/APS/TEOS (Experimentos 22, 23 e 24 da Tabela 4) produzidos em diferentes tempos de cura (40, 80 e 120 min, respectivamente), quando comparados ao aço submetido ao tratamento alcalino (Experimento 1). Contudo, enquanto os revestimentos produzidos nas condições dos Experimentos 23 e 24 também apresentaram arcos capacitivos maiores que o do sistema Aço/AMT (Experimento 2), o sistema Aço/AMT/APS/TEOS preparado nas condições do Experimento 22, exibiu um menor diâmetro do arco quando comparado ao sistema isolado do inibidor (Experimento 2). Ainda é possível observar nessa figura que os diâmetros dos semicírculos de todas as amostras foram menores do que o do sistema Aço/APS/TEOS (Experimento 6), preparado sem a presença do inibidor AMT. Este resultado sugere, inicialmente, que a associação do inibidor AMT ao sistema APS/TEOS parece não contribuir de forma significativa para o aprimoramento da resistência a corrosão do aço nas condições estudadas.

Figura 50 – Diagramas de Nyquist para os sistemas multicamadas Aço/AMT/APS/TEOS produzidos em aço carbono a Temperatura de cura constante (100°C) e tempos de cura variáveis (40, 80 e 120 min), em solução de NaCl 0,5 mol L⁻¹ (A). Diagramas de Bode (Fase) para as amostras apresentadas na Figura 50A (B) (continua).

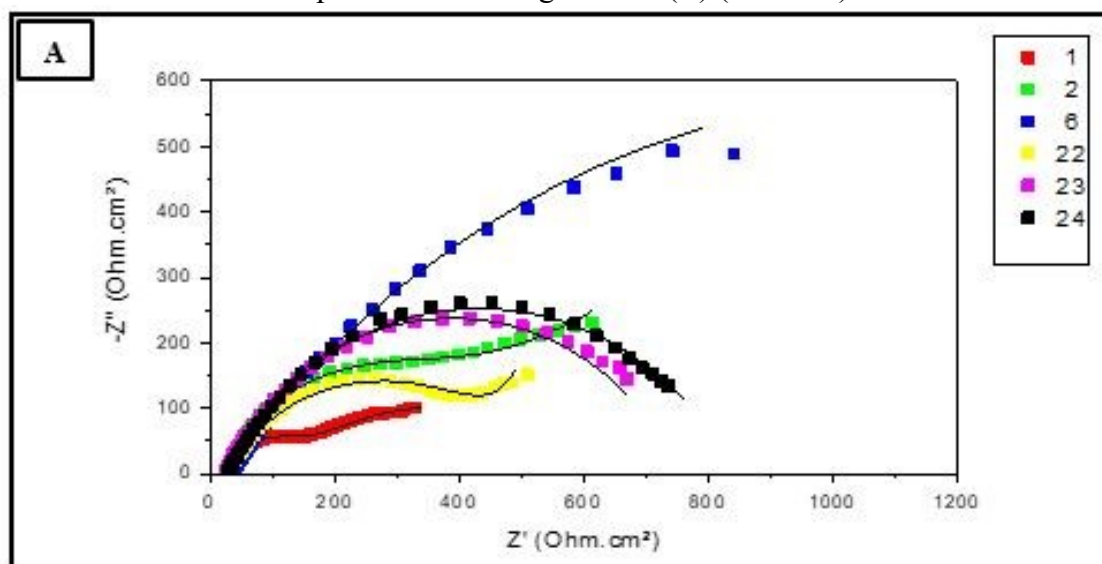
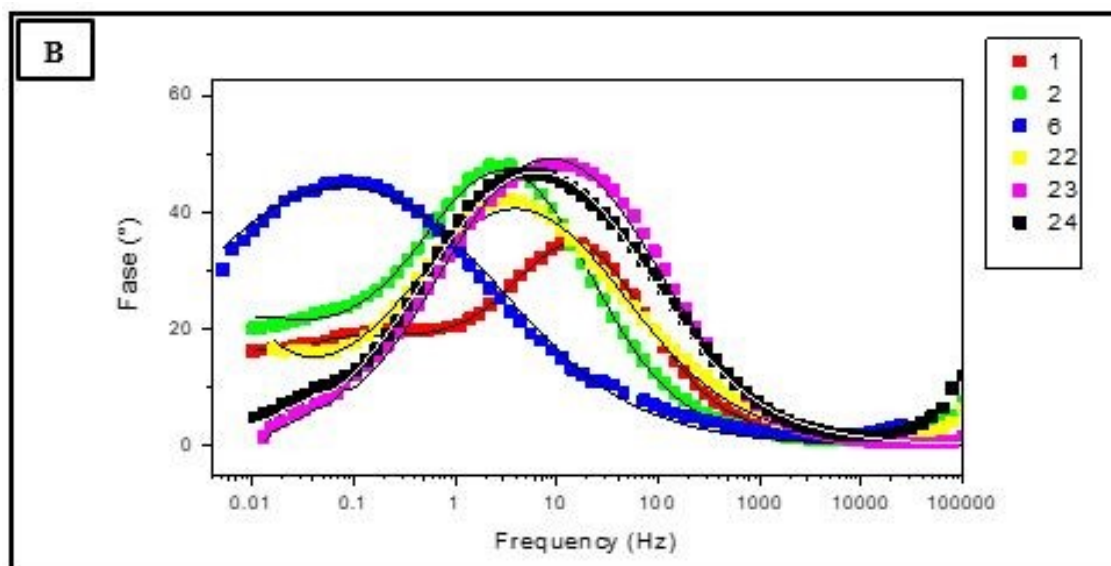


Figura 50 – Diagramas de Nyquist para os sistemas multicamadas Aço/AMT/APS/TEOS produzidos em aço carbono a Temperatura de cura constante (100°C) e tempos de cura variáveis (40, 80 e 120 min), em solução de NaCl 0,5 mol L⁻¹ (A). Diagramas de Bode (Fase) para as amostras apresentadas na Figura 50A (B) (conclusão).



Legenda: Experimento 1 - Aço submetido ao tratamento alcalino; Experimento 2 – sistema Aço/AMT; Experimento 6 - sistema Aço/APS/TEOS (T = 150 °C e t = 120 min); Experimento 22 - sistema Aço/AMT/APS/TEOS (t = 40 min); Experimento 23 - sistema Aço/AMT/APS/TEOS (t = 80 min); e Experimento 24 - sistema Aço/AMT/APS/TEOS (t = 120 min).

Fonte: O autor, 2021.

No diagrama de Fase (Figura 50B), observa-se que a presença do revestimento em multicamadas AMT/APS/TEOS sobre o substrato de aço carbono provocou um deslocamento do ângulo máximo de fase desses sistemas para maiores valores de frequência, quando comparados ao aço submetido ao tratamento alcalino (Experimento 1) e aos ensaios usando os sistemas aço/AMT (Experimento 2) e aço/APS/TEOS (Experimento 6). O fato de os sistemas Aço/AMT/APS/TEOS ter apresentado esse comportamento em relação ao sistema aço/APS/TEOS (Experimento 6) indica que a associação do inibidor AMT ao revestimento em multicamadas APS/TEOS pode, de fato, ter contribuído para o decréscimo do acúmulo de cargas na superfície do filme, levando a um aumento da capacidade protetora do mesmo nas condições estudadas.

A avaliação do aumento do tempo de cura no diagrama de fase da Figura 50B mostra também que os sistemas Aço/AMT/APS/TEOS produzidos nas condições dos Experimentos 23 e 24 (80 min e 120 min de tempo de cura, respectivamente) tiveram comportamentos eletroquímicos bem próximos entre si, com aumento do ângulo máximo de fase e valores de frequências desses máximos também próximos. Este resultado sugere que os dois tempos poderiam ser aplicados na produção dos revestimentos. Contudo, as análises FTIR da mistura

xerogel dos silanos TEOS/APS (Figura 26A) mostraram uma banda hidrofóbica Si-O-Si mais proeminente no tempo de 120 min. Portanto, este seria o melhor tempo de cura a ser empregado a fim de melhorar as características anticorrosivas dos revestimentos.

A Figura 51 apresenta os diagramas de Nyquist (Figura 51A) e de Fase (Figura 51 B) para os sistemas produzidos em tempo de cura constante (120 min) e diferentes temperaturas de cura. Também neste caso, os resultados dos sistemas produzidos nas condições dos experimentos 1, 2 e 6 são apresentados, para comparação. Observa-se, a partir do diagrama de Nyquist (Figura 51A), que o recobrimento dos substratos de aço carbono com os filmes finos AMT/APS/TEOS provocou um aumento do diâmetro do semicírculo dos arcos capacitivos dos sistemas avaliados, quando comparados ao aço submetido ao tratamento alcalino (Experimento 1) e ao sistema aço/AMT (Experimento 2), independentemente da temperatura de cura utilizada, indicando que a aplicação dos filmes propostos levaria a aumento da capacidade de barreira dos recobrimentos. Porém, entre todos os sistemas avaliados, o maior arco capacitivo foi observado para o sistema aço/APS/TEOS (Experimento 6), sugerindo não haver necessidade de que um filme inibidor seja previamente aplicado ao substrato para conseguir o efeito de barreira desejado.

Figura 51 – Diagramas de Nyquist para os sistemas Aço/AMT/APS/TEOS produzidos em aço carbono em tempo de cura constante (120 min) e Temperaturas de cura variáveis (50, 100 e 150 °C), em solução de NaCl 0,5 mol L⁻¹ (A). Diagramas de Bode (Fase) para as amostras apresentadas na Figura 51A (B) (continua).

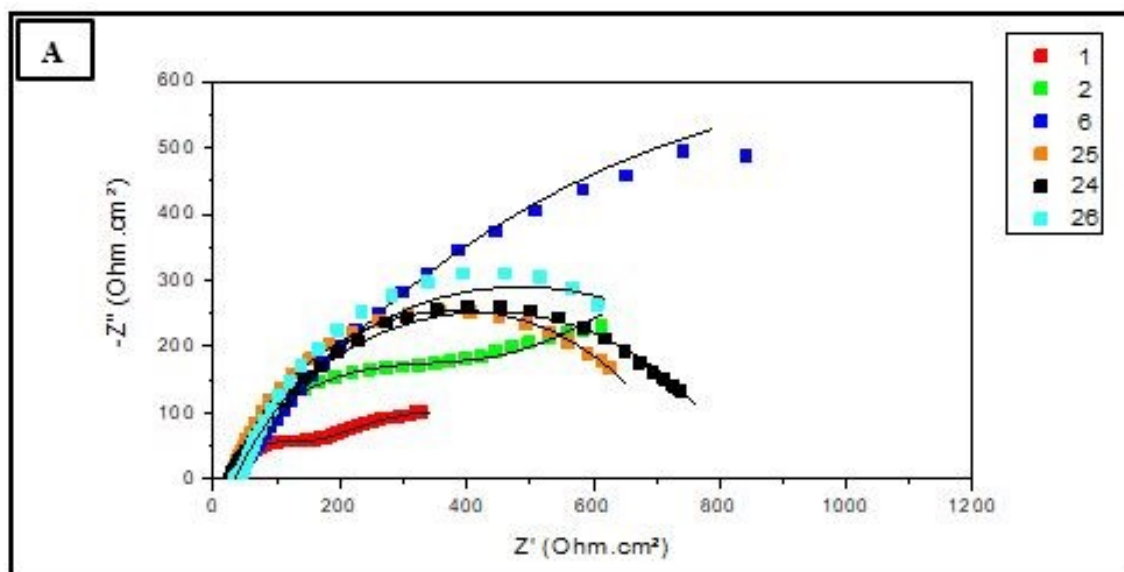
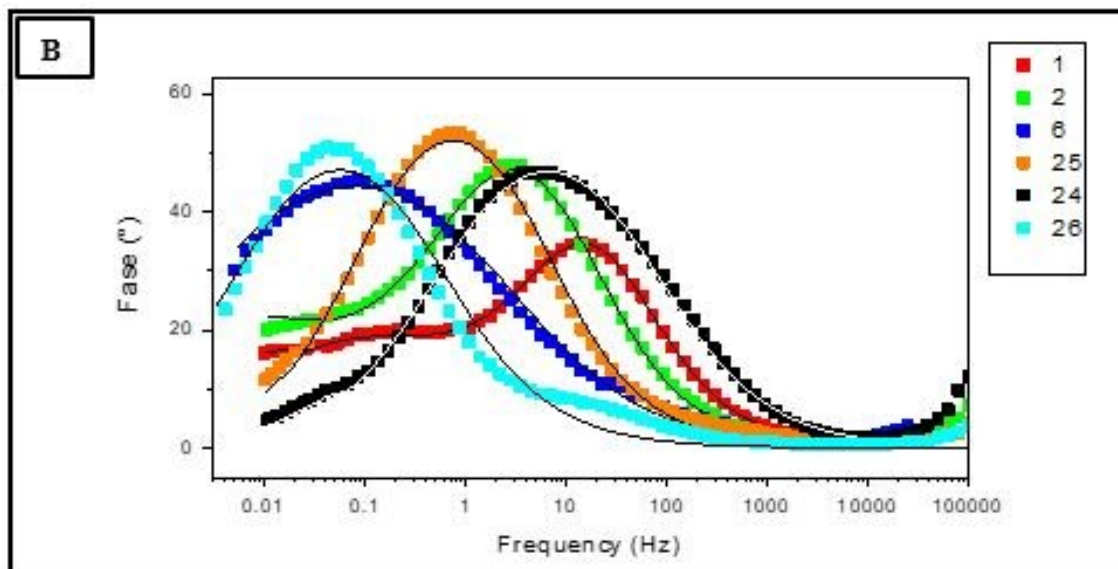


Figura 51 – Diagramas de Nyquist para os sistemas Aço/AMT/APS/TEOS produzidos em aço carbono em tempo de cura constante (120 min) e Temperaturas de cura variáveis (50, 100 e 150 °C), em solução de NaCl 0,5 mol L⁻¹ (A). Diagramas de Bode (Fase) para as amostras apresentadas na Figura 51A (B) (conclusão).



Legenda: Experimento 1 - Aço submetido ao tratamento alcalino; Experimento 2 – sistema Aço/AMT; Experimento 6 - sistema Aço/APS/TEOS (T = 150 °C e t = 120 min); Experimento 25 - sistema Aço/AMT/APS/TEOS (T = 50°C); Experimento 24 - sistema Aço/AMT/APS/TEOS (T = 100°C); e Experimento 26 - sistema Aço/AMT/APS/TEOS (T = 150°C).

Fonte: O autor, 2021.

Uma melhor discussão das avaliações eletroquímicas dos filmes finos produzidos pode ser feita a partir do Diagrama de Fase (Figura 51B). Nota-se que o ângulo máximo de fase verificado para o sistema aço/APS/TEOS (Experimento 6) está deslocado para regiões de baixas frequências, em relação ao aço submetido ao tratamento alcalino (Experimento 1) e ao sistema aço/AMT (Experimento 2), o que pode estar relacionado com uma maior probabilidade de oxidação da superfície. Observando o comportamento das amostras com o aumento da temperatura de cura de 50 °C (Experimento 25) para 100 °C (Experimento 24), percebeu-se, um deslocamento do ângulo máximo de fase para maiores valores de frequências, quando comparado a todos os demais sistemas. Contudo, nota-se que o posterior aumento da temperatura de cura para 150 °C (Experimento 26) provocou um deslocamento para menores valores de frequências quando comparado ao aço submetido ao tratamento alcalino (Experimento 1) e ao sistema aço/AMT (Experimento 2), ficando próximo ao resultado do sistema aço/APS/TEOS (Experimento 6). O resultado verificado em temperatura mais elevada pode, mais uma vez, estar relacionado com a degradação do AMT nestas condições.

Em síntese, pode-se inferir, a partir dos resultados apresentados na Figura 51 que a temperatura de 100°C seria a ideal para o tratamento térmico dos filmes finos de AMT/APS/TEOS, pois o uso de 150°C produziria um sistema aço/AMT/APS/TEOS com piores propriedades anticorrosivas. Esse resultado concorda com aqueles verificados na Figura 26B, para o tratamento térmico do xerogel da mistura TEOS/APS. Adicionalmente, é possível notar que a inversão das camadas de silano em relação ao Grupo III (AMT/TEOS/APS) contribuiu para um aprimoramento dos revestimentos em termos de propriedades anticorrosivas. Os filmes finos mostraram-se visualmente mais aderentes, sugerindo que a interação da camada do inibidor AMT com o silano APS é melhor favorecida. Contudo, para uma melhor compreensão desse comportamento, faz-se necessário ainda associá-lo a análises morfológicas e químicas, o que será apresentado posteriormente.

Conforme já mencionado, Ramezanzadeh; Raeisi e Mahdavian (2015) sugeriram que, dependendo da combinação mássica da mistura TEOS/APS utilizada, poder-se-ia obter diferentes resultados quanto a resistência a corrosão. No que tange o uso de multicamadas, esse fato também foi verificado nas diferentes combinações de camadas envolvendo o pré-tratamento com AMT usadas nesta tese, pois a inversão das camadas de silano (AMT/TEOS/APS – grupo III ou AMT/APS/TEOS – grupo IV) gerou resultados diferentes em termos de resistência à corrosão em meio salino.

Para uma melhor compreensão e elucidação dos comportamentos apresentados pelos sistemas aço/AMT/APS/TEOS, tratados em diferentes condições de cura, torna-se necessário interpretar os resultados de EIE apresentados nos diagramas de Nyquist (Figuras 50A e 51A) e Fase (Figuras 50B e 51B) em termos de modelos de circuitos elétricos equivalentes (Figura 29) apresentados e discutidos na seção 3.2.1 da presente tese. Assim, o circuito ilustrado na Figura 29A foi utilizado para simular os dados de impedância dos ensaios 1 (aço submetido ao tratamento alcalino), 2 (aço/AMT), 26 e o circuito da Figura 29B foi utilizado para simulação dos revestimentos 6, 22, 23, 24, 25.

A Tabela 17 mostra os valores de R_s , R_f , CPE_f , R_{ct} e C_{dl} , obtidos a partir dos circuitos equivalentes propostos nas Figuras 29A e 29B da seção 3.2.1.

Tabela 17 – Dados obtidos pela simulação dos diagramas de Nyquist das Figuras 50 e 51, utilizando os circuitos elétricos equivalentes, apresentados na Figura 29.

Experimentos	R_s (Ω)	R_f ($\Omega \text{ cm}^2$)	C_f (F cm^{-2})	R_{ct} ($\Omega \text{ cm}^2$)	C_{dl} (F cm^{-2})	N	X^2
1	5,90	121	$1,46 \times 10^{-4}$	437	$3,12 \times 10^{-4}$	0,833	0.003
2	5,55	265	$1,73 \times 10^{-4}$	481	$3,68 \times 10^{-4}$	0,775	0.007
6	5,99	-	-	2264	$1,88 \times 10^{-3}$	0,701	0.009
22	5,09	-	-	500	$1,79 \times 10^{-4}$	0,763	0.005
23	4,90	-	-	725	$7,68 \times 10^{-5}$	0,740	0.005
24	5,48	-	-	813	$8,27 \times 10^{-5}$	0,709	0.001
25	5,30	-	-	715	$1,01 \times 10^{-3}$	0,789	0.008
26	5,02	515	$7,5 \times 10^{-3}$	755	$1,14 \times 10^{-2}$	0,800	0.001

Fonte: O autor, 2021.

Os dados da Tabela 17 mostram que todos os sistemas aço/AMT/APS/TEOS apresentaram maiores valores de resistência a transferência de carga, quando comparados ao aço submetido ao tratamento alcalino (Experimento 1) e ao sistema Aço/AMT (Experimento 2), embora estes valores sejam menores, quando comparados ao sistema aço/APS/TEOS (experimento 6). Este resultado ratifica a tendência dos diâmetros do semicírculo dessas amostras observados nos diagramas de Nyquist (Figuras 50A e 51A). Contudo, ainda que tenha apresentado o maior valor de R_{ct} entre todos os sistemas estudados, pode-se verificar que o sistema aço/APS/TEOS (Experimento 6) apresentou valor de C_{dl} uma a duas ordens de grandezas maiores que o valor verificado para o aço submetido ao tratamento alcalino (Experimento 1), o sistema aço/AMT (Experimento 2), e os demais sistemas aço/AMT/APS/TEOS produzidos, exceto aquele preparado nas condições do experimento 26. Este resultado concorda com o que foi verificado nos diagramas de Fase (Figuras 50B e 51B), sugerindo que o sistema aço/APS/TEOS não dificulta o processo de propagação da oxidação do aço, apesar de oferecer um limitado efeito barreira. Por outro lado, a presença do inibidor diretamente em contato com o substrato pode ter diminuído o carregamento da superfície, levando a menores valores de capacitância.

Quando os sistemas aço/AMT/APS/TEOS produzidos a temperatura constante (100 °C) e em diferentes tempos de cura são comparados, é possível observar que aumento do tempo de 40 min (Experimento 22) para 80 min (Experimento 23) contribuiu para aumento no valor de R_{ct} , assim como, o valor de C_{dl} foi reduzido em uma ordem de grandeza. O aumento adicional no tempo de cura para 120 min (Experimento 24) levou a variação crescente no

valor de R_{ct} e a um ligeiro aumento no valor de C_{dl} , que se manteve na mesma ordem de grandeza que o sistema tratado no tempo de cura intermediário (Experimento 23). Essas tendências apresentadas por R_{ct} concordam com o que foi evidenciado em relação ao aumento do semicírculo do arco no Diagrama de Nyquist (Figura 50A), assim como o comportamento mostrado pela C_{dl} está relacionado com as posições dos ângulos máximos de fase, apresentados na Figura 50B. Assim, a partir dos dados obtidos pela simulação dos resultados, o sistema aço/AMT/APS/TEOS preparado em 120 min de cura (experimento 24) apresentou maior valor de R_{ct} e um valor de C_{dl} semelhante àquele obtido para o sistema produzido em 80 min de cura (experimento 23). Tomando como base os espectros FTIR do xerogel da mistura TEOS/APS (Figura 26A), que evidenciou características ligeiramente mais hidrofóbicas para a mistura no maior tempo de cura, é possível sugerir que, dentro das condições estudadas nessa tese, 120 min seria o tempo ideal de cura para a produção de um sistema aço/AMT/APS/TEOS com características anticorrosivas mais aprimoradas.

Considerando os filmes finos AMT/APS/TEOS produzidos a tempo de cura constante (120 min) e em diferentes temperaturas de cura, pode-se verificar que a variação de 50°C (Experimento 25) para 100°C (Experimento 24) ocasionou um aumento no valor de R_{ct} e um redução no valor de C_{dl} em quase duas ordens de grandeza (Tabela 17). O posterior aumento da temperatura de cura para 150°C (Experimento 26), contudo, gerou uma redução no valor de R_{ct} e um aumento de três ordens de grandeza no valor de C_{dl} para o sistema produzido nestas condições. Desse modo, o sistema aço/AMT/APS/TEOS preparado nas condições do Experimento 26 apresentou desempenho anticorrosivo menos eficiente, quando comparado ao aço submetido ao tratamento alcalino (Experimento 1), ao sistema Aço/AMT (Experimento 2), ao sistema APS/TEOS (Experimento 6) e aos demais sistemas aço/AMT/APS/TEOS produzidos. As tendências verificadas para os parâmetros R_{ct} e C_{dl} corroboram os resultados encontrados nos diagramas de Nyquist (Figura 51A) e Fase (Figura 51B) dos ensaios realizados a tempo de cura constante.

Em seus estudos com o silano γ -glicidoxipropiltrimetoxissilano (γ -GPS) tratados em diferentes temperaturas de cura (100, 150, 200, 250 e 300 °C), Wang et al., (2007) afirmaram que microfissuras apareceram com o aumento da temperatura e os filmes se tornaram quebradiços, perdendo qualquer função protetora a 250 °C. Além disso, os autores revelaram que em temperatura de cura muito baixa (< 100 °C), o filme terá uma estrutura menos aderente e com mais moléculas de água. Por outro lado, uma temperatura de cura elevada (> 250 °C) produzirá uma estrutura quebradiça na interface entre os filmes de siloxano e o substrato, piorando as propriedades anticorrosivas dos sistemas. Portanto, pode-se concluir

que algumas reações ocorrem durante a formação de filmes no processo de cura térmica, tais como a formação de ligações covalentes do metal-siloxano, a reticulação e condensação de grupos silanol residual, formando as redes hidrofóbicas Si-O-Si. Para isso, torna-se necessária uma temperatura de cura que permita que essas reações ocorram. Contudo, uma elevada temperatura ($> 250\text{ }^{\circ}\text{C}$) de cura, para além da temperatura de decomposição térmica dos filmes e que exceda a energia de ativação das ligações de siloxano, poderiam levar a quebra das ligações hidrofóbicas (Si-O-Si), contribuindo para o menor aprimoramento anticorrosivo.

Assim a partir desses resultados e da análise dos espectros FTIR xerogel da mistura TEOS/APS (Figura 26B), é possível sugerir que o aumento da resistência a corrosão dos sistemas aço/AMT/APS/TEOS, observado quando a temperatura de cura foi elevada de $50\text{ }^{\circ}\text{C}$ (Experimento 25) para $100\text{ }^{\circ}\text{C}$ (Experimento 24), foi influenciado pelo aumento da formação das redes de siloxanos, em uma faixa de temperatura que garantiu a estabilidade do inibidor e sua provável interação com o silano. Adicionalmente, é possível inferir que, apesar da formação de uma camada de silano mais hidrofóbica em $150\text{ }^{\circ}\text{C}$ (Experimento 26), a instabilidade do inibidor AMT provavelmente contribuiu para a menor eficácia do sistema aço/AMT/APS/TEOS produzido nestas condições.

Nota-se, mais uma vez que a simples inversão das camadas de silano em relação ao Grupo III (AMT/TEOS/APS), contribuiu para um melhor aprimoramento dos filmes finos inibidor/silanos produzidos, confirmado pelos Diagramas de Fase (Figura 43B e 50B) dos dois grupos. Para um melhor entendimento desse comportamento, torna-se importante analisar química e morfologicamente os filmes finos produzidos nesses dois grupos (III e IV), a fim de compreender como os diferentes silanos interagem entre si e como o inibidor se relaciona com os mesmos nas diferentes camadas.

3.5.2. Caracterização do sistema aço/AMT/APS/TEOS selecionado

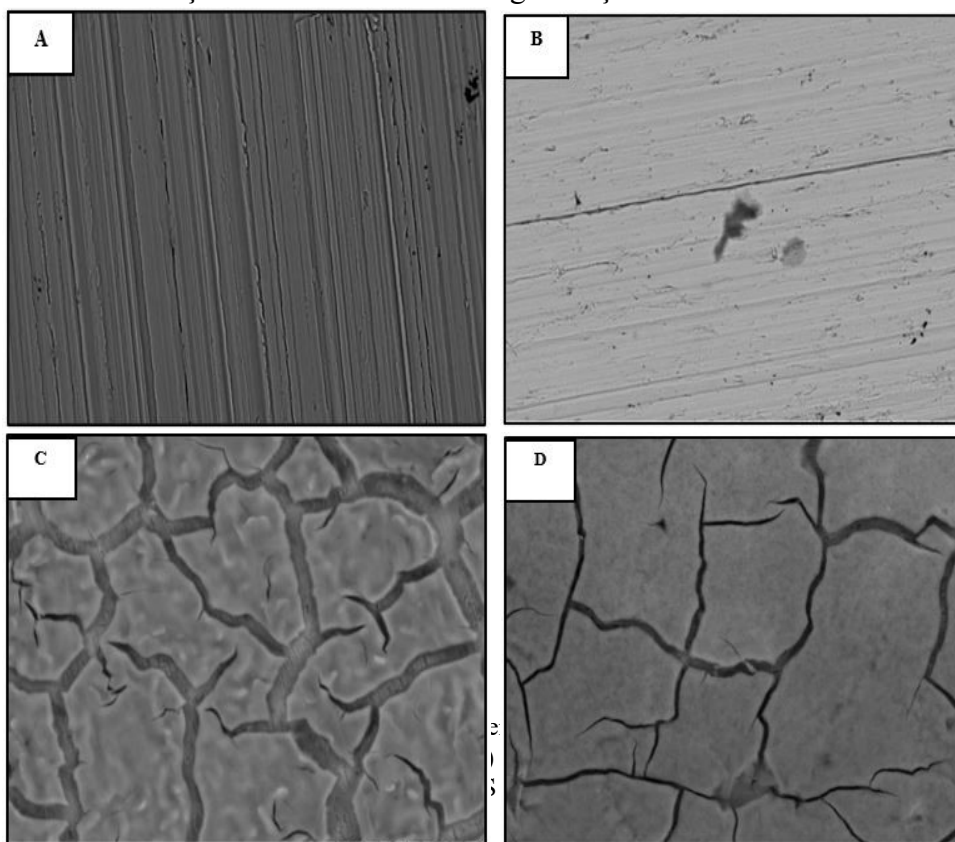
Os ensaios de EIE (Figuras 50 e 51) mostraram que a amostra preparada nas condições do Experimento 24, produzida em temperatura intermediária ($100\text{ }^{\circ}\text{C}$) e tempo de cura máximo (120 min), apresentou o melhor desempenho anticorrosivo entre todos os demais sistemas aço/AMT/APS/TEOS estudados neste trabalho. Portanto, essas condições foram selecionadas para a produção de amostras para avaliação eletroquímica, morfológica, química e física, com o objetivo de melhor compreender seu comportamento frente ao meio corrosivo

de NaCl $0,5 \text{ mol L}^{-1}$. Esses resultados foram também comparados com aqueles obtidos para o aço submetido apenas a tratamento alcalino (Experimento 1), o sistema recoberto apenas com o filme de AMT (Experimento 2) e com o revestimento APS/TEOS sem a presença do inibidor (Experimento 6).

3.5.2.1. Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) do sistema aço/AMT/APS/TEOS selecionado

A Figura 52 mostra as imagens da microscopia eletrônica de varredura (MEV) das superfícies das amostras produzidas nas condições dos Experimentos 1, 2, 6 e 24.

Figura 52 – Microscopia Eletrônica de Varredura dos sistemas Aço submetido a tratamento alcalino, Aço/AMT, Aço/APS/TEOS e Aço/AMT/APS/TEOS. Magnificação 2000X.



Fonte: O autor, 2021.

Em comparação à superfície do aço submetido apenas a tratamento alcalino (Experimento 1) e à do sistema aço/AMT (Experimento 2), apresentadas nas Figuras 52A e

52B, respectivamente, os filmes finos em multicamadas de APS/TEOS e de AMT/APS/TEOS, produzidos nas condições dos experimentos 6 (Figura 52C) e 24 (Figura 52D), não apresentaram sulcos e ondulações aparentes, provavelmente devido ao fato de que houve uma cobertura maior do substrato metálico por estes revestimentos. Porém, nas superfícies de ambos os filmes em multicamadas nota-se a presença de revestimentos com fissuras aparentes sobre toda superfície do aço. No entanto, enquanto estas fissuras são mais largas na superfície do filme fino APS/TEOS produzido na condição do Experimento 6 (Figura 52C), no revestimento de AMT/APS/TEOS (Figura 52D), produzido nas condições do Experimento 24, as fissuras são mais estreitas. Esses resultados sugerem que a presença do AMT sob a camada de silanos pode ter possibilitado maior uniformidade ao sistema final formado após tratamento térmico nas condições do Experimento 24. Embora as trincas ainda persistam, essa maior uniformidade da camada de AMT/APS/TEOS pode ter contribuído para um aprimoramento das propriedades anticorrosivas do filme fino produzido, quando comparado ao aço submetido a tratamento alcalino (Experimento 1), ao sistema aço/AMT (Experimento 2) e mesmo ao sistema aço/APS/TEOS (Experimento 6), como verificado nos ensaios de EIE (Figuras 50 e 51). Vale ressaltar que, apesar de apresentar maior valor de R_{tc} , o sistema aço/APS/TEOS (Experimento 6) apresentou valor de C_{dl} quase duas vezes maior ao do sistema aço/AMT/APS/TEOS (Experimento 24).

Adicionalmente, ao se comparar a morfologia mais uniforme, aparentemente mais aderida ao substrato e com fissuras mais estreitas observadas no revestimento em multicamada de AMT/APS/TEOS produzido nas condições do Experimento 24 (Figura 52D) com a morfologia contendo aglomerados, defeitos e áreas aparentemente delaminadas, presente na superfície do revestimento em multicamada de AMT/TEOS/APS preparado nas condições do Experimento 19 (Figura 45D), pode-se inferir que a morfologia da superfície do revestimento influenciou diretamente nas propriedades anticorrosivas observadas para estas duas amostras. Considerando que ambas foram preparadas nas mesmas condições de cura (100 °C, 120 min), a simples inversão da ordem de deposição dos silanos, de TEOS sob APS (Figura 45D) para APS sob TEOS (Figura 52D) resultou em revestimentos com propriedades de barreira superiores.

3.5.2.2. Espectroscopia de Energia Dispersiva de Raio-X (EDS) e seção transversal do sistema aço/AMT/APS/TEOS selecionado

As análises de EDS foram realizadas para caracterizar a composição superficial das amostras obtidas nas condições dos Experimentos 1, 2, 6 e 24 (Tabela 4) e os espectros de EDS e mapeamentos são mostrados na Figura 53.

Figura 53 - Análises de EDS e mapeamento elemental dos sistemas Aço submetido a tratamento alcalino, Aço/AMT, Aço/TEOS e Aço/AMT/APS/TEOS (continua).

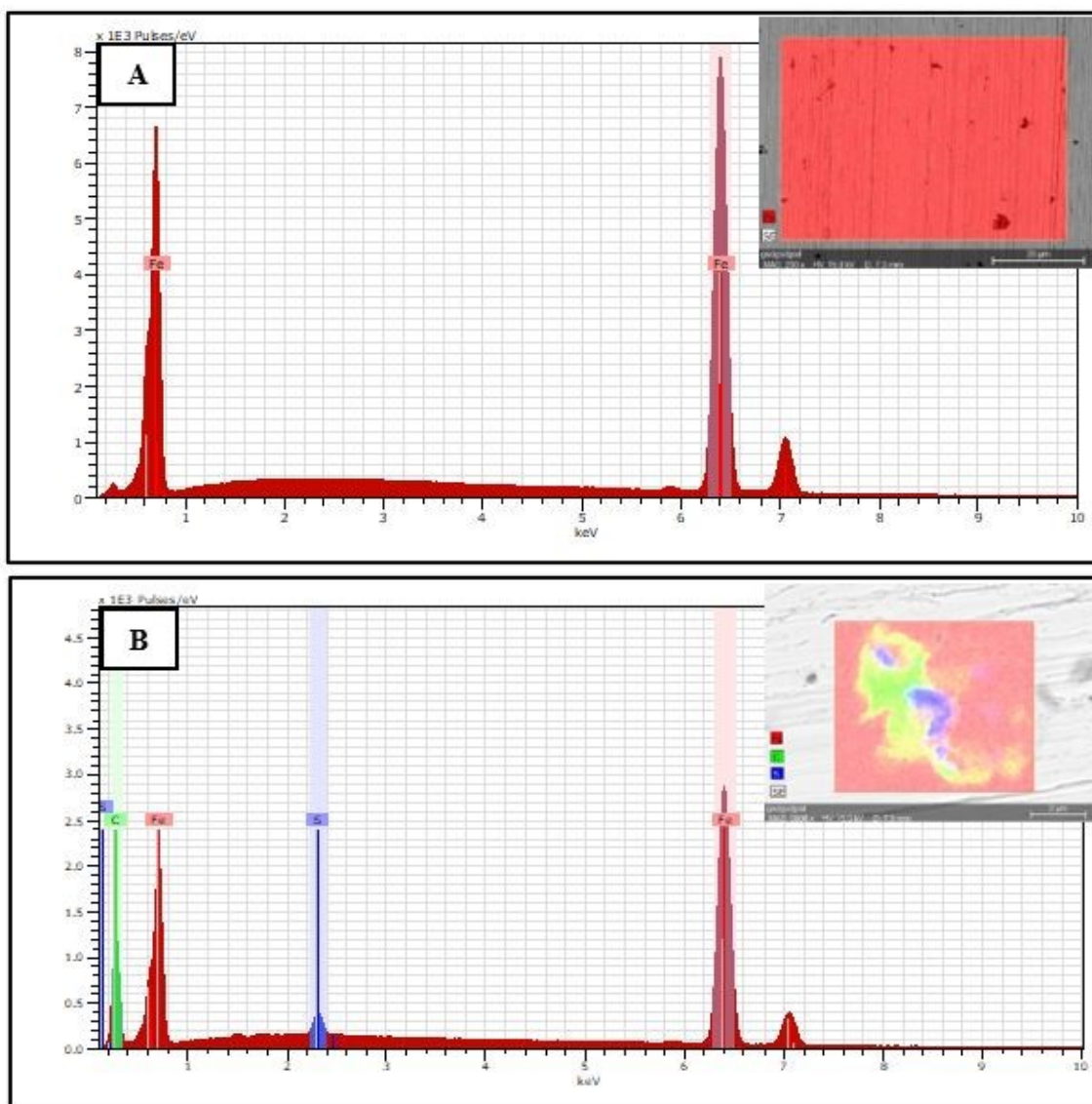
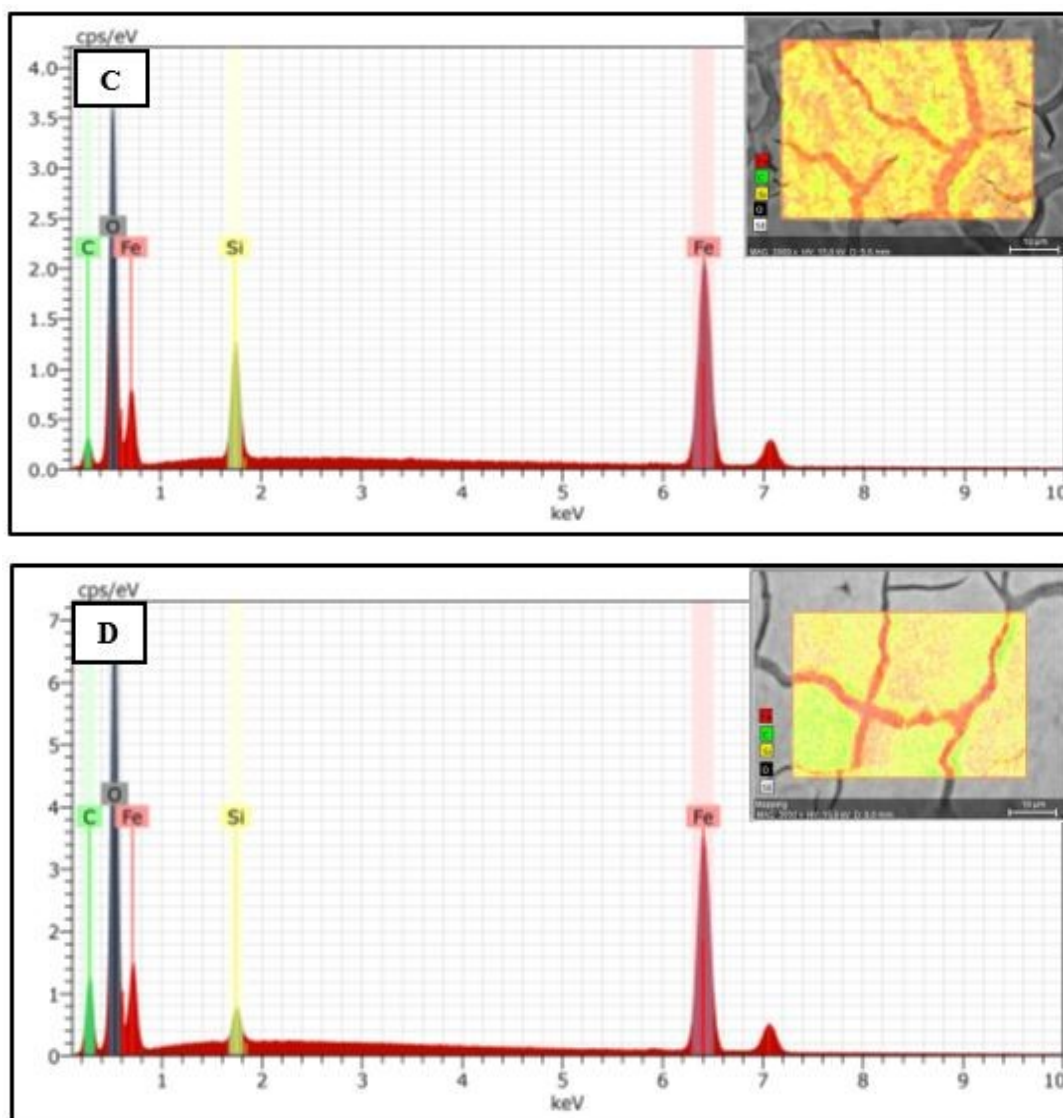


Figura 53 - Análises de EDS e mapeamento elemental dos sistemas Aço submetido a tratamento alcalino, Aço/AMT, Aço/TEOS e Aço/AMT/APS/TEOS (conclusão).



Legenda: (A) aço submetido apenas a tratamento alcalino (Experimento 1); (B) Aço/AMT sem tratamento térmico (Experimento 2); (C) Aço/APS/TEOS - 150 °C; 120 min (Experimento 6) e (D) Aço/AMT/APS/TEOS - 100 °C; 120 min (Experimento 24).

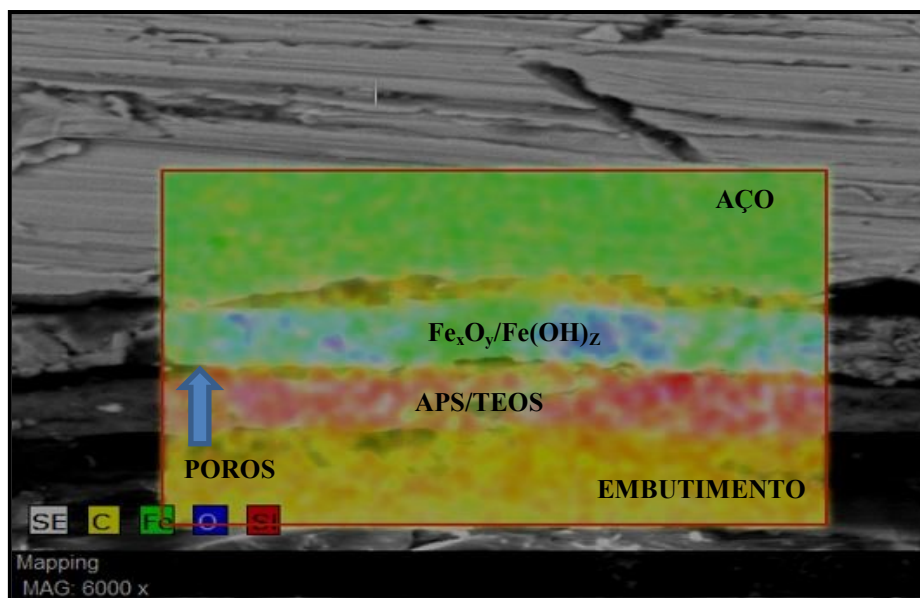
Fonte: O autor, 2021.

Foi observado a presença do elemento Fe e C em todas as amostras, referentes ao substrato. A presença de um pico intenso do Fe pode ser um indicativo da baixa espessura dos revestimentos formados (RAMEZANZADEH; RAEISI; MAHDAVIAN, 2015). Os elementos Si e O foram detectados na superfície dos sistemas aço/APS/TEOS (Experimento 6) e aço/AMT/APS/TEOS (Experimento 24), apresentadas nas Figuras 53C e 53D, respectivamente. Esses elementos correspondem à presença dos grupos Si-O-Si, O-Si-O e Si-

C nos filmes de silano, confirmados pelo mapeamento EDS (GLADKIKH et al., 2019; PARHIZKAR; RAMEZANZADEH; SHAHRABI, 2018; RAMEZANZADEH; RAEISI; MAHDAVIAN, 2015). Embora a presença do inibidor sobre a superfície do substrato tenha sido detectada no sistema aço/AMT (Experimento 2), através da detecção de S (Figura 53B), não foi possível comprovar a presença dos picos de S e/ou N como identificação do inibidor AMT no revestimento produzido nas condições do experimento 24 (aço/AMT/APS/TEOS) (Figura 53D). Provavelmente, a baixa espessura da camada do inibidor, recoberta por uma camada mais espessa do filme em multicamada de APS/TEOS, tornou estes elementos indetectáveis pela técnica de EDS. Nota-se a presença do substrato nas trincas das imagens de mapeamento, justificando mais uma vez os resultados eletroquímicos observados.

Adicionalmente, uma análise da seção transversal em conjunto com as análises elementares de mapeamento EDS foi realizada para o sistema aço/AMT/APS/TEOS (Experimento 24), sendo o resultado mostrado na Figura 54.

Figura 54 - Micrografia da seção transversal e análises de mapeamento dos principais elementos presentes do sistema Aço/AMT/APS/TEOS (Experimento 24). Magnificação 6000x.



Fonte: O autor, 2021.

Mais uma vez, é possível observar que um filme mais espesso contendo silício na superfície da amostra em multicamada APS/TEOS, em relação aos filmes produzidos com as duas camadas do mesmo silano (APS ou TEOS). Este filme também foi heterogêneo e apresentou trincas, similar ao que foi verificado para o sistema aço/AMT/TEOS/APS (Experimento 19), apresentado na Figura 47. Porém, no presente caso, o filme em

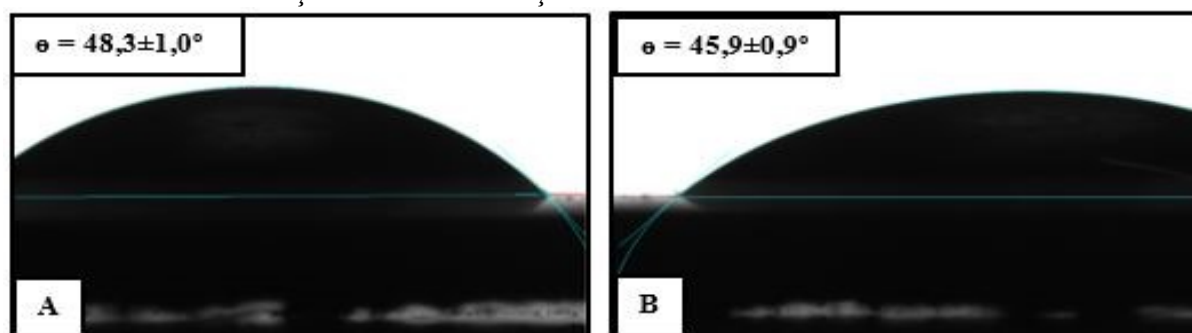
multicamadas pareceu um pouco mais compacto, embora também mostre pouca aderência sobre a superfície de óxidos/hidróxidos de ferro sobre a qual este filme foi depositado. Esta superfície, na verdade, também aparenta estar delaminada da superfície do substrato, justificando possivelmente regiões próximas às trincas evidenciadas na Figura 52D.

Ao comparar as micrografias transversais dos sistemas aço/AMT/TEOS/APS (Figura 47) e o aço/AMT/APS TEOS (Figura 54) é possível notar que, apesar da heterogeneidade, este sistema apresentou uma cobertura maior, aparentemente com a presença de menos defeitos entre as camadas silano/óxido. Assim, pode-se inferir mais uma vez que a morfologia da superfície do revestimento influenciou diretamente nas propriedades anticorrosivas observadas para estas duas amostras. Considerando que ambas as multicamadas foram preparadas nas mesmas condições de cura (100 °C, 120 min), a simples inversão da ordem de deposição dos silanos, de TEOS sob APS (Figura 45D) para APS sob TEOS (Figura 52D), esta última resultou em revestimentos com propriedades de barreira superiores.

3.5.2.3. Molhabilidade e propriedades eletroquímicas do sistema aço/AMT/APS/TEOS selecionado

As propriedades de molhabilidade dos sistemas Aço/APS/TEOS (Experimento 6) e Aço/AMT/APS/TEOS (Experimento 24) foram avaliadas por medidas de ângulo de contato. Os valores do ângulo de contato com a água foram medidos em ambas amostras e os resultados são apresentados na Figura 55.

Figura 55 - Medidas do ângulo de contato utilizando gotículas de água na superfície dos sistemas Aço/APS/TEOS e Aço/AMT/APS/TEOS.



Legenda: (A) sistema Aço/APS/TEOS (Experimento 6 - $t = 120$ min e $T = 150^{\circ}\text{C}$) e (B) sistema Aço/AMT/APS/TEOS (Experimento 24 - $t = 120$ min e $T = 100^{\circ}\text{C}$).

Fonte: O autor, 2021.

Mais uma vez, ao comparar os sistemas em multicamadas Aço/APS/TEOS (Experimento 6) e aço/AMT/APS/TEOS (Experimento 24), é possível verificar uma redução nas medidas do ângulo de contato médio destes sistemas, quando o aço foi previamente imerso no inibidor AMT ($48,3 \pm 1,0^\circ$ e $45,9 \pm 0,9^\circ$, para os sistemas Aço/APS/TEOS e aço/AMT/APS/TEOS, respectivamente). Esse resultado pode ser relacionado com o fato de o filme produzido sem a presença do inibidor ter sido tratado termicamente a 150°C , o que provavelmente favoreceu a formação de uma rede mais reticulada e densa de siloxanos hidrofóbicos e contribuiu para o maior do ângulo de contato da água com a superfície do sistema aço/APS/TEOS (ANSARI; NADERI; DEHGHANIAN, 2015; CHICO et al., 2012; CONDE et al., 2006; VAN OOIJ et al., 2005).

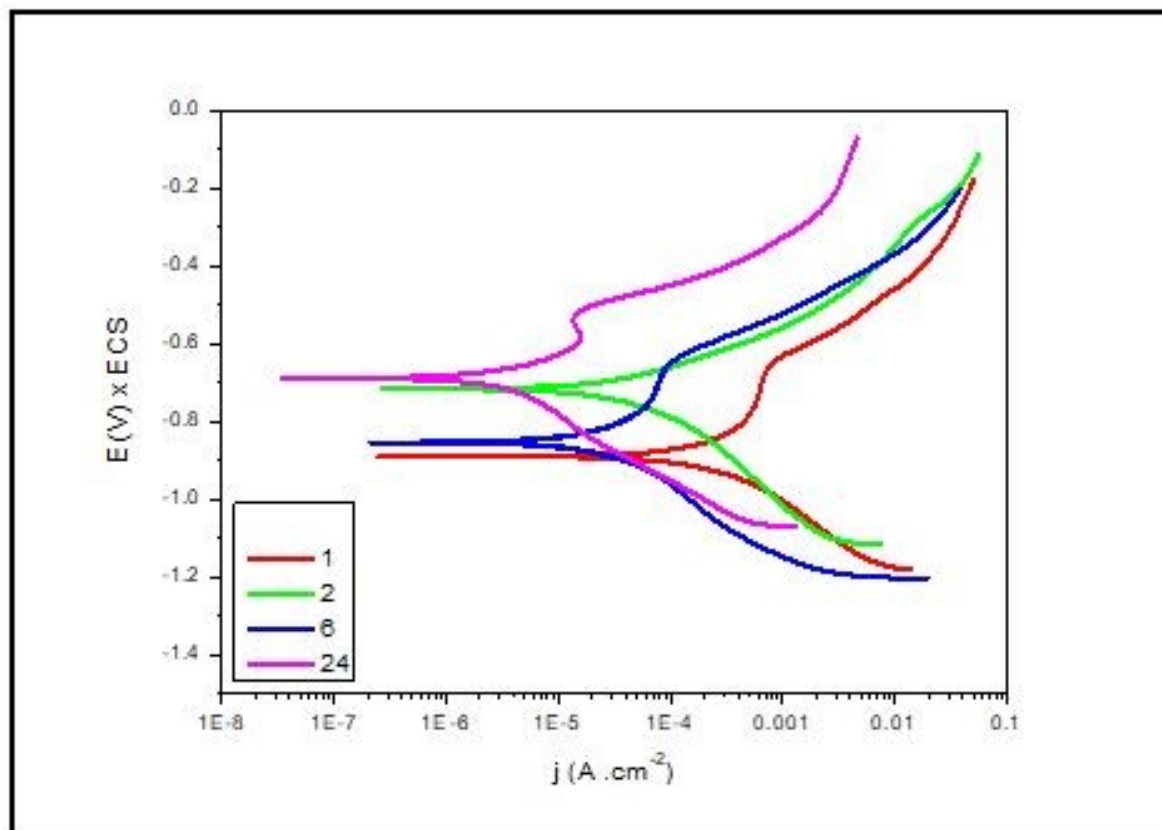
Observa-se, ainda, que os valores de ângulo de contato obtidos para os filmes finos de APS/TEOS ($48,3 \pm 1,0^\circ$) e AMT/APS/TEOS ($45,9 \pm 0,9^\circ$) recobrimo o aço carbono aumentaram, quando comparados aos sistemas TEOS/APS ($30,8 \pm 1,8^\circ$) e AMT/TEOS/APS ($27,6 \pm 1,5^\circ$). Sabendo que a redução do ângulo de contato está diretamente ligada, no caso desses sistemas, à presença de grupos silanóis e $-\text{NH}_2$ disponíveis para interagirem com a molécula de água (RAMEZANZADEH; RAEISI; MAHDAVIAN, 2015), pode-se sugerir que a camada do silano TEOS, com características hidrofóbicas, depositado sobre o filme fino de APS, pode ter diminuído a disponibilidade de grupos aminos para interação com moléculas de água, colaborando para o aumento da hidrofobicidade do sistema. Adicionalmente, vale ressaltar que a combinação da camada do silano APS sob a camada do filme fino TEOS contribuiu para a formação de revestimentos mais aderentes (estáveis) sobre a superfície do aço, independentemente da presença ou não do pré-tratamento com o inibidor. Esse aspecto foi visualizado a olho nu após a produção dos revestimentos.

Além disso, pode-se inferir que mesmo a amostra aço/AMT/APS/TEOS (Experimento 24) tendo apresentado menor hidrofobicidade quando comparada ao sistema sem a presença do inibidor Aço/APS/TEOS (Experimento 6), os ensaios eletroquímicos (Figuras 50 e 51) mostraram seu maior desempenho anticorrosivo. Mais uma vez, observa-se que o inibidor AMT atua como uma proteção adicional a corrosão do sistema, formando uma película inibidora que bloqueia a superfície do aço dos ataques dos íons agressivos presentes no meio corrosivo (DONER et al., 2011; SOLMAZ et al., 2008).

As propriedades eletroquímicas dos sistemas aço carbono/revestimentos selecionados foram estudadas por curvas de polarização (Figura 56), após 1 h de imersão em solução $0,5 \text{ mol L}^{-1}$ de NaCl. Nota-se que, independentemente do filme fino usado, todos os ensaios em que o aço foi revestido exibiram deslocamentos de potencial para menores valores de corrente

(tanto nas regiões anódicas quanto nas catódicas), quando comparados apenas ao aço submetido a tratamento alcalino (Experimento 1).

Figura 56 - Curvas de polarização dos sistemas Aço submetido a tratamento alcalino, Aço/AMT, Aço /APS/TEOS e Aço/AMT/APS/TEOS, obtidas em solução de NaCl 0,5 mol L⁻¹.



Legenda: Experimento 1 - Aço submetido ao tratamento alcalino; Experimento 2 – sistema Aço/AMT; Experimento 6 - sistema Aço/APS/TEOS (T = 150 °C e t = 120 min) e Experimento 24 - sistema Aço/AMT/APS/TEOS (T = 100 °C e t = 120 min).

Fonte: O autor, 2021.

As curvas obtidas (Figura 56) a partir dos sistemas aço submetido a tratamento alcalino (Experimento 1), aço/APS/TEOS (Experimento 6) e aço/AMT/APS/TEOS (Experimento 24) mostraram regiões de formação de um filme protetor no ramo anódico, que dificultaria a reação de oxidação do substrato ($\text{Fe} \rightarrow \text{Fe}^{2+} + 2\text{e}^-$). Ao comparar os sistemas produzidos nas condições dos Experimentos 6 e 24, nota-se que o deslocamento das curvas anódicas e catódicas para menores valores de densidade de corrente observado para o sistema aço/AMT/APS/TEOS foi mais efetivo. Estes resultados sugerem que o filme fino protetor produzido na condição do experimento 24, associado ao inibidor AMT adsorvido na superfície do aço, provavelmente impediu a dissolução do substrato em locais anódicos. Do mesmo modo, verifica-se uma menor corrente catódica devido provavelmente à cobertura da

superfície, com uma camada menos heterogênea e fissuras mais estreitas, (Figura 52D), que funciona como uma camada de barreira mais efetiva, minimizando a difusão de oxigênio ($2\text{H}_2\text{O} + \text{O}_2 + 4\text{e}^- \rightarrow 4\text{OH}^-$). Resultados semelhantes foram observados por Yu et al., (2016) no estudo de polarização de filmes finos de silanos recobrindo substrato de alumínio AA2024-T3, em meio de NaCl $0,5 \text{ mol L}^{-1}$ contendo o inibidor acetilacetato. Os autores verificaram que a associação conjunta silano/inibidor orgânico contribuíram para redução tanto da atividade anódica, quanto a catódica, com o silano atuando principalmente como uma barreira física abrangendo as áreas ativas não ocupadas pelo inibidor.

Esses comportamentos, apresentados na Figura 56, são refletidos pelos valores de densidade de corrente (j_{corr}) e potencial de corrosão (E_{corr}). Estes dados foram obtidos a partir da extrapolação de Tafel das curvas de polarização e são mostrados na tabela 18.

Tabela 18 - Dados de j_{corr} e E_{corr} , obtidos a partir da extrapolação das retas de Tafel das curvas de polarização mostradas na Figura 56.

Ensaios	$j(\text{corr}) (\text{A}/\text{cm}^2)$	$E(\text{corr}) \text{ V(ECS)}$
1	$2,56 \times 10^{-5}$	-0,891
2	$1,29 \times 10^{-5}$	-0,719
6	$1,55 \times 10^{-5}$	-0,851
24	$9,00 \times 10^{-6}$	-0,692

Fonte: O autor, 2021.

É possível observar que o sistema 6 (aço/APS/TEOS) apresentou um discreto deslocamento do potencial de corrosão para valores mais positivos, quando comparado ao aço submetido apenas a tratamento alcalino (Experimento 1), seguido de uma variação mais pronunciada dos valores obtidos para os sistemas 2 (Aço/AMT) e 24 (Aço/AMT/APS/TEOS), tendo este último fornecido o valor mais positivo de E_{corr} entre todos os sistemas analisados (Tabela 19). Esses dados corroboram os resultados dos ensaios de EIE (Figuras 50B e 51B), que mostraram que o sistema aço/AMT/APS/TEOS (Experimento 24) apresentou um efeito de barreira física com maior desempenho anticorrosivo frente ao sistema em que o aço é recoberto apenas com o inibidor AMT (Experimento 2) ou apenas com os silanos APS/TEOS (Experimento 6). Adicionalmente, esse resultado sugere que, mesmo havendo a existência de um revestimento APS/TEOS com cobertura heterogênea e com trincas aparentes sobre a superfície do aço, visualizada nos ensaios morfológicos (Figura 52C), a associação do AMT

ao sistema APS/TEOS pode ter contribuído para um aprimoramento das propriedades anticorrosivas desse sistema.

Levando em consideração as amostras da Tabela 18, pode-se notar que os valores de j_{corr} do sistema 2 (Aço/AMT) e 6 (Aço/APS/TEOS) foram inferiores àquele do aço submetido apenas a tratamento alcalino (Experimento 1), embora estejam em mesma ordem de grandeza. Ao compararmos a amostra revestida com o inibidor AMT e os diferentes silanos (Experimentos 24), nota-se que esta apresenta o menor valor de j_{corr} , frente a todas os demais sistemas. Assim pode-se constatar que o desempenho anticorrosivo do filme multicamada AMT/APS/TEOS mostrou-se superior a todos os outros revestimentos, sendo obtidos os menores valores de j_{corr} e um deslocamento para maior valor de E_{corr} . Dessa forma, é possível mais uma vez inferir que o inibidor AMT junto ao sistema APS/TEOS favoreceu a formação de um revestimento com propriedades anticorrosivas aprimoradas que os filmes produzidos de forma isolada.

Ainda é válido ressaltar que os revestimentos produzidos nas condições do experimento 24 (Grupo IV – AMT/APS/TEOS) contribuiu para um melhor aprimoramento dos filmes finos inibidor/silanos, quando comparado ao experimento 19 (Grupo III – AMT/TEOS/APS), em termos dos valores de densidade de corrente ($9,00 \times 10^{-6}$ contra $2,15 \times 10^{-5}$ A/cm², respectivamente) e potencial de corrosão (-0,692 contra -0,955 V, respectivamente), como apresentado nas Tabelas 16 e 18. Esses resultados concordam com aqueles encontrados nos ensaios de EIE desses grupos (Figuras 43, 44, 50 e 51), mostrando que a inversão dos silanos nas multicamadas tem efeito importante no papel de barreira aos ataques do eletrólito ao substrato.

Para um melhor entendimento desse comportamento, é possível associar os resultados eletroquímicos aos ensaios morfológicos e de medidas de ângulo de contato dessas amostras. A análise de MEV mostrou uma morfologia menos heterogênea e com menores fissuras para o filme fino aço/AMT/APS/TEOS (Experimento 24 - Figura 52D) quando comparado ao experimento 19 (aço/AMT/TEOS/APS – Figura 45D), cuja superfície é mais heterogênea e com áreas aparentando delaminação. Essas características evidenciam que o filme formado por uma camada de APS posterior ao TEOS (Experimento 19) sobre o aço recoberto com AMT contribuiu para formação de um revestimento com uma baixa aderência ao substrato. Adicionalmente, a medida de ângulo de contato mostrou que o filme fino formado pelo experimento 24 (aço/AMT/APS/TEOS) apresentou maior valor quando comparado ao experimento 19 (aço/AMT/TEOS/APS) (48° e 28°, respectivamente), sugerindo que o uso de uma camada de APS após o recobrimento do aço/AMT com o filme de TEOS originou a

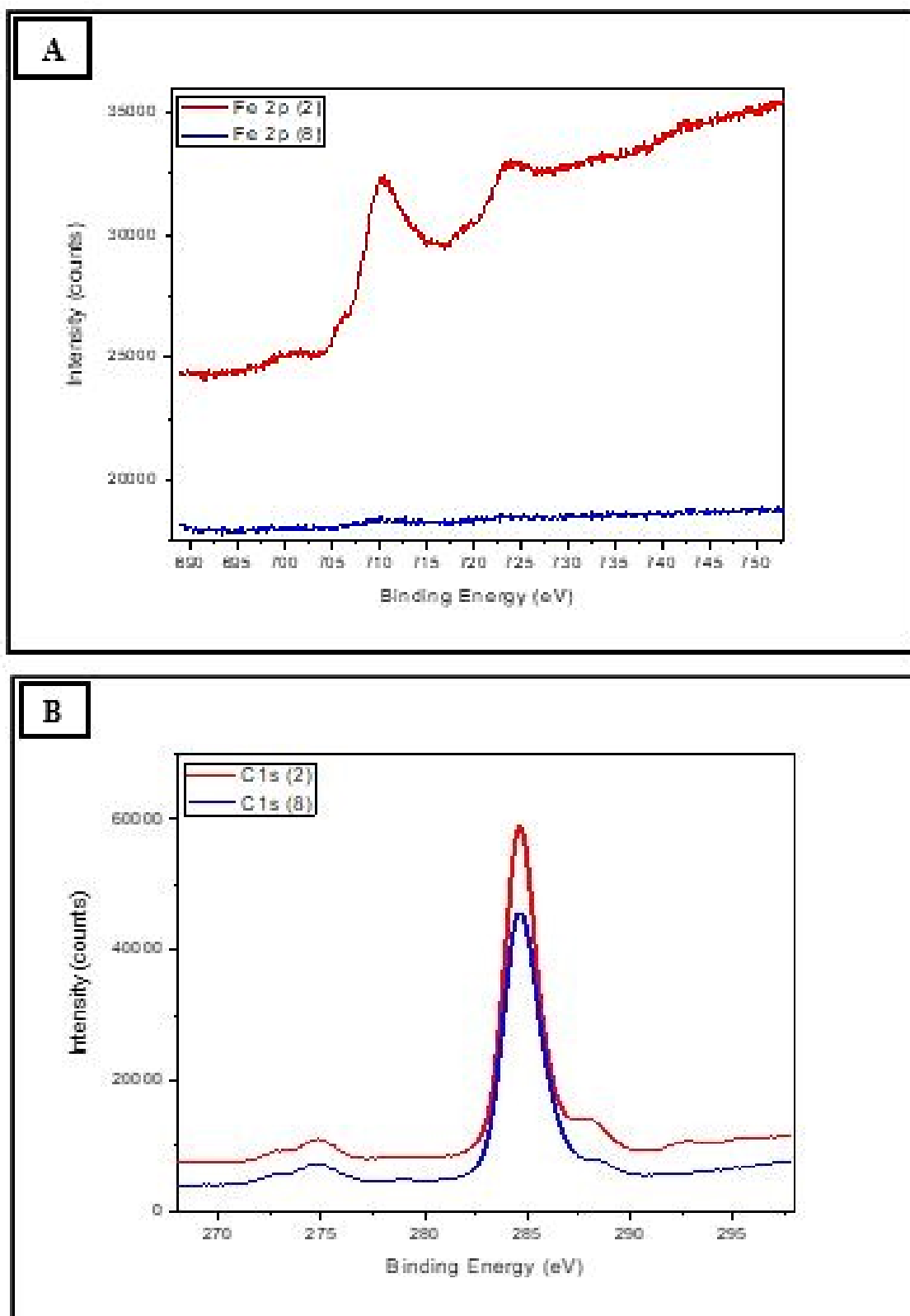
produção de um revestimento com características menos hidrofóbicas e, portanto, menos resistente à corrosão. Contribuindo com essa observação, Ramezanzadeh, Raesi e Mahdavian (2015) afirmaram que o filme fino do silano APS pode fornecer uma superfície mais hidrofílica do que o filme do silano TEOS, sendo o grupo $-NH_2$ presente na estrutura química do silano responsável pela hidrofiliabilidade da superfície do aço. As ligações de hidrogênio entre os grupos $-NH_2$ e as moléculas de água são responsáveis pela diminuição do ângulo de contato. Assim, a condensação do silano TEOS sobre a camada de AMT/APS no revestimento aço/AMT/APS/TEOS (Experimento 24) pode resultar na formação de uma camada mais externa composta de reticulações $-Si - O - Si-$, que fornecem menos hidrofiliabilidade que os grupos $-NH_2$ presentes na camada mais externa do filme fino aço/AMT/TEOS/APS (Experimento 19), contribuindo para as melhores características anticorrosivas daquele frente a este, comprovadas nos ensaios eletroquímicos.

3.6. Mecanismo de formação dos filmes finos inibidor/silano

3.6.1. Adsorção do inibidor AMT e do conjunto AMT/APS na superfície do substrato de aço carbono

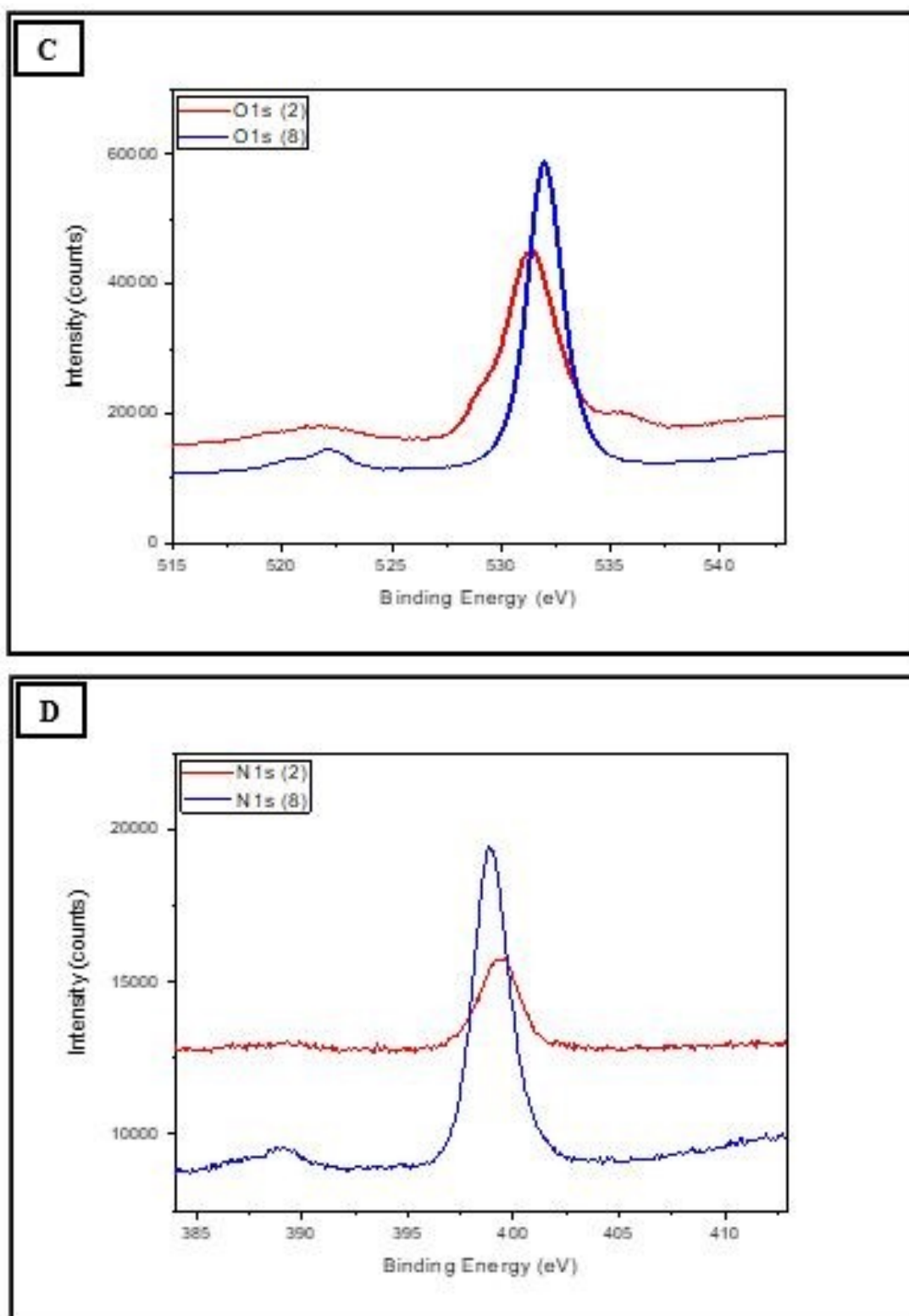
A fim de elucidar melhor os mecanismos das interações entre o inibidor AMT e o silano APS no sistema aço/AMT/APS preparado usando as condições do Experimento 8, que mostrou as melhores propriedades anticorrosivas dentre todos os sistemas estudados, foi utilizada a técnica de espectroscopia fotoeletrônica por raios X (XPS). Assim, os sistemas 2 (aço/AMT) e 8 (aço/AMT/APS) foram analisados quanto às ligações químicas formadas pelos átomos de ferro, carbono, oxigênio, nitrogênio, enxofre e silício, presentes na superfície dos filmes. Os resultados são apresentados na Figura 57, onde são observados os espectros de alta resolução para Fe 2p (Figura 57A), C 1s (Figura 57B), O 1s (Figura 57C), N 1s (Figura 57D), S 2p (Figura 57E), Si 2p e Si 2s (Figura 57F), encontrados na superfície dos filmes dos sistemas aço/inibidor AMT (Experimento 2) e/ou aço/filme AMT/APS (Experimento 8).

Figura 57 - Espectros XPS do sistema Aço/AMT sem tratamento térmico (Experimento 2) e do sistema Aço/AMT/APS tratado a 100 °C e 80 min. (Experimento 8) (continua).



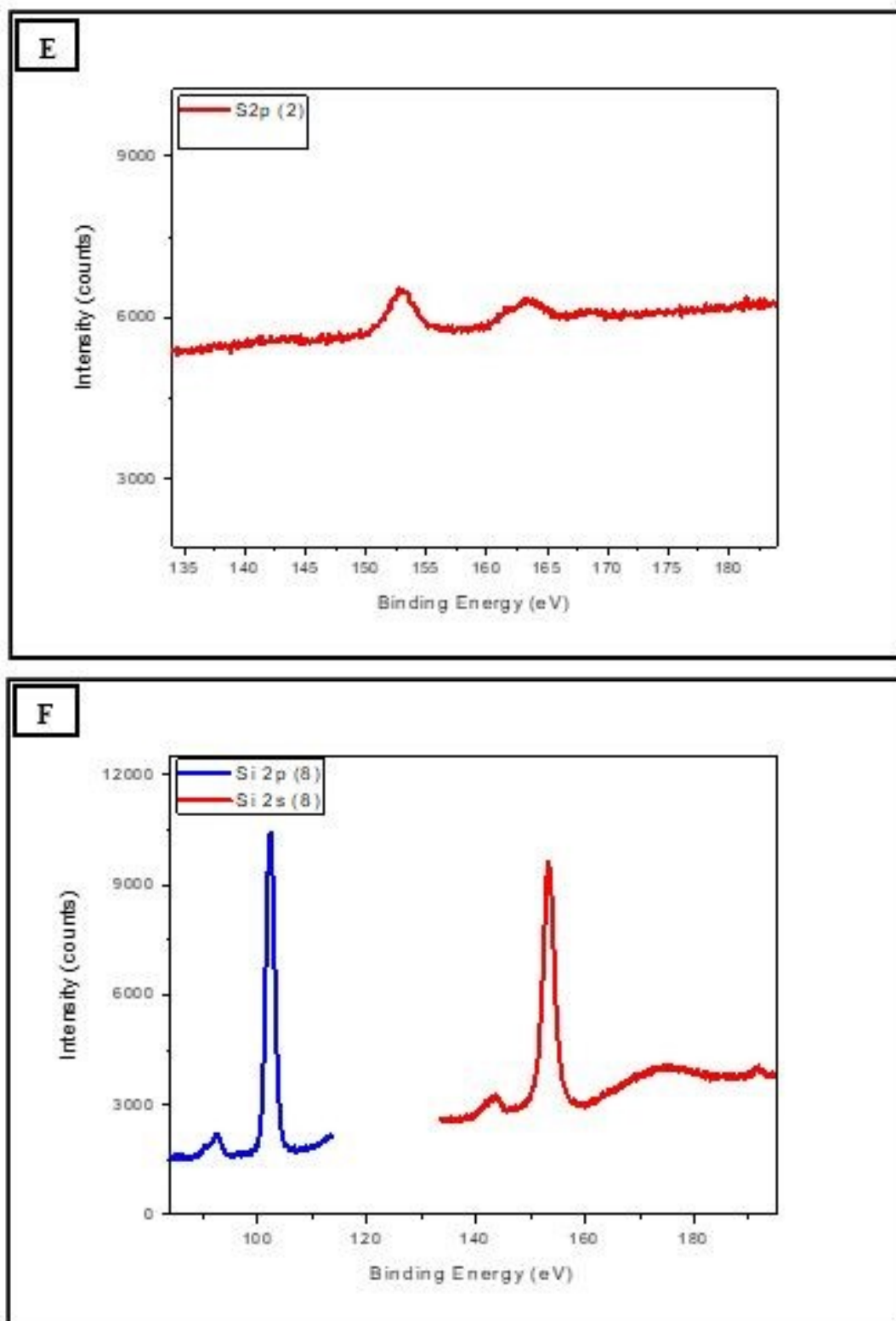
Legenda: (A) espectros de alta resolução para Fe 2p e (B) espectros de alta resolução para C 1s.
Fonte: O autor, 2021.

Figura 57 - Espectros XPS do sistema Aço/AMT sem tratamento térmico (Experimento 2) e do sistema Aço/AMT/APS tratado a 100 °C e 80 min. (8) (continuação).



Legenda: (C) espectros de alta resolução para O 1s e (D) espectros de alta resolução para N 1s.
Fonte: O autor, 2021.

Figura 57 - Espectros XPS do sistema Aço/AMT sem tratamento térmico (Experimento 2) e do sistema Aço/AMT/APS tratado a 100 °C e 80 min. (Experimento 8) (conclusão).



Legenda: Legenda: (E) espectros de alta resolução para S 2p e (F) espectros de alta resolução para Si 2p e Si 2s.

Fonte: O autor, 2021.

A Figura 57A mostra um pico de intensidade média a 710,3 eV para o aço revestido com o inibidor AMT (Experimento 2), que foi atribuído ao ferro nas ligações Fe-O presentes nos óxidos/hidróxidos de Fe (II) e Fe (III), encontrados na superfície do aço carbono. A formação de óxidos é confirmada pelo deslocamento do pico para maiores valores de energia de ligação nos revestimentos, quando comparados ao valor conhecido para o Fe elementar, 706,7 eV (GLADKIKH et al., 2019; NAUMKIN et al., 2019; SANTANA et al., 2016). Esse resultado confirma que a superfície do aço estava coberta com um filme de óxidos/hidróxidos, conforme sugerido na simulação dos ensaios eletroquímicos (Figuras 27A e 27B) e também pela análise morfológica da secção transversal do filme fino produzido nas condições do experimento 8 (Figura 32). Na mesma figura, nota-se que, para o filme formado pelo conjunto AMT/APS (Experimento 8), a intensidade do pico referente ao ferro nas mesmas ligações (710,3 eV) diminuiu significativamente, sugerindo que, nesse caso, a superfície metálica foi inteiramente recoberta pelo revestimento AMT/APS, o qual é mais espesso, quando comparado com o filme de AMT isolado.

No espectro de alta resolução do C1s (Figura 57B) foi observado um pico de alta intensidade a 284,6 eV para ambos revestimentos. Esse pico pode ser relacionado ao carbono presente na composição do aço, embora também possa corresponder às ligações C-C ou C-H presentes no silano, quando o sistema aço/AMT/APS foi analisado (BERA et al., 2015; NAUMKIN et al., 2019; WANG; LIU; YU, 2012).

Considerando os espectros de XPS em alta resolução do O 1s (Figura 57C), nota-se um pico de média intensidade, a 531,4 eV, para o filme de AMT sobre aço carbono (Experimento 2), o qual pode ser atribuído às ligações Fe-OH presentes na superfície metálica (NAUMKIN et al., 2019; SANTANA et al., 2016). Esse resultado também confirma a presença de um filme alcalino na superfície do aço. Por outro lado, o pico de alta intensidade, deslocado para maior valor de energia de ligação (532 eV), observado na mesma figura para o filme multicamadas AMT/APS, pode ser relacionado à presença das ligações Si-O-Si do silano APS (BERA et al., 2015; NAUMKIN et al., 2019; PALIMI et al., 2014; WANG; LIU; YU, 2012).

O espectro para o N1s, na superfície do filme de AMT sobre o aço, é apresentado na Figura 57D. Um pico largo e de baixa intensidade a 399,4 eV sugere a presença das ligações N-H (BERA et al., 2015; PALIMI et al., 2014) ou C-NH₂ (GLADKIKH et al., 2019; WANG; LIU; YU, 2012), presentes no inibidor AMT, comprovando a presença do filme do inibidor na superfície do aço. Também é possível observar um pico de maior intensidade a 398,9 eV no

sistema aço/AMT/APS, que pode ser relacionado à ligação N-S, sugerindo uma possível forma de interação entre o silano APS e o inibidor AMT (NAUMKIN et al., 2019).

O espectro de alta resolução da Figura 57E mostra a presença de um pico de baixa intensidade a 163,5 eV, referente ao S 2p (sistema aço/AMT). Bera e colaboradores (2015) mostraram, em estudos com diferentes silanos funcionais (um deles contendo enxofre) sobre substrato de Alumínio, que a presença de um pico a 163.18 eV confirmou a presença do grupo tiol (-SH) intacto na molécula. Contudo, os autores mostraram que à medida em que o átomo de S formou ligações com um átomo de O (da superfície do substrato), mais eletronegativo, esse pico foi deslocado para um valor de energia de ligação mais alta (BERA et al., 2015). Dessa forma, é possível sugerir no presente trabalho que o deslocamento do pico do grupo tiol para maior valor de energia de ligação (163,5 eV), para o filme de AMT sobre aço, é provavelmente devido à interação do grupo tiol com a superfície de óxido/hidróxido de ferro presente no substrato, indicando a formação da ligação Fe-O-SR. Esse resultado indica que a formação dessa ligação química na interface aço submetido a pré-tratamento alcalino/AMT explica a formação do filme de AMT.

É importante ressaltar que a formação dessa ligação (Fe-O-SR) não foi detectada para o sistema aço/AMT/APS, sugerindo que o silano APS recobriu toda a superfície do aço, não possibilitando observar essa ligação nas condições de ensaio realizadas. Empregando vários tempos de pulverização juntamente com análises de XPS, Owczarek e Adamczyk (2016) encontraram resultados semelhantes aos verificados no presente trabalho ao avaliar um sistema em bicamada composto de um polímero condutor polirodanina (pRh) e o silano isobutiltrietóxisilano (IBTES), produzido sobre superfície do aço inoxidável. Ao comparar os perfis de profundidade das camadas para esse revestimento (pRh/IBTES) e para aquele obtido usando o silano isolado (IBTES), os autores verificaram que a composição destes dois sistemas foi bastante semelhante, não sendo observados picos característicos para S e N, derivados da polirodanina. Dessa forma, concluíram que o revestimento pRh/IBTES foi dominado pelo silano (OWCZAREK; ADAMCZYK, 2016).

Finalmente, na avaliação dos espectros de XPS em alta resolução para o silício, (Figura 57F), são observados picos simétricos, estreitos e de alta intensidade a 102,3 e 153,2 eV, relacionados ao Si 2p e Si 2s, respectivamente. A energia de ligação associada ao Si 2p (102,3 eV) corresponde à formação da camada hidrofóbica de siloxano, Si-O-Si ou O-Si-O, no revestimento AMT/APS (NAUMKIN et al., 2019; WANG; LIU; YU, 2012), enquanto a energia de ligação associada ao Si 2s (153,2 eV) refere-se as ligações Si-C e Si-O, do revestimento de silano.

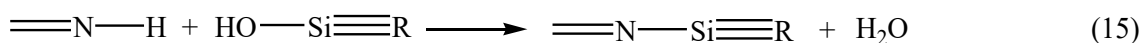
Embora ainda não tenha sido possível elucidar o mecanismo exato das interações aço/inibidor e inibidor/silano, no revestimento AMT/APS produzido nas condições estudadas, é possível, com bases nos resultados de XPS e da Literatura, sugerir que:

(I) O inibidor AMT liga-se ao substrato de aço submetido a tratamento alcalino através de ligações Fe-O-SR (Figura 57E), constatadas pelo deslocamento da ligação do tiol para maiores valores de energia de ligação (163,5 eV), como verificado por Bera e colaboradores (2015). Outra possibilidade não mostrada nas análises XPS da presente tese, porém bastante discutida na literatura para vários tipos de inibidores orgânicos, seria a interação química (Ligações Van der Waals) das moléculas inibidoras com o ferro tornar-se possível devido à formação de uma ligação doadora-receptora do par de elétrons não ligantes dos átomos de nitrogênio e o orbital d livre de Fe^{2+} (ABD EL-MAKSoud; HASSAN, 2007; GLADKIKH et al., 2019; SOLMAZ et al., 2008).

(II) Embora a análise de XPS não tenha confirmado a presença de ligações Fe-O-Si, também é possível que as mesmas tenham se formado diretamente em áreas da superfície do aço não recobertas pelo filme inibidor AMT, conforme sugerido por Gladkikh et al. (2019).

(III) A interação entre o inibidor AMT e o silano APS pode ocorrer, provavelmente, a partir da ligação N-S (398,9 eV), mostrada pelo espectro N1s (Figura 57D), onde o átomo de S do inibidor AMT se liga ao átomo de nitrogênio do silano APS.

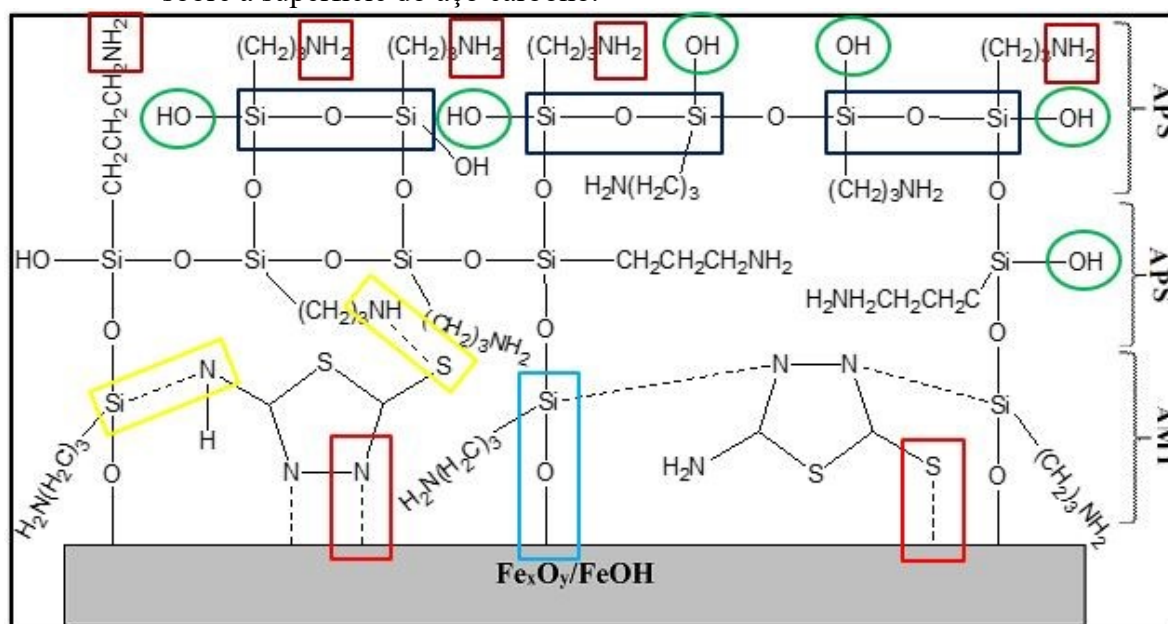
(IV) Outra possibilidade seria a interação do grupo silano hidrolisado (Si-OH) com o heteroátomo N do inibidor AMT. Embora esta última proposição não tenha sido verificada pelos resultados de XPS, baseia-se em trabalhos relatados na literatura, onde os autores propuseram um modelo similar de interação entre organosilanos e compostos inibidores nitrogenados, como o polipirrol (CORREA-BORROEL et al., 2009), rodanina (OWCZAREK; ADAMCZYK, 2016) e Benzotriazol (GLADKIKH et al., 2019). Esses autores mostraram que o grupo amino presente nesses compostos são quimicamente reativos em relação ao metal e podem sofrer condensação com grupos silanol (Si-OH), segundo a reação geral 15.



Assim, a presença de uma rede de interações entre o silano e o inibidor, formada após cura em temperatura e tempo adequados, pode ser responsável pelos resultados anticorrosivos apresentados nesse trabalho pelo sistema aço/AMT/APS em meio salino.

Com base nas considerações acima e a partir da morfologia (Figura 30B) e do mapeamento EDS (Figura 31B) do filme fino AMT (Experimento 2), pode-se sugerir que o inibidor AMT sofre quimissorção através dos átomos de N e S sobre a superfície em locais específicos do aço. Adicionalmente, podendo haver na interface ligações químicas do tipo Me-O-Si em locais não preenchidos pelo inibidor, seguida de policondensação dos silanos APS com o inibidor AMT e entre si. A partir dessas evidências das interações Aço-AMT-APS foi possível propor um mecanismo de adesão e proteção contra corrosão pelo filme de silano AMT/APS (Experimento 8) em substrato de aço mostrado na Figura 58. Modelo semelhante foi proposto por Gladkikh et al., (2019), em estudos dos silanos Viniltrimetóxi e Aminoetilaminopropiltrometóxi-diamino em conjunto com o inibidor benzotriazol em substrato de aço em meio neutro e também por Song e Van Ooij (2003), em pesquisas sobre o revestimento APS em substrato de Al em meio salino.

Figura 58 - Esquema de Mecanismo proposto para a formação do filme fino AMT/APS sobre a superfície do aço carbono.



Fonte: O autor, 2021.

A partir da Figura 58, pode-se sugerir que a estrutura da camada de quimissorção pode explicar a forte interação com a superfície da camada protetora formada na superfície pelo filme fino AMT/APS produzido nas condições do Experimento 8 (100°C; 80 min). Com o inibidor formando fortes ligações químicas a partir dos átomos de N e S com a superfície do aço e também com os grupos hidrofílicos -SiOH e -NH₂, respectivamente, do silano APS. Sendo este selado pelos produtos da interação de íons de ferro com o inibidor AMT que forma um filme complexo Fe-AMT semipermeável e insolúvel sobre a superfície do ferro (AKSUT; ONAL, 1997) e também contribuindo com a estabilidade do revestimento através das ligações dos grupos silanóis com átomos de ferro na superfície, gerando o crescimento do filme a partir das reações de hidrólise e policondensação. Considerações semelhantes foram também apresentadas por Gladikikh et al., (2019) no estudo de silanos associados ao inibidor benzotriazol em meio neutro. De maneira adicional, Song e Van Ooij (2003) mostraram que o grupo -NH₂ do silano APS também pode interagir por ligações de hidrogênio com grupos -OH presentes no substrato de alumínio, reforçando a estabilidade do filme fino produzido. Contudo, nenhuma evidência foi encontrada quando o substrato metálico é o ferro.

Ainda, pode-se observar no mecanismo que os grupos silanóis do silano APS condensam entre si formando os grupos siloxanos hidrofóbicos (Si-O-Si). Contudo, a formação dessa rede Si-O-Si ocorre de maneira incompleta, gerando grupos -SiOH em excesso na superfície do aço. Nesse revestimento também se nota a presença de grupos -NH₂ em excesso na camada superficial, que podem ser protonados, atraindo água para o interior do filme fino AMT/APS (SONG; VAN OOIJ, 2003; TRABELSI et al., 2005). A presença dos grupos hidrofílicos -SiOH e -NH₂ podem ser confirmados a partir dos ensaios de molhabilidade que mostraram um valor de medida de ângulo de contato ($\theta = 54,4 \pm 0,9^\circ$) do filme fino AMT/APS (Figura 33B) inferior quando comparado ao valor teórico do aço puro ($\theta = 82,3^\circ - 98,7^\circ$) e do filme fino AMT/TEOS ($\theta = 62 \pm 1,4^\circ$), que apresenta apenas o grupo hidrofílico -SiOH não reticulado em sua superfície (Figura 41B). As características mais hidrofóbicas do silano não-funcional TEOS em relação ao silano funcional APS também foi relatado por Ramezanzadeh, Raesi e Mahdavian (2015) nas produções de filmes finos sobre aço. Os autores atribuem esse comportamento ao fato do silano TEOS possuir quatro grupos funcionais (-OH) que podem contribuir durante as reações de condensação para a formação de um filme mais denso e reticulado, enquanto o silano APS possui três grupos funcionais (-OH) que contribuem para a formação de um filme menos espesso e reticulado. Contudo, devido à forte interação das moléculas do inibidor AMT com os grupos -SiOH e -NH₂ do silano APS,

favoreceu a produção de um filme fino AMT/APS (Experimento 8) com melhores propriedades anticorrosivas quando comparado ao filme fino AMT/TEOS (Experimento 13).

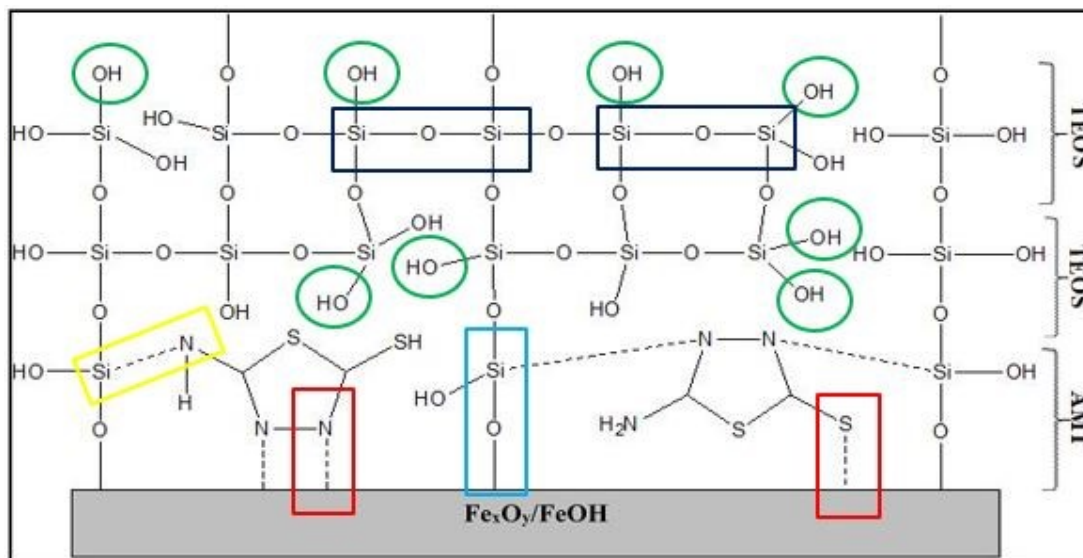
Portanto, os resultados obtidos sugerem que o revestimento Aço/AMT/APS produzido nas condições do Experimento 8, mesmo apresentando defeitos e heterogeneidades evidenciados no ensaio morfológico (Figura 30D), dificultou o acesso de ânions agressivos à superfície do metal, uma vez que esses íons têm que penetrar na camada protetora de siloxano-azol fortemente ligada à superfície do substrato, a fim de serem adsorvidos na superfície do filme passivo e iniciar o processo corrosivo do aço, refletindo o aprimoramento anticorrosivo dessa amostra frente todas as demais nos ensaios eletroquímicos de EIE (Figura 27 e 28) e polarização potenciodinâmica (Figura 34).

Assim, a partir do mecanismo proposto para o filme fino aço/AMT/APS (Experimento 8), baseado nos resultados de XPS e dados da Literatura, por analogia, foi sugerido na presente tese, mecanismos teóricos da interação inibidor/silano para os melhores sistemas dos Grupos II (Experimento 13), III (Experimento 19) e IV (Experimento 24).

3.6.2. Mecanismo teórico da adsorção conjunta do inibidor AMT e os filmes TEOS, TEOS/APS e APS/TEOS na superfície do substrato de aço carbono

As Figuras 59, 60 e 61 mostram o mecanismo teórico dos sistemas 13 (aço/AMT/TEOS), 19 (aço/AMT/TEOS/APS) e 24 (aço/AMT/APS/TEOS), respectivamente, sugeridos na presente tese a partir de dados da Literatura e dos resultados de XPS apresentados na seção 3.6.1. Assim, é possível sugerir nesses modelos que todos os filmes finos produzidos nas condições dos experimentos 13, 19 e 24 apresentaram uma camada quimissorvida do inibidor AMT ligado à superfície do aço a partir dos átomos de N e S, como mostrado no mecanismo da Figura 54, relativo ao filme fino aço/AMT/APS (Experimento 8).

Figura 59 - Esquema de Mecanismo teórico para a formação do filme fino AMT/TEOS sobre a superfície do aço carbono.



Fonte: O autor, 2021.

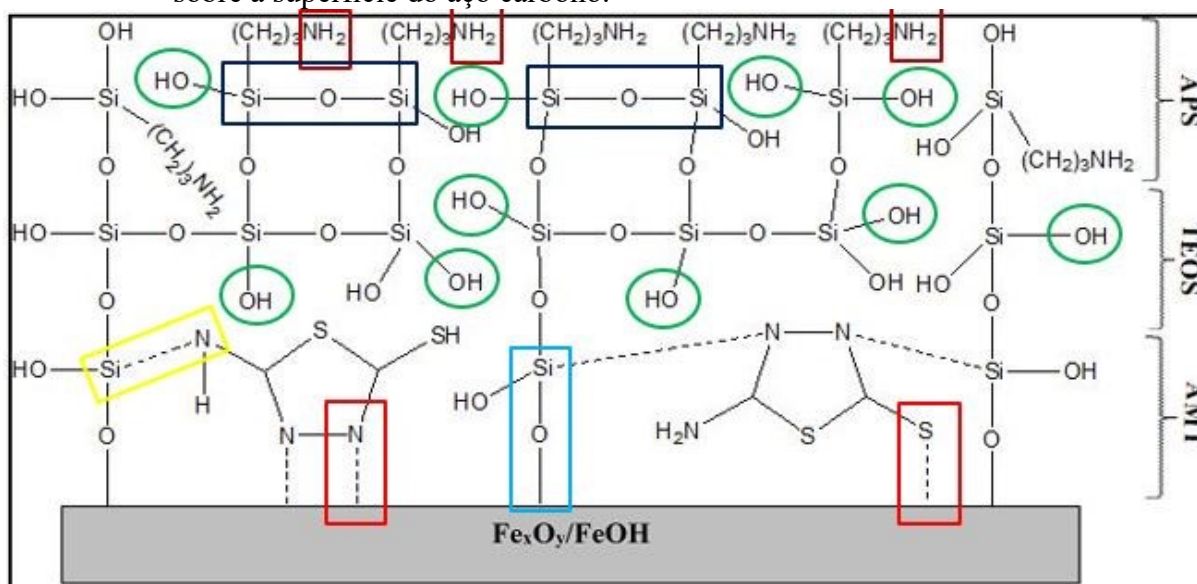
Dessa forma, na análise da Figura 59, também é suposto haver na interface ligações químicas do tipo Me-O-Si em locais não preenchidos pelo inibidor, seguida de policondensação dos silanos TEOS com o inibidor AMT e entre si, formando os grupos de siloxanos hidrofóbicos (Si-O-Si). Também se pode observar que a reticulação dos grupos silanóis pode ocorrer de maneira incompleta e com isso há a presença de grupos -SiOH em excesso na superfície do aço. Modelo semelhante foi proposto por Song e Van Ooij (2003) em estudos sobre o revestimento do silano não-funcional 1,2-bis[trietóxisilil]etano (BTSE) sobre um substrato de Al, em meio salino. A presença dos grupos hidrofílicos -SiOH pode ser confirmada a partir dos ensaios de molhabilidade, que mostraram um valor inferior de medida de ângulo de contato ($\theta = 62 \pm 1,4^\circ$) do filme fino AMT/TEOS (Figura 41B) quando comparado ao valor teórico do aço puro ($\theta = 82,3^\circ - 98,7^\circ$). Contudo, esse valor foi superior ao verificado para o revestimento AMT/APS ($\theta = 54,4 \pm 0,9^\circ$, como mostrado na Figura 33B), que apresentou os grupos hidrofílicos -SiOH e -NH₂ em sua superfície, conforme modelo exibido na Figura 58.

Porém, é importante observar que diferentemente do silano funcional APS, o qual apresentou dois sítios de ligação (-SiOH e NH₂) que podem interagir com o inibidor AMT promovendo uma forte interação AMT/APS (Figura 58), o silano não-funcional TEOS apresentou apenas um sítio de ligação (-SiOH) para interação com o inibidor orgânico. Esse comportamento, talvez possa ter contribuído para a produção de filmes finos AMT/TEOS (Experimento 13) com uma fraca interação entre as moléculas do inibidor AMT e o silano TEOS, refletindo na formação de um revestimento com baixa aderência, vista a olho nu

durante os ensaios de produção dos sistemas, e no inferior desempenho anticorrosivo quando comparado ao filme fino do silano funcional AMT/APS (Experimento 8). Analogia semelhante foi realizada por Song e Van Ooij (2003), que atribuíram as melhores propriedades anticorrosivas do silano BTSE (Não-funcional) quando comparado ao APS (Funcional), devido aquele possuir um número de sítios de ligações cerca de duas vezes maiores que as do silano funcional, permitindo que o BTSE pudesse se ligar mais fortemente ao substrato metálico. Portanto, os resultados observados sugerem que o revestimento Aço/AMT/TEOS produzido nas condições do Experimento 13, mesmo com a presença de defeitos e heterogeneidades, mostrados nos ensaios morfológicos (Figura 38D), e uma interação mais fraca siloxano-azol, apresentou redes densas de Si-O-Si hidrofóbicas, o que atrasou o acesso de íons agressivos à superfície metálica. Estas características refletiram as melhores propriedades anticorrosivas dessa amostra frente a todos os demais filmes AMT/TEOS produzidos em diferentes condições de cura, mostradas nos ensaios eletroquímicos de EIE (Figura 36 e 37) e polarização potenciodinâmica (Figura 42).

A Figura 60 mostra o mecanismo teórico do sistema 19 (aço/AMT/TEOS/APS).

Figura 60 - Esquema de Mecanismo teórico para a formação do filme fino AMT/TEOS/APS sobre a superfície do aço carbono.



Fonte: O autor, 2021.

Na Figura 60, do mesmo modo, é proposto que na interface também ocorram ligações químicas do tipo Me-O-Si do silano TEOS com o aço, em locais não preenchidos pelo inibidor, seguida de policondensação dos silanos TEOS com o inibidor AMT e entre si, formando os grupos de siloxanos hidrofóbicos (Si-O-Si). Posteriormente, os grupos

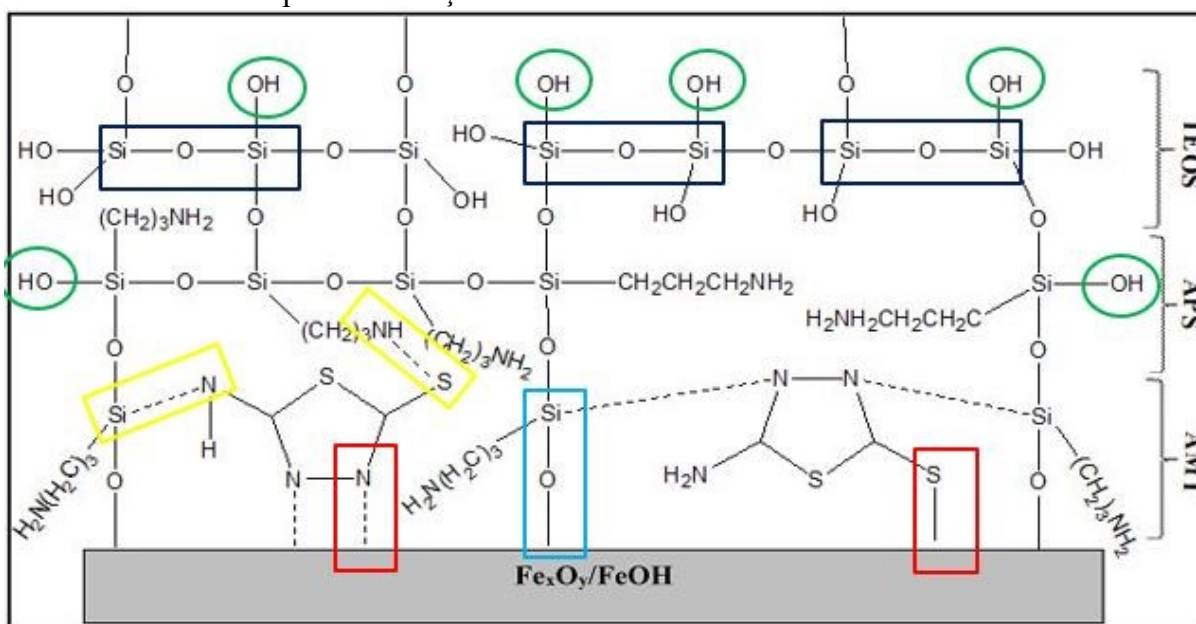
hidrofílicos em excesso do silano TEOS reagiriam com o grupo -SiOH do silano funcional APS, que também condensam entre si, formando os grupos de siloxanos hidrofóbicos (Si-O-Si) na camada superficial do filme fino. Nota-se ainda que a reticulação dos grupos silanóis do silano APS ocorrem de maneira incompleta e, com isso, há a presença de grupos -SiOH em excesso na superfície do aço, além dos grupos hidrofílicos -NH₂, presentes na estrutura do silano funcional. Modelo semelhante foi proposto por Song e Van Ooij (2003), em estudos sobre o revestimento do silano não-funcional 1,2-bis[trietóxisilil]etano (BTSE) combinado com o silano funcional APS produzido sobre substrato de Al.

A partir dos ensaios eletroquímicos de EIE (Figuras 43 e 44) do revestimento Aço/AMT/TEOS/APS produzido nas condições do experimento 19 (100°C; 80 min), pode-se observar que este apresentou um desempenho anticorrosivo menos aprimorado quando comparado ao aço submetido a tratamento alcalino e aos filmes finos AMT (Experimento 2) e TEOS/APS (Experimento 5). Esse comportamento pode ser associado ao mecanismo proposto na Figura 56, que originou a morfologia exibida na Figura 45D e a baixa hidrofobicidade apresentada por essa amostra (Figura 45B). Com base nos mecanismos propostos para os filmes finos AMT/TEOS (Figura 59) e AMT/TEOS/APS (Figura 60) observou-se que o silano TEOS apresentou apenas um sítio de ligação (-SiOH) para interação com o inibidor orgânico, o que pode ter contribuído para a produção de filmes finos com uma fraca interação entre as moléculas do inibidor AMT e o grupo silanol do silano TEOS. Esse comportamento pode ter sido responsável também pela baixa aderência, observada a olho nu no processo de produção do filme fino AMT/TEOS/APS. Assim, pode-se propor que a camada do filme TEOS não age como uma matriz estável para a acomodação da posterior camada do silano APS, o que contribuiu para a formação de um revestimento AMT/TEOS/APS (Experimento 19) heterogêneo e com áreas delaminadas, como mostrado no ensaio morfológico (Figura 45D). Adicionalmente, a medida de ângulo de contato do sistema 19 (AMT/TEOS/APS; $27,6 \pm 1,5^\circ$) foi significativamente inferior aos valores encontrados para os revestimentos produzidos nas condições dos experimentos 8 (AMT/APS; $54,4 \pm 0,9^\circ$) e 13 (AMT/TEOS; $62,1 \pm 1,4^\circ$). Este resultado sugere uma reticulação menos densa das redes hidrofóbicas Si-O-Si na combinação de uma camada do silano TEOS com uma camada superficial do silano APS, frente aos filmes finos produzidos com duas camadas do silano TEOS (Experimento 13) e duas camadas do silano APS (Experimento 8). Portanto, a partir dos resultados observados e a presença de uma fraca interação siloxano-azol na estrutura do

filme fino AMT/TEOS/APS (Experimento 19), constatou-se que o mesmo não atuou como um filme protetor, permitindo o acesso de íons agressivos à superfície metálica.

Finalmente, o mecanismo teórico do sistema 24 (aço/AMT/APS/TEOS) é apresentado na Figura 61.

Figura 61 - Esquema de Mecanismo teórico para a formação do filme fino AMT/APS/TEOS sobre a superfície do aço carbono.



Fonte: O autor, 2021.

Na Figura 61, a formação de um filme fino de AMT/APS/TEOS (Experimento 24) é completado neste esquema por ligações químicas do tipo Me-O-Si do silano APS com o aço ocorrendo na interface em locais não preenchidos pelo inibidor, seguida de policondensação dos silanos APS com o inibidor AMT e entre si, formando os grupos de siloxanos hidrofóbicos (Si-O-Si). Em seguida, os grupos hidrofílicos em excesso do silano APS reagem com o grupo -SiOH do silano TEOS, que também condensam entre si, formando os grupos de siloxanos hidrofóbicos (Si-O-Si) na camada superficial do filme fino. Ainda, verifica-se que a reticulação dos grupos silanóis do silano TEOS ocorrem de maneira incompleta e, com isso, há a presença de grupos -SiOH em excesso na superfície do aço. Este modelo é baseado naquele proposto por Song e Van Ooij (2003) em estudos sobre o revestimento do silano não-funcional 1,2-bis[trietóxisilil]etano (BTSE) sobre substrato de Al.

Os mecanismos propostos para os filmes finos AMT/APS (Figura 58) e AMT/APS/TEOS (Figura 61) mostram que o silano APS apresentou dois sítios de ligação (-SiOH; -NH₂) para interação com o inibidor orgânico, o que provavelmente favoreceu a

formação de filmes finos com uma forte interação entre as moléculas do inibidor AMT e o silano APS. Esse fato, pode ter contribuído para a formação de um filme fino AMT/APS/TEOS (Experimento 24) mais aderente ao substrato de aço por observação a olho nu, quando comparado ao filme fino AMT/TEOS/APS (Experimento 19).

A partir desses resultados, pode-se propor que a camada do filme APS agiu como uma matriz estável para a acomodação da posterior camada do silano TEOS. Isso contribuiu para a formação de um revestimento AMT/APS/TEOS (Experimento 24) mais compacto, quando comparado ao filme fino AMT/TEOS/APS (Experimento 19), como evidenciado nos ensaios morfológicos (Figura 52D e 45D). Adicionalmente, a medida de ângulo de contato do sistema 24 (AMT/APS/TEOS; $45,9 \pm 0,9^\circ$) foi superior ao revestimento produzidos nas condições do experimento 19 (AMT/TEOS/APS; $27,6 \pm 1,5^\circ$), como apresentado nas Figuras 55B e 48B, respectivamente. Este resultado sugere uma reticulação mais densa das redes hidrofóbicas Si-O-Si na combinação de uma camada do silano APS sob uma camada superficial do silano TEOS, o que parece sobrepor os grupos hidrofílicos $-NH_2$ do silano APS, aumentando a hidrofobicidade do sistema. Todos esses resultados foram refletidos nas melhores propriedades anticorrosivas do sistema 24 (Aço/AMT/APS/TEOS) frente ao sistema 19 (Aço/AMT/TEOS/APS), verificadas nos ensaios de EIE (Figuras 43, 44, 50 e 51). Desse modo, com base nos resultados observados e a presença de uma forte interação siloxano-azol na estrutura do filme fino AMT/APS/TEOS (Experimento 24), constatou-se que o mesmo poderia atuar como um filme protetor, bloqueando o acesso de íons agressivos à superfície metálica.

Contudo, é importante ressaltar que a produção de filmes finos a partir da combinação de uma camada do silano funcional APS e uma camada do silano não-funcional TEOS (Experimentos 19 e 24), mesmo na condição do Experimento 24 (Aço/AMT/APS/TEOS), não apresentaram melhores desempenhos anticorrosivos, quando comparados aos experimentos 8 (Aço/AMT/APS) e 13 (Aço/AMT/TEOS), produzidos a partir de duas camadas de APS e duas camadas de TEOS, respectivamente. Esse fato foi confirmado pelos ensaios eletroquímicos de EIE apresentados nas Figuras 27, 36, 43 e 50, para os sistemas produzidos nas condições dos Experimentos 8, 13, 19 e 24, respectivamente. De forma adicional, também foi observado que os revestimentos produzidos nas condições dos experimentos 19 ($\theta = 27,6 \pm 1,5^\circ$) e 24 ($\theta = 45,9 \pm 0,9^\circ$) apresentaram medidas de ângulo de contato menores que os filmes finos dos sistemas isolados AMT/APS e AMT/TEOS, produzidos nas condições dos experimentos 8 ($\theta = 54,4 \pm 0,9^\circ$) e 13 ($\theta = 62,1 \pm 1,4^\circ$), respectivamente. Isso sugere uma reticulação mais densa das redes hidrofóbicas Si-O-Si na formação dos revestimentos com

duas camadas do mesmo silano do que naqueles formados pela combinação em duas camadas de dois silanos diferentes.

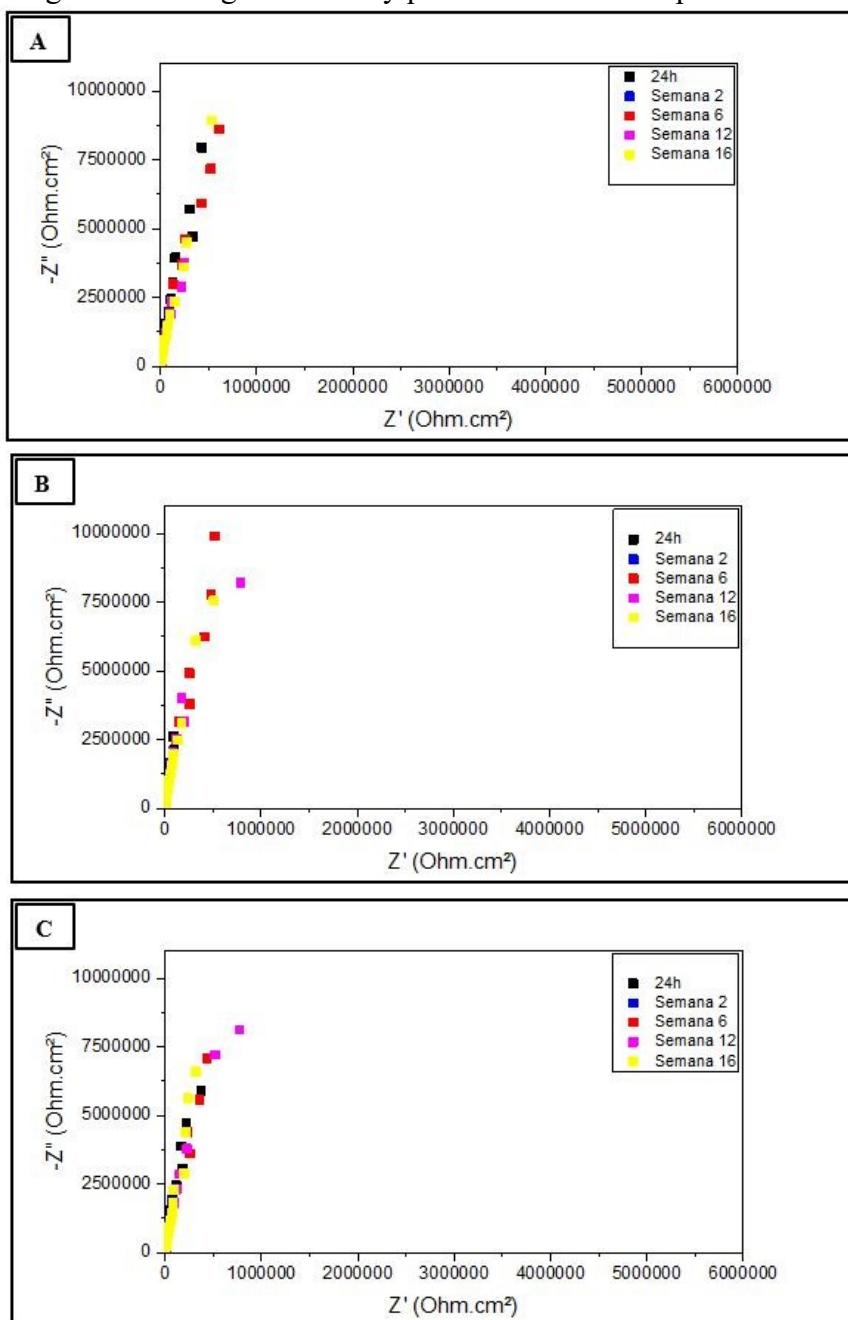
Entretanto, dentre todos os sistemas apresentados nos Grupos I, II, III e IV, a amostra produzida nas condições do experimento 8 (Aço/AMT/APS – 100°C e 80 min) apresentou as melhores propriedades anticorrosivas comprovadas pelos ensaios eletroquímicos de EIE (Figuras 27 e 28) e polarização potenciodinâmica (Figura 34). A formação de uma ligação mais forte entre o inibidor e o silano através das ligações dos grupos -NH_2 e -SiOH do silano APS com os átomos de S e N do inibidor AMT, como mostrado na análise química por XPS (Figura 57D) e no mecanismo de formação do filme AMT/APS (Figura 58), respectivamente, parece ter favorecido a produção de um filme fino mais estável e aderente. Desse modo, a amostra 8 foi selecionada para o recobrimento por um revestimento orgânico, a fim de avaliar o desempenho dessa amostra como um possível agente de acoplamento eficaz em um sistema de pintura.

3.7. Pintura do revestimento com melhor propriedade anticorrosiva - aço/AMT/APS

3.7.1. Espectroscopia de Impedância Eletroquímica dos sistemas de pintura

A técnica de EIE foi utilizada a fim de monitorar as modificações das propriedades anticorrosivas dos diferentes sistemas de pintura, produzidos nas condições descritas na seção 2.7.2 da presente tese, com o tempo de imersão em meio salino. A Figura 62 mostra os diagramas de Nyquist dos revestimentos orgânicos sem incisão e/ou defeitos denominados aço recoberto com o revestimento orgânico epóxi curado com poliamida (AE), aço pré-tratado no silano APS (100°C; 80 min), com posterior recobrimento com o revestimento orgânico epóxi curado com poliamida (BE) e Aço pré-tratado no inibidor AMT (3h) e no silano APS (100°C; 80 min), seguido de recobrimento com o revestimento orgânico epóxi curado com poliamida (CE), em meio de NaCl $0,5 \text{ mol L}^{-1}$, após 24h, 2 semanas, 6 semanas, 12 semanas e 16 semanas.

Figura 62 – Diagramas de Nyquist dos sistemas de pinturas.



Legenda: (A) Aço recoberto com o revestimento orgânico epóxi curado com poliamida (AE); (B) Aço pré-tratado no silano APS (100⁰C; 80 min) com posterior recobrimento com o revestimento orgânico epóxi curado com poliamida (BE); (C) Aço pré-tratado no inibidor AMT (3h) e no silano APS (100⁰C; 80 min), seguido de recobrimento com o revestimento orgânico epóxi curado com poliamida (CE), após 24h, 2 semanas, 6 semanas, 12 semanas e 16 semanas de imersão em solução de NaCl 0,5 mol L⁻¹.

Fonte: O autor, 2021.

É possível observar que todas as amostras de aço pintado estudadas exibiram um comportamento puramente capacitivo e semelhantes entre si, com o passar do tempo de

imersão no meio agressivo, independentemente da contribuição do silano APS (Figura 62B) ou do conjunto AMT/APS (Figura 62C) no sistema de pintura. Dessa forma não foi possível visualizar o efeito do pré-tratamento proposto em função do revestimento orgânico que agiu como uma barreira física altamente hidrofóbica. Devido à alta resistência a umidade dos revestimentos Epóxi curado com poliamida, pode-se sugerir que o comportamento eletroquímico dos sistemas de pintura teria sido melhor definido e diferenciado a partir do uso dos corpos de provas revestidos com a presença de incisão, como realizado por Parhizkar, Ramezanzadeh e Shahrabi (2018) em seus estudos de EIE do substrato de aço revestido com óxido de grafeno e silanos, posteriormente pintado com resina epóxi curada com poliamida em meio de NaCl 3,5% m/v. Nessa condição, os autores verificaram o efeito do meio corrosivo nas propriedades anticorrosivas dos sistemas pintados, variando o tempo em 4h, 24h e 48h.

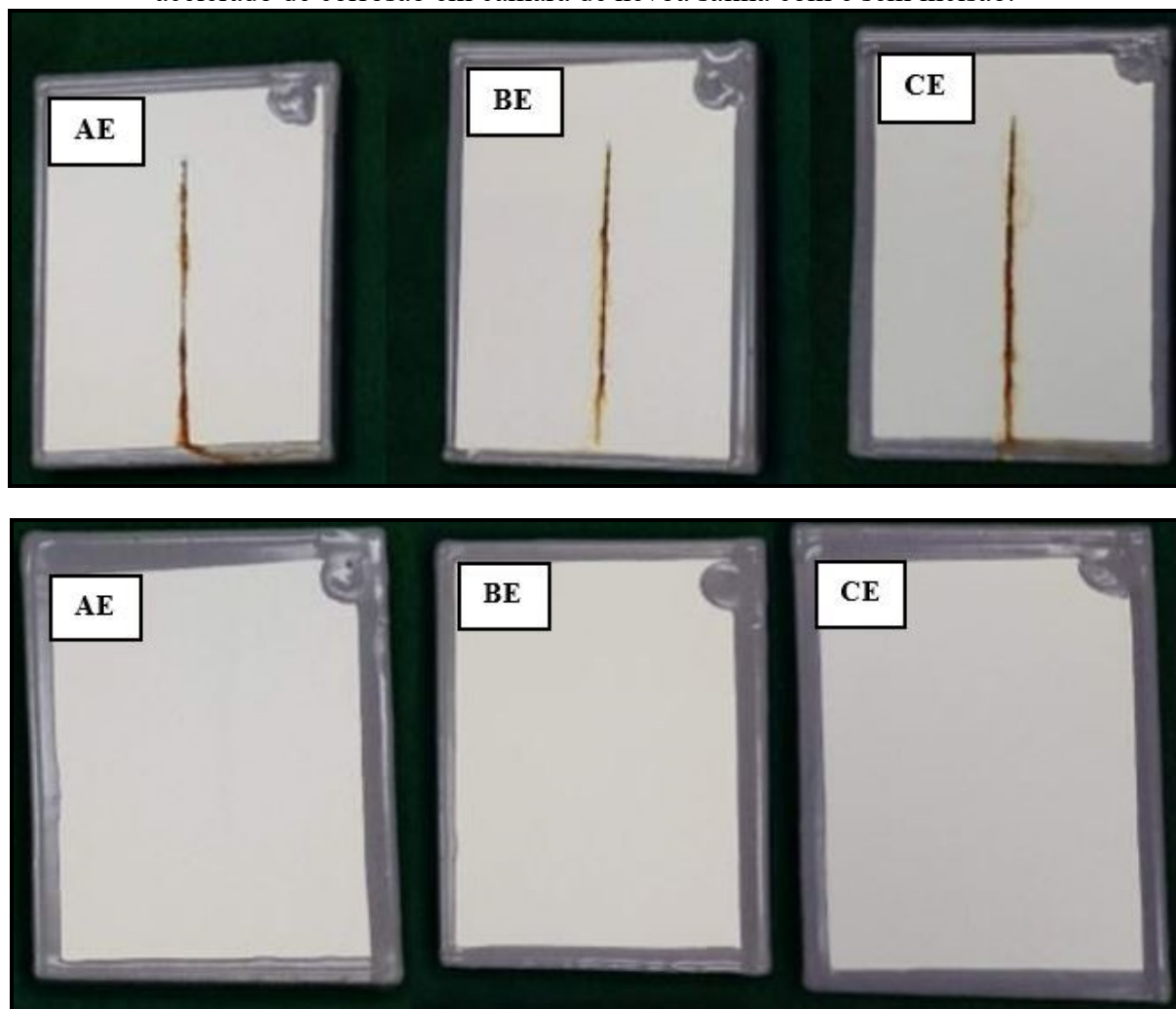
Desse modo, os efeitos de acoplamento dos revestimentos a base de silano estudados nessa tese poderão ser interpretados de maneira mais elucidativa no ensaio acelerado de corrosão em câmara de névoa salina, onde os sistemas de pinturas produzidos foram expostos ao meio agressivo sem e com a presença de incisão no revestimento orgânico, ao longo do tempo.

3.7.2. Ensaio acelerado de corrosão em câmara de névoa salina

O ensaio de resistência à corrosão em câmara de névoa salina foi realizado em triplicada, segundo a norma ASTM B117, para cada sistema produzidos nas condições descritas na seção 2.7.2 da presente tese (AE, BE e CE). Foram feitas avaliações parciais, semanalmente, de cada sistema revestido com tinta epóxi curada com poliamida, nas placas de cada experimento, a saber, uma sem a incisão e duas com incisão expostas ao ambiente agressivo. Estas avaliações podem ser visualizadas na Figura 63. Observou-se que, até o tempo de exposição de 111 h, todos os diferentes sistemas apresentaram produtos de corrosão vermelha na região da incisão, indicando que houve corrosão do aço (Fe), enquanto as placas sem incisão permaneceram visualmente inalteradas. Nesse tempo de exposição não se detectou empolamento na superfície do revestimento orgânico. No entanto, após 228 h de exposição, foi observado o início do avanço de corrosão que foi evidenciado pelo aparecimento de pequenos empolamentos próximos à incisão dos diferentes sistemas pintados

(AE, BE e CE), característicos de revestimentos orgânicos que protegem pelo mecanismo de barreira (NUNES; LOBO, 2014; PARHIZKAR; RAMEZANZADEH; SHAHRABI, 2018).

Figura 63 - Aço revestido com tinta epóxi e diferentes pré-tratamentos após 111 h no ensaio acelerado de corrosão em câmara de névoa salina com e sem incisão.



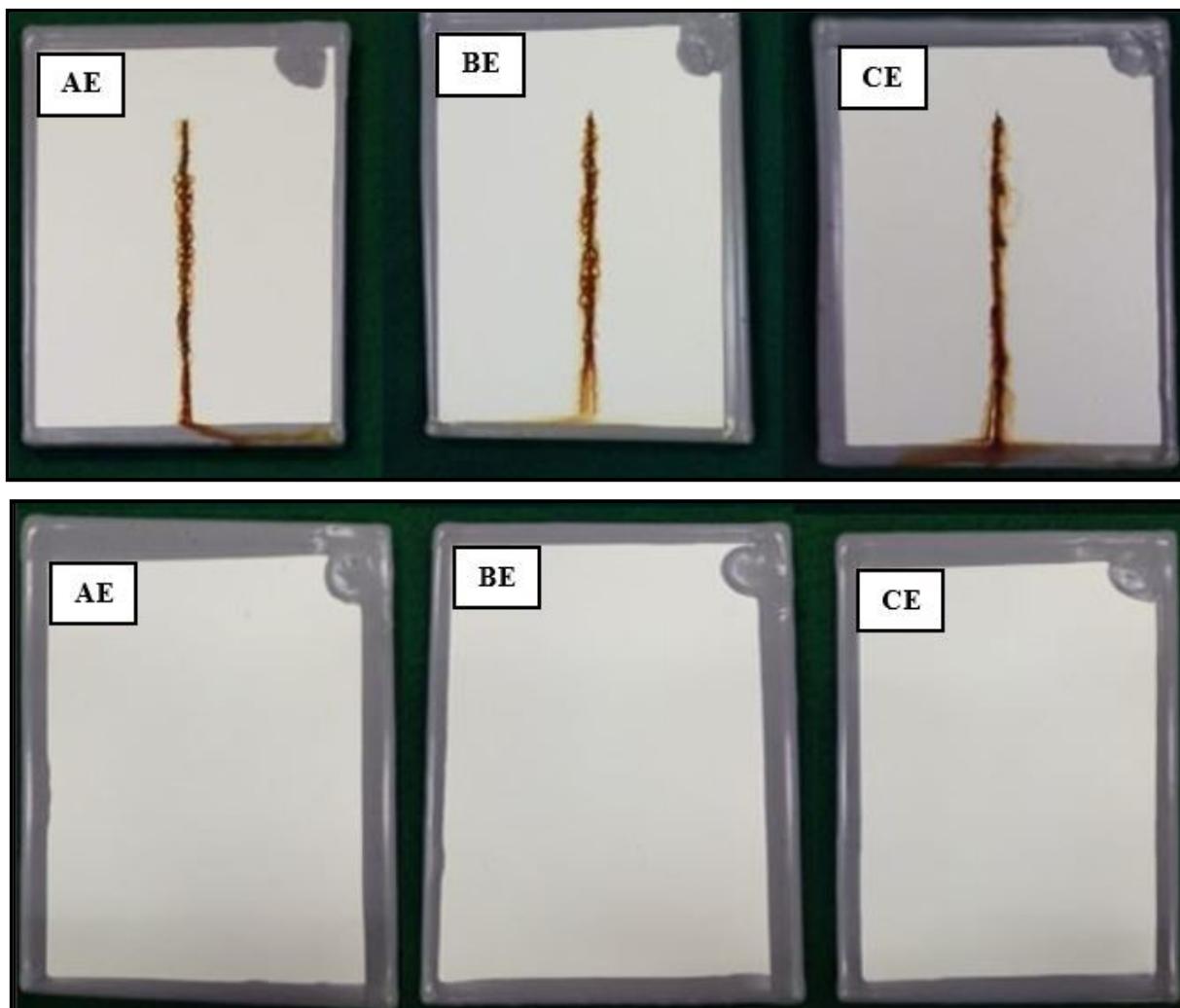
Legenda: (AE) sistema Aço/Epóxi; (BE) Aço/APS/Epóxi e (CE) Aço/AMT/APS/Epóxi.

Fonte: O autor, 2021.

Adicionalmente, foi verificado que todos os sistemas de pintura sem incisão permaneceram praticamente inalterados, como mostra a Figura 64. Com base nessa figura também se nota, visualmente, que o sistema de pintura CE com incisão (Aço/AMT/APS/Epóxi) apresentou o menor avanço de corrosão (menor região de empolamento próximo a incisão), quando comparado aos sistemas AE (Aço/Epóxi) e BE (Aço/APS/Epóxi), o que sugere a atuação do inibidor AMT em conjunto com o silano APS e o revestimento orgânico epóxi, na proteção anticorrosiva do substrato metálico. Também é importante ressaltar que tanto o inibidor AMT, quanto o agente de acoplamento APS não

agiram como contaminantes de superfície no sistema de pintura (FRAGATA; SAAD; AMORIM, 2006), uma vez que todas as amostras BE (Aço/APS/Epóxi) e CE (Aço/AMT/APS/Epóxi) não apresentaram sinais de empolamento e fendimentos ao longo da superfície do revestimento orgânico (região distante da incisão) com o passar do tempo de exposição no ambiente salino (228 h).

Figura 64 - Aço revestido com tinta epóxi e diferentes pré-tratamentos após 228h no ensaio acelerado de corrosão em câmara de névoa salina com e sem incisão.

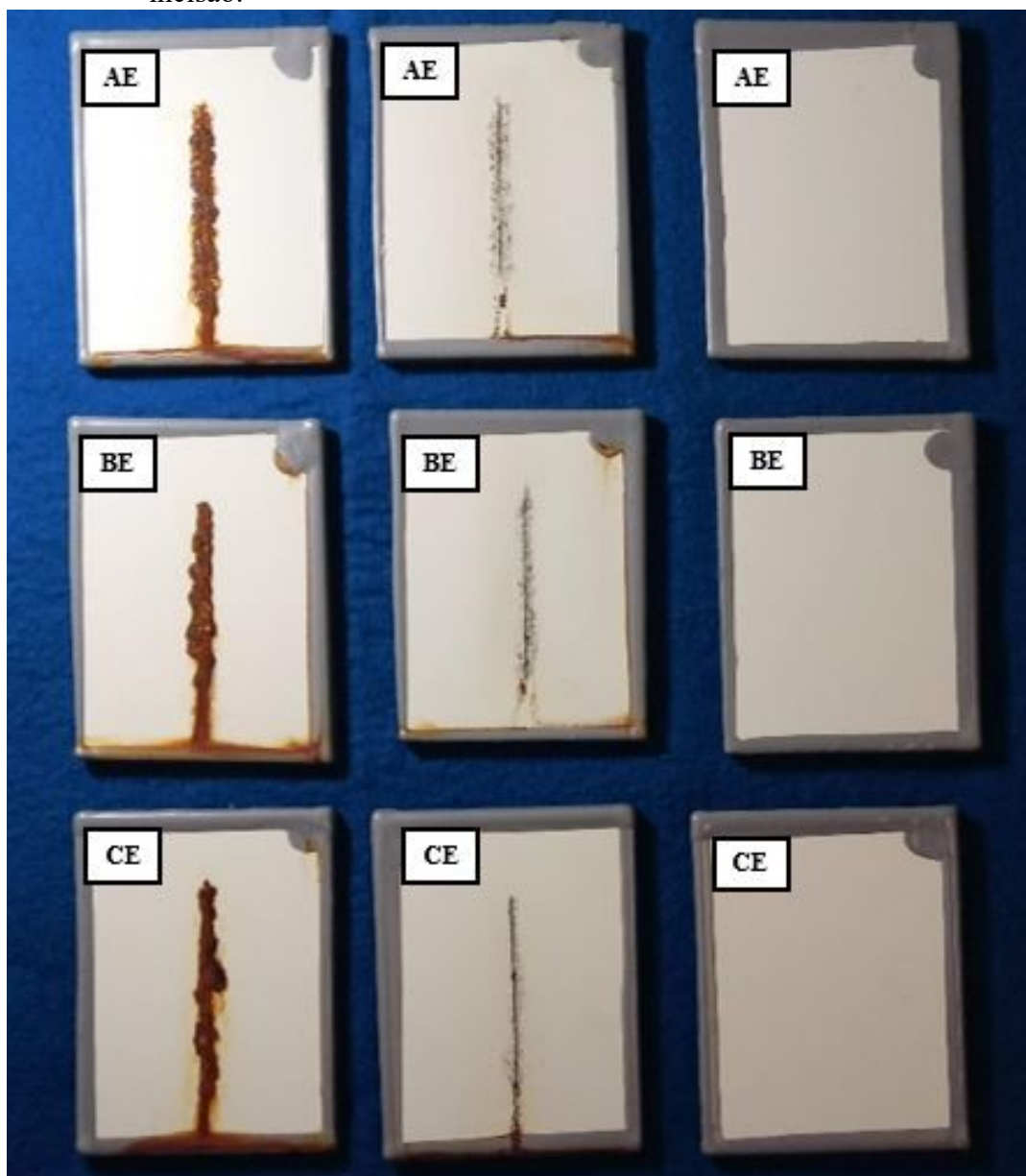


Legenda: (AE) sistema Aço/Epóxi; (BE) Aço/APS/Epóxi e (CE) Aço/AMT/APS/Epóxi.

Fonte: O autor, 2021.

A partir de 774 h de exposição à névoa salina, verificou-se que todos os sistemas de pintura, com e sem incisão, permaneceram inalterados e sem empolamento ao longo da superfície do revestimento orgânico (região distante da incisão). Contudo, nos diferentes revestimentos (AE, BE e CE) com incisão, observou-se o aumento do avanço de corrosão refletido no aparecimento de uma maior área de empolamentos próxima a fissura. Esses resultados qualitativos podem ser visualizados na Figura 65.

Figura 65 - Aço revestido com tinta epóxi e diferentes pré-tratamentos após 774h no ensaio acelerado de corrosão em câmara de névoa salina, com e sem incisão.



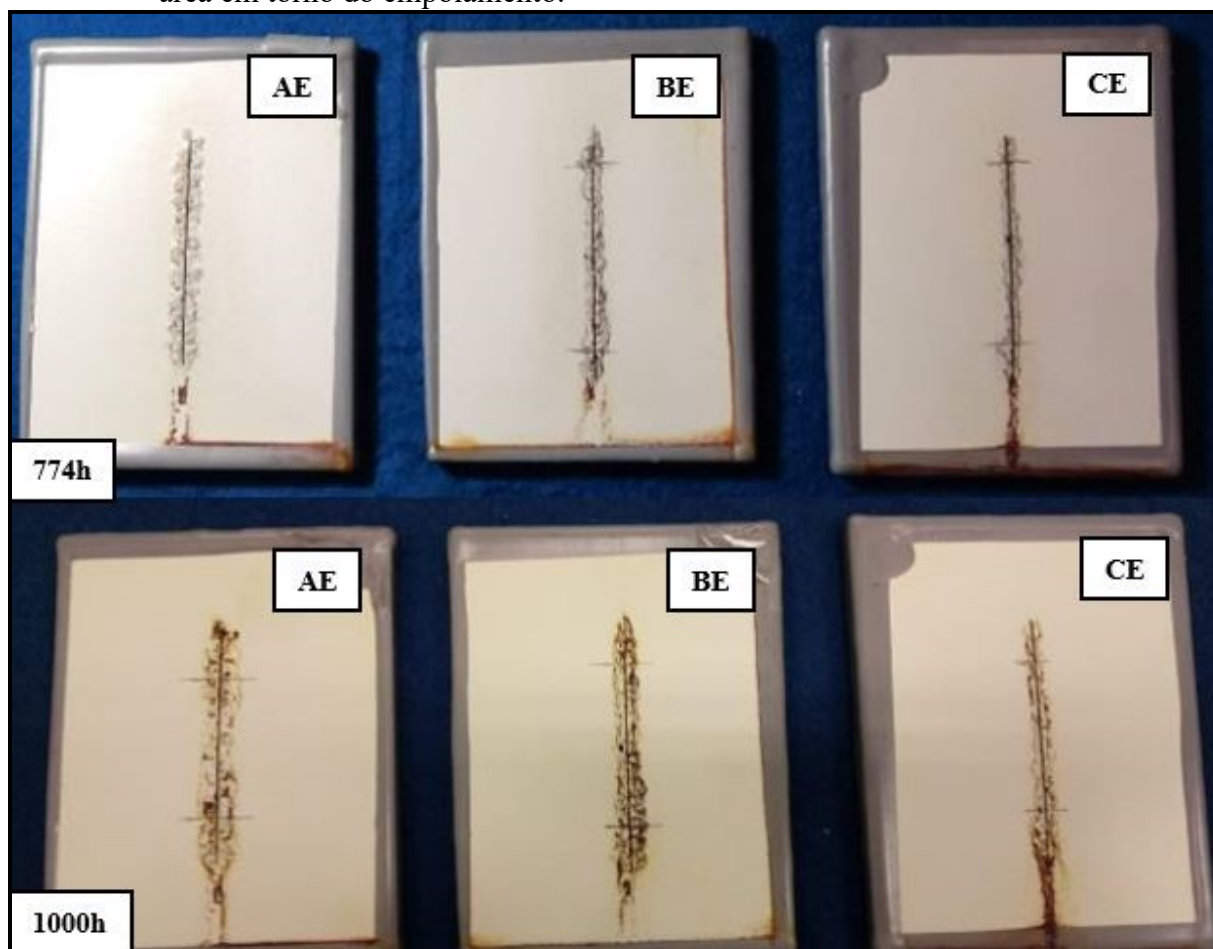
Legenda: (AE) sistema Aço/Epóxi, antes e após limpeza dos produtos de corrosão vermelha na região da incisão, respectivamente; (BE) Aço/APS/Epóxi, antes e após limpeza dos produtos de corrosão vermelha na região da incisão, respectivamente e (CE) Aço/AMT/APS/Epóxi, antes e após limpeza dos produtos de corrosão vermelha na região da incisão, respectivamente.

Fonte: O autor, 2021.

Assim, após a limpeza do produto de corrosão vermelha contido nas amostras com incisão, expostas ao ambiente agressivo por 774 h e 1000 h, mediu-se o avanço de corrosão (ISO 12944-6) a partir da equação 4 da seção 2.7.4 da presente tese. O avanço de corrosão total (M) foi medido delimitando-se a área em torno do empolamento de cada sistema de pintura (Figura 66), de onde, com ajuda de um paquímetro, mediu-se 10 pontos ao longo da

incisão, calculando-se uma média aritmética dos valores encontrados para cada sistema (AE, BE e CE), como mostrado na Tabela 19.

Figura 66 - Aço revestido com tinta epóxi e diferentes pré-tratamentos, após 774h e 1000h, no ensaio acelerado de corrosão em câmara de névoa salina, com delimitação da área em torno do empolamento.



Legenda: (AE) sistema Aço/Epóxi; (BE) Aço/APS/Epóxi e (CE) Aço/AMT/APS/Epóxi.

Fonte: O autor, 2021.

Tabela 19 - Média aritmética do avanço de corrosão total do Aço revestido com tinta epóxi e diferentes pré-tratamentos após 774h e 1000h no ensaio acelerado de corrosão em câmara de névoa salina.

Sistema de Pintura	M (mm) 774h	M (mm) 1000h
AE	2,88±0,4	3,01±0,5
BE	1,56±0,2	2,37±0,3
CE	1,11±0,1	1,47±0,1

Fonte: O autor, 2021.

A partir da Tabela 19 é possível observar que o silano APS pareceu agir como um promotor de aderência do revestimento orgânico na amostra BE (Aço/APS/Epóxi), contribuindo para a redução do avanço de corrosão do sistema, quando comparado ao revestimento sem a presença do silano (AE), nos diferentes tempos de exposição à névoa salina, 774h e 1000h. Como esperado o aumento do tempo de exposição no meio agressivo contribuiu para o avanço de corrosão de todos os revestimentos pintados e com incisão. Adicionalmente, pode-se verificar que a associação do inibidor AMT ao conjunto APS/Epóxi favoreceu a uma redução do avanço de corrosão do sistema de pintura CE (Aço/AMT/APS/Epóxi), quando comparado ao revestimento BE (Aço/APS/Epóxi). O menor avanço da amostra com o sistema AMT/APS de base (CE) foi mais significativo quando comparado ao sistema de pintura AE sem qualquer pré-tratamento, no tempo de exposição de 774 h. Com o aumento do tempo de exposição no ambiente agressivo para 1000h, pode-se observar que o revestimento CE (Aço/AMT/APS/Epóxi) continua apresentando o menor avanço de corrosão quando comparado com os revestimentos Aço/APS/Epóxi (BE) e Aço/Epóxi (AE). Esse fato, corrobora mais uma vez a contribuição do inibidor no aprimoramento anticorrosivo do sistema pintado, visto que quanto menor o avanço de corrosão mais protetor é o revestimento orgânico (ISO 12944-6).

Portanto, após o ensaio acelerado de corrosão em câmara de névoa salina no qual os sistemas de pintura foram expostos por 1000 h ao ambiente agressivo, é possível sugerir que o silano APS provavelmente atua como promotor de aderência do revestimento orgânico, reduzindo o avanço de corrosão do revestimento BE (Aço/APS/Epóxi) quando comparado ao revestimento AE (Aço/Epóxi). O inibidor AMT atuou no aprimoramento das propriedades

anticorrosivas de um sistema de pintura com a presença de um dano, aumentando o tempo de vida útil do revestimento epóxi. Também se observou que, ao final do ensaio, todos os revestimentos sem incisão permaneceram íntegros e sem empolamento, uma vez que as resinas epóxi curadas com poliamidas apresentam maior resistência à umidade (NUNES; LOBO, 2014; PARHIZKAR; RAMEZANZADEH; SHAHRABI, 2018).

3.7.3 Método de resistência à Tração (*pull-off test*)

O comportamento dos esquemas de pintura expostos ao ambiente agressivo pode ser também avaliado com as medidas de aderência, realizadas pelo método de resistência à tração conforme norma ASTM D 4541-A4. Sabe-se que uma boa aderência, associada a outros fatores, é uma característica fundamental à durabilidade dos esquemas de pintura, principalmente aqueles aplicados na proteção anticorrosiva de substratos metálicos (GUPTA; PATHAK; KHANNA et al., 2012). Contudo, mesmo o revestimento apresentando muitas das vezes uma excelente aderência inicial não significa que, com o passar do tempo de exposição no meio agressivo, a pintura continue a apresentar um notável desempenho anticorrosivo. Logo, na avaliação da aderência de uma determinada tinta ou esquema de pintura, deve-se levar em conta o tipo de equipamento a ser utilizado, valor mínimo da tensão de ruptura e a natureza da falha aceitáveis, descritos nas especificações técnicas (FRAGATA et al., 2008). Dentre os vários métodos utilizados para avaliação da aderência dos esquemas de pintura, o de resistência à tração (*pull-off test*) é bastante utilizado. A partir desse método é possível avaliar a aderência do revestimento orgânico, através dos valores de tensão de ruptura obtidos, expressos em MPa, além de obter informações sobre a natureza da “falha de aderência” dos revestimentos orgânicos (FRAGATA; ORDINE; AMORIM, 2012; RAMEZANZADEH; RAEISI; MAHDAVIAN, 2015).

Desse modo, na Tabela 20 apresentam-se os resultados quantitativos dos ensaios de aderência e natureza da falha obtida, realizados nos esquemas de pinturas produzidos nas condições descritas na seção 2.7.2 da presente tese (AE, BE e CE), referentes aos revestimentos antes do ensaio (0h) e após 1000h de exposição ao ensaio acelerado de corrosão em câmara de névoa salina.

Tabela 20 - Resultados dos ensaios de aderência dos esquemas de pintura antes (0h) e após a exposição a câmara de névoa salina (1000h).

Sistema de Pintura	Tensão de ruptura (0h) (MPa)	Natureza da Falha (0h)	Tensão de ruptura (1000h) (MPa)	Natureza da Falha (1000 h)
AE	21,95	Coesiva Superficial (B)	23,93	Coesiva Superficial (B)
BE	22,23	Coesiva Superficial (B)	22,58	Coesiva Superficial (B)
CE	21,97	Coesiva Superficial (B)	23,19	Coesiva Superficial (B)

Legenda: (AE) sistema Aço/Epóxi; (BE) Aço/APS/Epóxi e (CE) Aço/AMT/APS/Epóxi.

Fonte: O autor, 2021.

A Figura 67 mostra o resultado qualitativo da natureza da falha e o aspecto dos carretéis de alumínio utilizados nas regiões submetidas aos ensaios de aderência, para cada um dos revestimentos pintados sem incisão (AE, BE e CE). O ensaio de aderência torna-se importante na elucidação do comportamento anticorrosivo das amostras sem incisão, uma vez que as mesmas permaneceram intactas, sem quaisquer tipos de sinais de corrosão ao longo do ensaio de exposição a atmosfera agressiva.

Figura 67 - Aspecto dos carretéis de alumínio (círculo vermelho) descolados da superfície dos revestimentos orgânicos sem incisão após uma tensão de arrancamento, com uma velocidade de 10 milímetros por minuto, nas regiões (limitadas pelo círculo em azul) submetidas aos ensaios de aderência antes (0h) e após (1000h) a exposição ao ensaio acelerado de corrosão em câmara de névoa salina (continua).

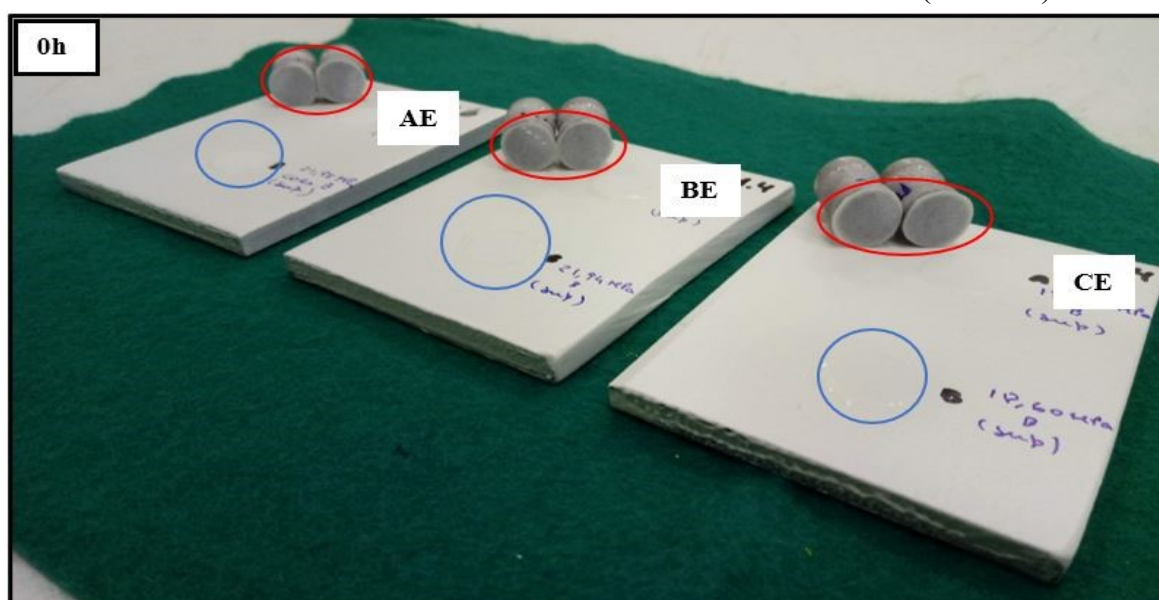
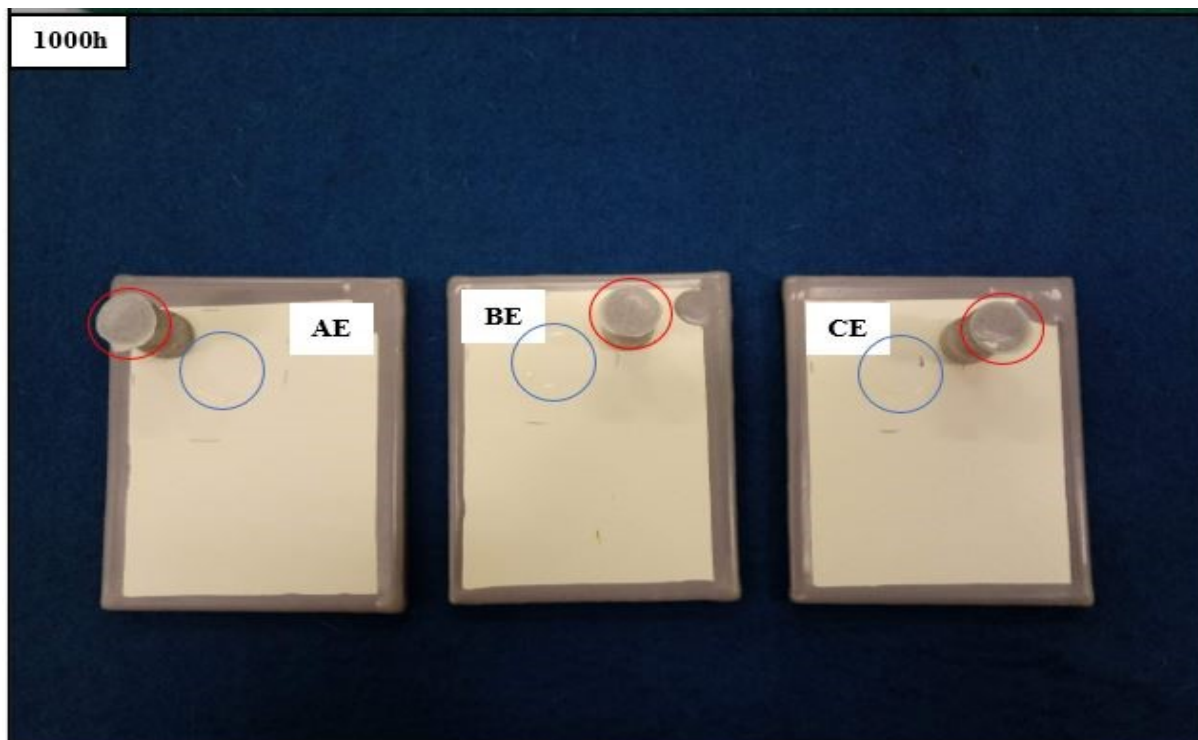


Figura 67 - Aspecto dos carretéis de alumínio (círculo vermelho) descolados da superfície dos revestimentos orgânicos sem incisão após uma tensão de arranchamento, com uma velocidade de 10 milímetros por minuto, nas regiões (limitadas pelo círculo em azul) submetidas aos ensaios de aderência antes (0h) e após (1000h) a exposição ao ensaio acelerado de corrosão em câmara de névoa salina (conclusão).



Legenda: (AE) sistema Aço/Epóxi; (BE) Aço/APS/Epóxi e (CE) Aço/AMT/APS/Epóxi.
 Fonte: O autor, 2021.

A partir da Tabela 20 e da Figura 67, é possível observar que os valores de tensão de ruptura para todos os esquemas de pintura foram relativamente altos (> 12 MPa), sendo a natureza da falha do tipo B (coesiva da tinta), até mesmo para os esquemas avaliados após 1000h de exposição no ambiente atmosférico agressivo. Isso mostra que os revestimentos mantiveram suas propriedades de adesão ao substrato quando expostos a longo período de tempo (aproximadamente 42 dias) no ensaio acelerado de corrosão em câmara de névoa salina. Observação semelhante foi mostrada por Fragata, Ordine e Amorim, (2012) no ensaio de aderência pelo método de resistência à tração por meio do equipamento PATTI®, em esquemas de pintura de chapas de aço com tinta epóxi-poliamida de alto teor de sólidos (250 μm em duas demãos). Os autores consideraram encontrar altos valores de tensão de ruptura na condição inicial entre 18 a 22 MPa e a natureza da falha do tipo B. Ainda, segundo esses autores, os resultados encontrados mostram uma situação bastante comum para os esquemas de pintura epoxídicos, que de modo geral, além de apresentarem excelente aderência ao substrato, possuem coesão elevada. A falha de aderência de natureza coesiva do tipo B ocorre quando o revestimento orgânico não é destacado do aço, com o rompimento ocorrendo dentro

da própria camada de tinta (Figura 63, áreas limitadas pelo círculo em azul). Isso indica uma excelente adesão dos revestimentos epóxi curados com poliamida nos sistemas produzidos no presente estudo.

De forma adicional, nota-se inicialmente que os revestimentos epóxi produzidos a partir do pré-tratamento do aço com o silano APS (Amostra BE - 22,23 MPa) proporcionaram um aumento do valor numérico da tensão de ruptura do esquema de pintura, sendo mais significativo que o revestimento associado ao inibidor AMT (Amostra CE - 21,97 MPa), quando comparado ao aço pintado sem qualquer pré-tratamento (21,95 MPa). Ainda é possível verificar na Tabela 21 que, ao final do tempo de exposição na câmara de névoa salina (1000 h), todos os esquemas de pintura tiveram seus valores de tensão de ruptura aumentados, ou seja, tornaram-se mais aderentes ao substrato metálico. Contudo os revestimentos orgânicos pré-tratados com o silano APS (BE) e o conjunto AMT/APS (CE) apresentaram valores de tensão de ruptura ligeiramente menores que o revestimento AE (Aço/epóxi) e mantiveram a natureza da falha do tipo B (coesiva da tinta). Os resultados obtidos foram condizentes com o comportamento dos revestimentos epoxídicos que apresentam aumento da aderência com o passar do tempo (PARHIZKAR; RAMEZANZADEH; SHAHRABI, 2018; RAMEZANZADEH; RAEISI; MAHDAVIAN, 2015).

A melhora das propriedades de adesão do revestimento epóxi na superfície de diferentes substratos pré-tratados com o silano APS é bastante discutido na Literatura (BERA et al., 2016; PARHIZKAR; RAMEZANZADEH; SHAHRABI, 2018; RAMEZANZADEH; RAEISI; MAHDAVIAN, 2015, SONG; VAN OOIJ, 2003). Segundo esses autores, os grupos funcionais $-NH_2$ do silano APS presentes na superfície, como mostrado no mecanismo da Figura 58, podem criar inúmeras ligações covalente com a camada superior do revestimento epóxi através da reação de abertura do anel epóxido, resultando em fortes ligações de adesão. Por outro lado, o silano APS e o inibidor AMT criam fortes ligações químicas entre si e também com o substrato de aço (Figura 58), o que possivelmente aumentou ainda mais a aderência total do esquema de pintura ao substrato de aço.

Também é válido ressaltar que mesmo apresentando uma ligeira redução nos valores de tensão de ruptura quando comparados ao revestimento AE (Aço/epóxi - 23,93 MPa), os esquemas de pintura contendo o silano APS (BE - 22,58 MPa) e o conjunto AMT/APS (CE - 23,19 MPa) mantiveram a mesma natureza de falha (Coesiva do Tipo B). Assim, mais importante que o valor numérico, a natureza da falha reflete o comportamento real do revestimento sobre o substrato (FRAGATA et al., 2008). Isso comprova, mais uma vez, que nem o silano APS, nem o inibidor AMT, agiram como contaminantes dos esquemas de

pintura. Pelo contrário, esses pré-tratamentos mantiveram a alta aderência dos revestimentos orgânicos que, mesmo expostos ao úmido e agressivo ambiente salino, não apresentaram empolamentos. Esse fato se refletiu no comportamento anticorrosivo dos esquemas de pintura BE (Aço/APS/Epóxi) e CE (Aço/AMT/APS/Epóxi) expostos ao ensaio acelerado de corrosão em câmara de névoa salina (Figura 66), sendo possível observar que esses revestimentos apresentaram menores valores de avanço de corrosão que a amostra AE, sem pré-tratamento, após 1000h de exposição na atmosfera agressiva (Tabela 20).

Ji et al., (2007) também verificaram um aprimoramento das propriedades anticorrosivas dos revestimentos epóxi modificados com diferentes silanos com promotores de aderência para substrato de alumínio, atribuindo esse comportamento à alta aderência dos esquemas de pintura, o que proporcionou uma redução da absorção de água nos revestimentos que consequentemente retardou a difusão de íons agressivos através da tinta. É importante lembrar que os resultados obtidos não podem ser generalizados, uma vez que um mesmo tipo de tinta epóxi pode apresentar resultados ligeiramente diferentes, dependendo de certos parâmetros de formulação (relação estequiométrica entre as resinas envolvidas no processo de secagem e cura das películas e o tipo de agente de cura), do tempo de cura e da espessura da película (FRAGATA; ORDINE; AMORIM, 2012).

CONCLUSÕES FINAIS

A fim de controlar a corrosão do aço carbono AISI 1020 em meio de solução salina (NaCl 0,5 mol L⁻¹), este trabalho estudou a aplicação de revestimentos AMT/APS (Grupo I), AMT/TEOS, (Grupo II), AMT/TEOS/APS (Grupo III) e AMT/APS/TEOS (Grupo IV), curados em diferentes condições de tempo e temperatura. Assim, foi possível concluir:

- As análises de FTIR dos xerogéis dos silanos isolados, APS (Funcional) e TEOS (Não-Funcional), mostraram que o tempo de 80 min foi o mais adequado para a cura dos revestimentos produzidos a partir das síls destes silanos. Diferentemente, quando foram avaliados os resultados referentes ao xerogel da mistura dos silanos TEOS/APS nas diferentes condições de tempo de cura, verificou-se que o tempo de 120 min foi favorável à formação de filmes com característica mais hidrofóbicas.
- As análises de FTIR dos xerogéis dos silanos APS e TEOS frente às temperaturas estudadas (50, 100 e 150°C) mostraram que a intensidade das bandas Si-O-Si aumentou com a elevação da temperatura de cura. Por outro lado, estas mesmas análises mostraram que o inibidor AMT apresentou uma iniciação da degradação em sua estrutura química a partir de 150°C, o que resultou nos piores desempenhos em termos de proteção anticorrosiva de todas as amostras contendo pré-tratamento com o inibidor e tratadas nessa temperatura (150°C).
- No grupo I (AMT/APS), o melhor desempenho anticorrosivo foi verificado para o sistema aço/AMT/APS preparado nas condições do Experimento 8 (100 °C; 80 min), que exibiu o maior valor de R_{ct} (2867 Ω cm²) e o menor valor de C_{dl} (8,50 x 10⁻⁵ F cm⁻²) entre todos os sistemas estudados. Além disso, este sistema selecionado apresentou valores menores de j_{corr} (5,36 x 10⁻⁶ A cm⁻²) e um deslocamento do E_{corr} para valores mais positivos (-0,598 V), quando comparado ao aço submetido a tratamento alcalino, e ao aço recoberto com os filmes isolados do silano APS e do inibidor AMT. Esse comportamento foi relacionado à presença de uma superfície mais homogênea e compacta observada nos ensaios de microscopia eletrônica de varredura superficial e transversal.
- No grupo II (AMT/TEOS), a melhor propriedade anticorrosiva foi verificada para o sistema aço/AMT/TEOS preparado nas condições do Experimento 13 (100 °C; 80 min), que exibiu o maior valor de R_{ct} (1010 Ω cm²) e o menor valor de C_{dl} (4,54 x 10⁻⁵

F cm^{-2}) entre todos os sistemas avaliados para este grupo. Além disso, o sistema selecionado apresentou valores menores de j_{corr} ($1,0 \times 10^{-5} \text{ A cm}^{-2}$) e um deslocamento do E_{corr} para valores mais positivos ($-0,688 \text{ V}$), quando comparado ao aço submetido a tratamento alcalino, e ao substrato recoberto com os filmes isolados do silano TEOS e do inibidor AMT. Embora, as análises de MEV evidenciassem uma morfologia com fissuras aparentes e áreas delaminadas em sua superfície, esse sistema se mostrou um pouco mais uniforme em relação ao filme fino do TEOS isolado.

- No grupo III, os revestimentos multicamadas AMT/TEOS/APS não contribuíram para o aprimoramento dos recobrimentos de silano usados como barreiras anticorrosivas em meio salino. Embora o sistema aço/AMT/TEOS/APS preparado nas condições do Experimento 19 ($100 \text{ }^{\circ}\text{C}$; 120 min), tenha exibido o maior valor de R_{ct} ($1191 \text{ } \Omega \text{ cm}^2$) entre todos os sistemas estudados para esse grupo e quando comparado ao aço submetido a tratamento alcalino e recoberto com o inibidor AMT, esse desempenho ainda foi inferior ao do sistema aço/TEOS/APS. O sistema aço/AMT/TEOS/APS (Experimento 19) apresentou ainda um elevado valor C_{dl} ($1,17 \times 10^{-2} \text{ F cm}^{-2}$) e um deslocamento do E_{corr} para valores mais negativos ($-0,955 \text{ V}$). Esse baixo desempenho anticorrosivo foi atribuído a uma morfologia mais heterogênea, com a presença de fissuras largas e regiões aparentemente delaminadas da superfície metálica, como evidenciado nos ensaios morfológicos.
- No grupo IV (AMT/APS/TEOS), a melhor propriedade anticorrosiva foi verificada para o sistema aço/AMT/APS/TEOS preparado nas condições do Experimento 24 ($100 \text{ }^{\circ}\text{C}$; 120 min), que exibiu o maior valor R_{ct} ($813 \text{ } \Omega \text{ cm}^2$) e o menor valor C_{dl} ($8,27 \times 10^{-5} \text{ F cm}^{-2}$) entre todos os sistemas avaliados para este grupo. Além disso, este sistema selecionado apresentou valores menores de j_{corr} ($9,0 \times 10^{-6} \text{ A cm}^{-2}$) e um deslocamento do E_{corr} para valores mais positivos ($-0,692 \text{ V}$), quando comparado ao aço submetido a tratamento alcalino, e ao aço revestido pelos filmes de APS/TEOS e do inibidor AMT. A presença de uma morfologia mais uniforme com fissuras mais estreitas e aparentemente mais aderida ao substrato, podem ter contribuído para o melhor comportamento anticorrosivo desse sistema. Ainda foi possível observar que a simples inversão da ordem de deposição dos silanos desse sistema em relação ao grupo III resultou em revestimentos com propriedades de barreira superiores.
- Considerando os melhores revestimentos dos Grupos I, II e IV, foi possível verificar que a utilização do inibidor AMT previamente à deposição das camadas de silanos APS, TEOS e APS/TEOS, contribuiu para uniformização dos filmes finos,

favorecendo a formação de revestimentos com melhores propriedades anticorrosivas quando comparados aqueles filmes produzidos sem o inibidor. Contudo, no Experimento 19 (Grupo III), nem mesmo a presença de uma camada inicial do inibidor e a preparação do revestimento nas condições mais promissoras foi efetiva para melhorar o efeito barreira do sistema proposto, que mostrou uma camada ainda mais heterogênea, visivelmente frouxa, sugerindo baixa aderência à superfície.

- Em relação aos mesmos sistemas produzidos sem a deposição prévia de AMT, as menores características hidrofóbicas exibidas pelas camadas de AMT/APS, AMT/TEOS e AMT/APS/TEOS depositadas sobre aço carbono não afetaram o seu desempenho anticorrosivo, o qual se mostrou mais aprimorado em função da proteção adicional à corrosão promovida pela película inibidora do AMT.
- A menor hidrofobicidade apresentada pelos filmes finos produzidos a partir da combinação de uma camada do silano funcional APS e uma camada do silano não-funcional TEOS, nas condições dos Experimentos 19 (AMT/TEOS/APS) e 24 (AMT/APS/TEOS), em relação aos sistemas contendo os filmes finos dos sistemas isolados AMT/APS e AMT/TEOS, relaciona-se à reticulação mais densa das redes hidrofóbicas Si-O-Si na formação dos revestimentos com duas camadas do mesmo silano do que naqueles formados pela combinação em duas camadas de dois silanos diferentes.
- A inversão da ordem dos silanos depositados nos sistemas em multicamadas (aço/AMT/TEOS/APS para aço/AMT/APS/TEOS) causou alteração significativa em suas características hidrofóbicas, estando estes efeitos relacionados com a reticulação mais densa das redes hidrofóbicas Si-O-Si do silano TEOS quando depositado sobre uma camada do silano APS.
- A partir das análises de XPS, foi possível sugerir a formação da ligação química Fe-O-SR na interface do aço pré-tratado/inibidor. Embora as técnicas utilizadas não tenham permitido comprovar de modo incisivo a interação do inibidor com o silano, o AMT pareceu servir como uma matriz estável, com heteroátomos S e N, proporcionando a interação com o APS a partir de ligações do S com o heteroátomo de N e/ou o grupo Si-OH do silano. Com base nessa análise foi possível propor um modelo teórico para cada um dos sistemas estudados.
- Dentre todos os sistemas apresentados nos Grupos I, II, III e IV, a amostra produzida nas condições do experimento 8 (Aço/AMT/APS – 100°C e 80 min) apresentou as

melhores propriedades anticorrosivas comprovadas pelos ensaios eletroquímicos, sendo selecionada para uso como um primer de um sistema pintado, com o silano APS agindo como um promotor de aderência e o inibidor atuando como uma barreira química adicional ao processo de corrosão do aço carbono.

- O ensaio acelerado de corrosão mostrou que o silano APS agiu como um discreto promotor de aderência do revestimento orgânico no sistema pintado, contribuindo para a redução do avanço de corrosão, quando comparado ao revestimento sem a presença do silano, nos diferentes tempos de exposição à névoa salina (774h e 1000h). Adicionalmente, pode-se verificar que a associação do inibidor AMT ao conjunto APS/Epóxi favoreceu a uma redução do avanço de corrosão do sistema de pintura, quando comparado ao revestimento sem o inibidor.
- Os ensaios de resistência a tração (*pull-off test*) mostraram que os valores de tensão de ruptura para todos os esquemas de pintura foram relativamente altos, até mesmo para os esquemas avaliados após 1000h de exposição no ambiente atmosférico agressivo. Os esquemas de pintura contendo o silano APS e o conjunto AMT/APS mantiveram a mesma natureza de falha (Coesiva do Tipo B) que foi verificada para o sistema Aço/epóxi, refletindo em menores valores de avanço de corrosão que a amostra sem pré-tratamento após 1000h de exposição na atmosfera agressiva

SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

- Estudar novas concentrações e número de camadas de TEOS e APS para tentar minimizar a heterogeneidade do filme.
- Estudar a adição do inibidor AMT às sols dos silanos estudados nesta tese.
- Utilizar a técnica XPS para uma melhor compreensão das interações entre o inibidor AMT e o silano TEOS, bem como as ligações entre as camadas TEOS/APS e APS/TEOS.
- Aplicação de um sistema de pintura sobre os demais pré-tratamentos AMT/TEOS e AMT/APS/TEOS, que demonstraram boas propriedades anticorrosivas em meio salino.
- Aplicação de um sistema de pintura com menor espessura e menor hidrofobicidade que o revestimento epóxi, como por exemplo, as tintas alquídicas, para avaliar o comportamento do silano e do inibidor nas propriedades anticorrosivas.

REFERÊNCIAS

- ABBOUD, Y.; ABOURRICHE, A.; SAFFAJ, T.; BERRADA, M.; CHARROUF, M.; BENNAMARA, A.; TAKKY, D. The inhibition of mild steel corrosion in acidic medium by 2, 2'-bis (benzimidazole). *Applied surface science*, v. 252, n. 23, p. 8178-8184, Sept. 2006.
- ABEL, M. L.; JOANNIC, R.; FAYOS, M.; LAFONTAINE, E.; SHAW, S. J.; WATTS, J. F. Effect of solvent nature on the interaction of γ -glycidoxo propyl trimethoxy silane on oxidised aluminium surface: A study by solution chemistry and surface analysis. *International journal of adhesion and adhesives*, v. 26, n. 1, p. 16-27, Feb./Apr. 2006.
- ABEL, M. L.; ALLINGTON, R. D.; DIGBY, R. P.; PORRITT, N.; SHAW, S. J.; WATTS, J. F. Understanding the relationship between silane application conditions, bond durability and locus of failure. *International Journal of Adhesion and Adhesives*, v. 26, n. 1, p. 2-15, Feb./Apr. 2006.
- ABD EL-MAKSoud, S. A.; HASSAN, H. H. Electrochemical studies on the effect of (2E)-3-amino-2-phenylazo-but-2-enenitrile and its derivative on the behaviour of copper in nitric acid. *Materials and Corrosion*, v. 58, n. 5, p. 369-375, May 2007.
- AKBARZADEH, S.; NADERI, R.; MAHDAVIAN, M. Fabrication of a highly protective silane composite coating with limited water uptake utilizing functionalized carbon nano-tubes. *Composites Part B: Engineering*, v. 175, p. 107-109, Oct. 2019.
- AKSUT, A. A.; ONAL, A. N. The effect of some organic compounds on the corrosion of pure Fe, pure Cr and Fe-Cr alloys in acidic solutions. *Corrosion Science*, v. 39, n. 4, p. 761-774, Apr. 1997.
- ALIBAKHSHI, E.; AKBARIAN, M.; RAMEZANZADEH, M.; RAMEZANZADEH, B.; MAHDAVIAN, M. Evaluation of the corrosion protection performance of mild steel coated with hybrid sol-gel silane coating in 3.5 wt.% NaCl solution. *Progress in Organic Coatings*, v.123, p. 190-200, Oct. 2018.
- ANSARI, F.; NADERI, R.; DEHGHANIAN, C. Study on the protective function of cloisite incorporated silane sol-gel coatings cured at different conditions. *Applied Clay Science*, v. 114, p. 93-102, Sept. 2015.
- ARAMAKI, K. Treatment of zinc surface with cerium (III) nitrate to prevent zinc corrosion in aerated 0.5 M NaCl. *Corrosion Science*, v. 43, n. 11, p. 2201-2215, Nov. 2001.
- ASADI, N.; NADERI, R.; SAREMI, M. Effect of curing conditions on the protective performance of an ecofriendly hybrid silane sol-gel coating with clay nanoparticles applied on mild steel. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, v. 53, n. 26, p. 10644-10652, June 2014.
- ASADI, N.; NADERI, R.; SAREMI, M.; ARMAN, S. Y.; FEDEL, M.; DEFLORIAN, F. Study of corrosion protection of mild steel by eco-friendly silane sol-gel coating. *Journal of Sol-Gel Science and Technology*, v. 70, p. 329-338, Jan. 2014.

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. ABNT NBR ISO 4628:2: *Paints and varnishes — Evaluation of degradation of coatings — Designation of quantity and size of defects, and of intensity of uniform changes in appearance — Part 2: Assessment of degree of blistering*. Rio de Janeiro, 2016.

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. ABNT NBR ISO 8501:1: *Preparation of Steel Substrates before Application of Paints and Related Products - Visual Assessment of Surface Cleanliness*. Geneva, 2007.

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. ABNT NBR ISO 12944:6: *Paints and varnishes: corrosion protection of steel structures by protective paint systems — Part 6: Laboratory performance test methods*, Rio de Janeiro, 2018.

ASTM B117. *Standard Practice for Operating Salt Spray (Fog) Apparatus*, 2009.

ASTM D 4541-17. *Standard Test Method for Pull-Off Strength of Coatings Using Portable Adhesion Testers*. Philadelphia, 2020.

AZEVEDO, E. Parâmetros de processo de pintura que influenciam a resistência à corrosão dos aços. *Tecnologia em Metalurgia, Materiais e Mineração*, v. 8, n. 2, p. 138-146, 2011.

BALAN, P.; SHELTON, M.J.; CHING, D.O.L.; HAN, G. C.; PALNIANDY, L. K. Modified silane films for corrosion protection of mild steel. *Procedia Materials Science*, v. 6. p. 244-248, July 2014.

BANCZEK, E.P. *Desenvolvimento e caracterização de camadas de fosfato de zinco/níquel e zinco/nióbio*. 2008. 192 f. Tese (Doutorado em Ciências na Área de Tecnologia Nuclear - Materiais) - Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares, Universidade de São Paulo, São Paulo, 2008.

BARD, A.J.; FAULKNER, L. R. *Electrochemical Methods: Fundamentals and Applications*. New York: John Wiley & Sons, 1980.

BAYOUDH, S.; OTHMANE A.; PONSONNET, L.; OUADA, H.B. Electrical detection and characterization of bacterial adhesion using electrochemical impedance spectroscopy-based flow chamber. *Colloids and Surfaces A: physicochemical and engineering aspects*, v.318, p.291-300, Apr. 2008.

BERA, S.; ROUT, T. K.; UDAYABHANU, G.; NARAYAN, R. Comparative study of corrosion protection of sol-gel coatings with different organic functionality on Al-2024 substrate. *Progress in Organic Coatings*, v. 88, p. 293-303, Nov. 2015.

BERA, S.; ROUT, T. K.; UDAYABHANU, G.; NARAYAN, R. Water-based & eco-friendly epoxy-silane hybrid coating for enhanced corrosion protection & adhesion on galvanized steel. *Progress in Organic Coatings*, v.101, p. 24-44, Dec. 2016.

BERTELSEN, C. M.; BOERIO, F. J. Linking mechanical properties of silanes to their chemical structure: an analytical study of γ -GPS solutions and films. *Progress in Organic Coatings*, v. 41, n. 4, p. 239-246, May 2001.

BOLETIM TÉCNICO DA ADVANCE TINTAS E VERNIZES LTDA. Disponível em: <<http://www.advancetintas.com.br/index.php?s1=boletins-tecnicos&s2=normatizados-petrobras>>. Acesso em: 08 mar. 2020.

BRAGA, A. V. C.; DO LAGO, D. C. B.; PIMENTA, A. R.; SENNA, L. F. The influence of heat treatment of inorganic conversion coatings produced by sol-gel dip coating on the anticorrosive properties of alumina films deposited on steel substrate – Part I: Single conversion coatings. *Surface and Coatings Technology*, v. 372, p. 190–200, Aug. 2019.

BRINKER, C. J.; FRYE, G. C.; HURD, A. J.; ASHLEY, C. S. Fundamentals of sol-gel dip coating. *Thin Solid Films*, v. 201, n. 1, p. 97-108, 1991.

CANO, E.; LAFUENTE, D.; BASTIDAS, D. Use of EIS for the evaluation of the protective properties of coatings for metallic cultural heritage: a review. *Journal of Solid State Electrochemistry*, v.14, p. 381-391, Aug. 2010.

CASTRO, L. A. S. *Processamento de amostras para microscopia eletrônica de varredura*. Rio Grande do Sul: Embrapa Clima Temperado, 2002.

CECCHETTO, L.; DENOYELLE, A.; DELABOUGLISE, D.; PETIT, J. P. A silane pre-treatment for improving corrosion resistance performances of emeraldine base-coated aluminium samples in neutral environment. *Applied Surface Science*, v. 254, n. 6, p. 1736-1743, Jan. 2008.

CERTHOUX, E.; ANSART, F.; TURQ, V.; BONINO, J. P.; SOBRINO, J. M.; GARCIA, J.; REBY, J. New sol-gel formulations to increase the barrier effect of a protective coating against the corrosion of steels. *Progress in Organic Coatings*, v.76, n. 1, p. 165-172, Jan. 2013.

CHANDEKAR, A.; SENGUPTA, S. K.; WHITTEN, J. E. Thermal stability of thiol and silane monolayers: A comparative study. *Applied Surface Science*, v. 256, n. 9, p. 2742-2749, Feb. 2010.

CHICO, B.; DE LA FUENTE, D.; PÉREZ, M. L.; MORCILLO, M. Corrosion resistance of steel treated with different silane/paint systems. *Journal of Coatings Technology and Research*, v. 9, n. 1, p. 3-13, Oct. 2012.

CHICO, B.; GALVÁN, J. C.; DE LA 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*, v. 60, p. 45-53, Aug. 2007.

CHOU, T. P.; CHANDRASEKARAN, C.; CAO, G. Z. Sol-gel-derived hybrid coatings for corrosion protection. *Journal of Sol-Gel Science and Technology*, v. 26, n. 1, p. 321-327, Jan. 2003.

CONDE, A.; DE DAMBORENEA, J.; DURÁN, A.; MENNING, M. Protective properties of a sol-gel coating on zinc coated steel. *Journal of sol-gel science and technology*, v. 37, n. 1, p. 79-85, Jan. 2006.

CORREA-BORROEL, A. L.; GUTIERREZ, S.; ARCE, E.; CABRERA-SIERRA, R.; HERRASTI, P. Organosilanes and polypyrrole as anticorrosive treatment of aluminium 2024. *Journal of applied electrochemistry*, v. 39, n. 12, p. 2385-2395, May 2009.

CUNHA, M. T. da; RODRIGUES, P. R. P.; CORDEIRO, G. G. O.; D'ELIA, E.; AGOSTINHO, S. M. L. Electrochemical studies of the interface Fe/0.5 mol L⁻¹ H₂SO₄ in the presence of benzotriazole and tolytriazole. *Materials Chemistry and Physics*, v. 116, n. 2-3, p. 469-473, Aug. 2009.

DAMIANI, F.; TATSCH P. J.; NELI, R. R. *X rays photoelectron spectroscopy (XPA/ESCA)*. Campinas, 2000. Disponível em: <<http://www.dsif.fee.unicamp.br/~furio/IE607A/XPS-ESCA.pdf>>. Acesso em: 29 jun. 2017.

DEBNATH, N.C.; BHAR, G.N. Modern phosphating process for automotive finishing. *European Coatings Journal*, v. 48, p. 46-60, Apr. 2002.

DEFLORIAN, F.; ROSSI, S.; FEDEL, M.; MOTTE, C. Electrochemical investigation of high-performance silane sol-gel films containing clay nanoparticles. *Progress in Organic Coatings*, v. 69, n. 2, p.158-166, Oct. 2010.

DEFLORIAN, F.; ROSSI, S.; FEDRIZZI, L. Silane pre-treatments on copper and aluminium. *Electrochimica Acta*, v. 51, n. 27, p. 6097-6103, Aug. 2006.

DEYÁ, C. Preparation of γ -Mercaptopropyltrimethoxysilane's Films to Protect Steel Against Corrosion. *Journal of Materials Engineering and Performance*, v. 24, n. 3, p. 1206-1212, Jan. 2015.

DÍAZ-BENITO, B.; VELASCO, F.; MARTÍNEZ, F. J.; ENCINAS, N. Hydrolysis study of bis-1, 2-(triethoxysilyl) ethane silane by NMR. *Colloids and Surfaces A: physicochemical and Engineering Aspects*, v. 369. p. 53-56, Jan. 2010.

DIGIGOW, R. G.; DECHÉZELLES, J. F.; DIETSCH, H.; GEISSBÜHLER, I.; VANHECKE, D.; GEERS, C.; PETRI-FINK, A. Preparation and characterization of functional silica hybrid magnetic nanoparticles. *Journal of magnetism and magnetic materials*, v. 362, p. 72-79, Aug. 2014.

DING, X.; LI, J.; LI, M. Corrosion Protection Of Nd-Fe-B Magnets Via Phosphatization, Silanization And Electrostatic Spraying With Organic Resin Composite Coatings. *Surface Review and Letters*, v. 21, n. 6, p. 1450077, June 2014.

DÖNER, A.; SOLMAZ, R.; ÖZCAN, M.; KARDAŞ, G. Experimental and theoretical studies of thiazoles as corrosion inhibitors for mild steel in sulphuric acid solution. *Corrosion Science*, v. 53, n. 9, p. 2902-2913, Sept. 2011.

EPPENSTEINER, F.W.; JENKINS, M.R. Chromate conversion coatings. *Metal Finishing*, v. 97, p. 494-506, Jan. 1999.

ERSHAD-LANGROUDI, A.; GHARAZI, S.; RAHIMI, A.; GHASEMI, D. Synthesis and morphological study on the nanocomposite hydrophilic coatings. *Applied Surface Science*, v. 255, n.11, p. 5746-5754, Mar. 2009.

FAN, H.; LI, S.; ZHAO, Z.; WANG, H.; SHI, Z.; ZHANG. Inhibition of brass corrosion in sodium chloride solutions by self-assembled silane films. *Corrosion science*, v. 53, n. 12, p. 4273-4281, Dec. 2011.

FERREIRA, M. G. S.; DUARTE, R. G.; MONTEMOR, M. F.; SIMÕES, A. M. P. Silanes and rare earth salts as chromate replacers for pré-treatments on galvanised steel. *Electrochimica Acta*, v. 49, p. 2927-2935, July 2004.

FERREIRA, M. G. S.; ZHELUDKEVICH, M. L.; TEDIM, J.; YASAKAU, K. A. Self-healing nanocoatings for corrosion control. In Corrosion Protection and Control Using Nanomaterials. *Metals and Surface Engineering*, p. 213-263, Feb. 2012

FIGUEIRA, R. B.; SILVA, C. J.; PEREIRA, E. V. Organic–inorganic hybrid sol–gel coatings for metal corrosion protection: a review of recent progress. *Journal of Coatings Technology and Research*, v. 12, n. 1, p. 1-35, Aug. 2015.

FRAGATA, F. L.; ORDINE, A. P.; AMORIM, C. C. Ensaio de Aderência em Tintas e Esquemas de Pintura Pelo Método de Resistência à Tração – Valores Típicos de Tensão de Ruptura, Tipos de Falha e Comentários Técnicos. In: INTERNACIONAL CORROSION CONGRESS, 21., 2012, Fortaleza. INTERCORR 2012_332. Fortaleza: ABRACO, 2012. Disponível em: <abraco.org.br>. Acesso em: 24 nov. 2020.

FRAGATA, F. L.; ORDINE, A. P.; AMORIM, C. C.; FERRAZ, O. Ensaio de aderência de esquemas de pintura pelo método de tração (pull-off): Avaliação de fatores que influenciam os resultados. *Corrosão e Proteção de Materiais*, v. 27, n. 4, p. 122-129, ago. 2008.

FRANQUET, A.; LE PEN, C.; TERRY, H.; VEREECKEN, J. Effect of bath concentration and curing time on the structure of non-functional thin organosilane layers on aluminium. *Electrochimica Acta*, v. 48, n. 9, p. 1245-1255, Apr. 2003.

GAZULLA, M.F.; RODRIGO M.; BLASCO E.; ORDUNÁ, M. Nitrogen Determination by SEM-EDS and Elemental Analysis. *X-Ray Spectrom*, v. 42, n. 5, p. 394–401, May 2013.

GENTIL, V. *Corrosão*. 6. ed. Rio de Janeiro: LTC, 2008.

GLADKIKH, N.; MAKARYCHEV, Y.; MALEEVA, M.; PETRUNIN, M.; MAKSAEVA, L.; RYBKINA, A.; KUZNETSOV, Y. Synthesis of thin organic layers containing silane coupling agents and azole on the surface of mild steel. Synergism of inhibitors for corrosion protection of underground pipelines. *Progress in Organic Coatings*, v. 132, p. 481-489, July 2019.

GOLDSTEIN, J; NEWBURY D.E. *Scanning Electron Microscopy and X-Ray Microanalysis-A text for biologist, Materials Scientist and Geologists*. 2. ed. New York: Plenum Press, 1992.

GRAEVE, I.; TOURWE, E.; BIESEMANS, M.; WILLEM, R.; TERRY, H. Silane solution stability and film morphology of water-based bis-1, 2-(triethoxysilyl) ethane for thin-film deposition on aluminium. *Progress in Organic Coatings*, v. 63, n. 1, p. 38-42, July 2008.

GUPTA, G.; PATHAK, S. S.; KHANNA, A. S. Anticorrosion performance of eco-friendly silane primer for coil coating applications. *Progress in Organic Coating*, v. 74, n. 1, p. 106-114, May, 2012.

GUZMÁN, M.; LARA, R.; VERA, L. 5-Amino-1,3,4-Thiadiazole-2-Thiol Corrosion Current Density and Adsorption Thermodynamics on ASTM A-890-1B Stainless Steel in a 3.5% NaCl Solution. *Journal of the Chilean Chemical Society*, v. 54, n. 2, p. 123–128, June 2009.

HARRINGTON, D. A.; VAN DEN DRIESSCHE, P. Equivalent circuits for some surface electrochemical mechanisms. *Journal of Electroanalytical Chemistry*, v. 567, n. 2, p. 153-166, June 2004.

HASSAN, H. H.; ABDELGHANI, E.; AMIN, M. A. Inhibition of mild steel corrosion in hydrochloric acid solution by triazole derivatives: Part I. Polarization and EIS studies. *Electrochimica Acta*, v. 52, n. 22, p. 6359-6366, June 2007.

HAU, N. Y.; YANG, P.; LIU, C.; WANG, J.; LEE, P. H.; FENG, S. P. Aminosilane-assisted electrodeposition of gold nanodendrites and their catalytic properties. *Scientific Reports*, v. 7, p. 1-10, Jan. 2017.

HEGAZY, M.A.; AHMED, H.M.; EL-TABEI, A. S. Investigation of the inhibitive effect of p-substituted 4-(N,N,N-dimethyldodecylammonium bromide)benzylidenebenzene-2-yl-amine on corrosion of carbon steel pipelines in acidic médium. *Corrosion Science*, v. 53, p. 671–678, Feb. 2011.

HERLEM, G.; SEGUT, O.; ANTONIOU, A.; ACHILLEOS, C.; DUPONT, D.; BLONDEAU-PATISSIER, V.; GHARBI, T. Electrodeposition and characterization of silane thin films from 3-(aminopropyl) triethoxysilane. *Surface and Coatings Technology*, v. 202, n. 8, p. 1437-1442, Jan. 2008.

HU, C.; LI, T.; YIN, H.; HU, L.; TANG, J.; REN, K. Preparation and corrosion protection of three different acids doped polyaniline/epoxy resin composite coatings on carbon steel. *Colloids and Surfaces A: physicochemical and Engineering Aspects*, v. 612, p. 126069, Mar. 2021.

HU, G.; ZHANG, S.; BU, J. F.; LIN, C. J.; SONG, G.L. Recent progress in corrosion protection of magnesium alloys by organic coatings. *Progress in Organic Coatings*, v. 73, n. 2-3, p. 129-141, Mar. 2012.

HU, J. M.; LIU, L.; ZHANG, J. Q.; CAO, C. N. Effects of electrodeposition potential on the corrosion properties of bis-1, 2-[triethoxysilyl] ethane films on aluminum alloy. *Electrochimica Acta*, v. 51, n. 19, p. 3944-3949, May 2006.

HU, J. M.; LIU, L.; ZHANG, J. Q.; CAO, C. N. Electrodeposition of silane films on aluminum alloys for corrosion protection. *Progress in Organic Coatings*, v. 58, n. 4, p. 265-271, Mar. 2007.

HUANG, V. M.; WU, S. L.; ORAZEM, M. E.; PÉBÈRE, N.; TRIBOLLET, B.; VIVIER, V. Local electrochemical impedance spectroscopy: A review and some recent developments. *Electrochimica Acta*, v. 56, n. 23, p. 8048-8057, Sept. 2011.

- JI, W. G.; HU, J. M.; LIU, L.; ZHANG, J. Q.; CAO, C. N. Improving the corrosion performance of epoxy coatings by chemical modification with silane monomers. *Surface and Coatings Technology*, v. 20, n. 8, p. 4789-4795, Jan. 2007.
- JIANGUO, L.; GAOPING, G.; CHUANWEI, Y. Enhancement of the erosion–corrosion resistance of Dacromet with hybrid SiO₂ sol–gel. *Surface and Coatings Technology*, v. 200, n. 16, p. 4967-4975, Apr. 2006.
- JONES, T. C. *Application methods dip coating*. Henkel Surface Technologies, p. 130-13, 2002.
- KARTSONAKIS, I.A.; CHARITIDIS, C.A. Corrosion Protection Evaluation of Mild Steel: The Role of Hybrid Materials Loaded with Inhibitors. *Applied Science*, v. 10, p. 6594, Sept. 2020.
- KESTENBAC, H.J.; BOTA FILHO W.J. *Microscopia eletrônica transmissão e varredura*. São Paulo: ABM, 1994.
- KIM, H.; HWANG, T. Corrosion protection enhancement effect by mixed silica nanoparticles of different sizes incorporated in a sol–gel silica film. *Journal of Sol-Gel Science and Technology*, v. 63, n. 3. p. 563-568, June, 2012.
- KOCH, G.; VARNEY, J.; THOMPSON, N.; MOGHISSI, O.; GOULD, M.; PAYER, J. *International Measures of Prevention, Application and Economics of Corrosion Technologies Study (IMPACT)*, NACE International, 2016.
- KORNAENSKI, L. V. A.; SILVA JR, J. C. S.; LAGO, D. C. B.; SENNA, L. F. Efeito do inibidor orgânico AMT na resistência à corrosão do aço carbono recoberto com filmes de TEOS em meio salino. In: INTERNACIONAL CORROSION CONGRESS, 24., 2018, São Paulo. INTERCORR 2018_109. São Paulo: ABRACO, 2018. Disponível em: <abraco.org.br>. Acesso em: 18 fev. 2020.
- KREBS, F. C. Fabrication and processing of polymer solar cells: A review of printing and coating techniques. *Solar Energy Materials and Solar Cells*, v. 93, p. 394-412, 2009.
- KUZNETSOV, Y.I. *Organic Inhibitors of Corrosion of Metals*. New York: Springer, 1996. p 45–56.
- LAGO, D.C.B.; DE SENNA, L.F.; SOARES, E.C.S.; DA SILVA, L.F.; FERNANDES, D.S.; LUNA, A.S.; D'ELIA, E. The Use of Experimental Design for the Study of the Corrosion of Bronze Pretreated with AMT in Artificial Rainwater. *Progress in Organic Coatings*, v. 76, n. 10, p. 1289–1295, Oct. 2013.
- LARKIN, P. *Infrared and Raman spectroscopy: principles and spectral interpretation*. New York: Elsevier, 2011.
- LI, W.; HE, Q.; PEI, C.; HOU, B. Experimental and theoretical investigation of the adsorption behaviour of new triazole derivatives as inhibitors for mild steel corrosion in acid media. *Electrochimica Acta*, v. 52, n. 22, p. 6386-6394, June 2007.

LOTO, R. T.; LOTO, C. A. Pitting corrosion inhibition of type 304 austenitic stainless steel by 2-amino-5-ethyl-1, 3, 4-thiadiazole in dilute sulphuric acid. *Protection of Metals and Physical Chemistry of Surfaces*, v. 51, n. 4, p. 693-700, Aug. 2015.

LU, C.; LIU, X.; WAN, P.; YU, P. Thiourea-Assisted phosphate conversion coating on mild steel and characterizations by cathodic polarization and linear polarization. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, v. 52, n. 12, p. 4547-4555, Mar. 2013.

MACDONALD, D. D. Reflections on the history of electrochemical impedance spectroscopy. *Electrochimica Acta*, v. 51, n. 8, p. 1376-1388, Jan. 2006.

MALISKA, A. M. Microscopia Eletrônica de Varredura. Universidade Federal de Santa Catarina. Disponível em: <www.materiais.ufsc.br/lc/web-MEV/MEV_Apostila.pdf>. Acesso em 10 fev. 2020.

MANSUR, H. S.; VASCONCELOS, W. L.; LENZA, R. S.; ORÉFICE, R. L.; REIS, E. F.; LOBATO, Z. P. Sol-gel silica based networks with controlled chemical properties. *Journal of Non-Crystalline Solids*. v. 273, n. 1, p. 109-115, Aug. 2000.

MAKHLOUF; A. S. H. Current and advanced coating technologies for industrial applications. In: Nanocoatings and Ultra-Thin Films. *Metals and Surface Engineering*, p. 3-23, Mar. 2011.

MENDES, F. M. T. *Introdução a Técnica de Espectroscopia Fotoeletrônica por Raios X (XPS)*. Rio de Janeiro: Synergia, 2011.

METROKE, T. L.; PARKHILL, R. L.; KNOBBE, E. T. Passivation of metal alloys using sol-gel-derived materials – a review. *Progress in Organic Coatings*, v. 41, p. 233-238, May 2001.

MEYER, S.; SCHUBERT, U.; DE BARDI, M.; WIESINGER, R.; SCHREINER, M.; GROHMANN, T. Adhesion pretreatment of aluminum by sol-gel processing. *International Journal of Adhesion and Adhesives*, v.51. p. 103-110, June 2014.

MICHELI, P. Understanding How a Spray Gun Atomizes Paint. *Metal Finishing*, v. 101, n. 10, p.59-64, Oct. 2003.

MISZCZYK, A.; DAROWICKI, K. Water uptake in protective organic coatings and its reflection in measured coating impedance. *Progress in Organic Coatings*, v. 124, p. 296-302, Oct. 2018.

MONTEMOR, M. F.; FERREIRA, M. G. S. Electrochemical study of modified bis-[triethoxysilylpropyl] tetrasulfide silane films applied on the az31 mg alloy. *Electrochimica Acta*, v. 52, p. 7486–7495, Oct. 2007.

MONTEMOR, M. F.; PINTO, R.; FERREIRA, M. G. S. Chemical composition and corrosion protection of silane films modified with CeO₂ nanoparticles. *Electrochimica Acta*, v. 54, n. 22, p. 5179-5189, Sept. 2009.

MONTOYA, P.; MARTINS, C. R.; DE MELO, H. G.; AOKI, I. V.; JARAMILLO, F.; CALDERÓN, J. A. Synthesis of polypyrrole-magnetite/silane coatings on steel and assessment of anticorrosive properties. *Electrochimica Acta*, v.124, p. 100-108, Apr. 2014.

MYERS, D. Surfactant science and technology. New York: VCH., 1992. p. 333

NAGATANI, T.; SAITO S.; SATO, M.; YAMADA, M. Development of an ultra high resolution scanning electron microscope by means of a field emission source and in-lens system. *Scanning Microscopy*, v.11, p. 901-909, 1987.

NADERI, R.; FEDEL, M.; URIOS, T.; POELMAN, M.; OLIVIER, M. G.; DEFLORIAN, F. Optimization of silane sol-gel coatings for the protection of aluminium components of heat exchangers. *Surface and Interface Analysis*, v. 45, n. 10, p. 1457-1466, Mar. 2013.

NAUMKIN, A. V.; KRAUT-VASS, A.; GAARENSTROOM S. W.; POWELL, C. J. NIST X-Ray photoelectron spectroscopy database, NIST Standard Reference Database 20, version 4.1. Disponível em: <<http://srdata.nist.gov/xps>>. Acesso em: 13 set. 2019.

NUNES, L. P.; LOBO, A.C.O. Pintura Industrial na proteção anticorrosiva. 5. ed. Rio de Janeiro: Interciência, 2014.

OGLE, K.; WOLPERS, M. *Phosphate conversion coatings*. 2003.

OWCZAREK, E.; ADAMCZYK, L. Electrochemical and anticorrosion properties of bilayer polyrhodanine/isobutyltriethoxysilane coatings. *Journal of Applied Electrochemistry*, v. 46, n. 6, p. 635-643, Mar. 2016.

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

PALIMI, M. J.; ROSTAMI, M.; MAHDAVIAN, M.; RAMEZANZADEH, B. Surface modification of Fe₂O₃ nanoparticles with 3-aminopropyltrimethoxysilane (APTMS): An attempt to investigate surface treatment on surface chemistry and mechanical properties of polyurethane/Fe₂O₃ nanocomposites. *Applied Surface Science*, v.320, p. 60-72, Nov. 2014.

PAN, G.; SCHAEFER, D. W.; LLAUSKY, J. Morphology and water barrier properties of organosilane films: The effect of curing temperature. *Journal of Colloid and Interface Science*, v. 302, n. 1, p. 287-293, Oct. 2006.

PARHIZKAR, N.; RAMEZANZADEH, B.; SHAHRABI, T. Corrosion protection and adhesion properties of the epoxy coating applied on the steel substrate pre-treated by a sol-gel based silane coating filled with amino and isocyanate silane functionalized graphene oxide nanosheets. *Applied Surface Science*, v. 439, p. 45-59, May 2018.

PARKHILL, R. L.; KNOBBE, E. T.; DONLEY, M. S. Application and evaluation of environmentally compliant spray-coated ormosil films as corrosion resistant treatments for aluminum 2024-T3. *Progress in Organic Coatings*, v. 41, n. 4, p. 261-265, May 2001.

- PATEL, N. G.; CAVICCHIA, J. P.; ZHANG, G.; NEWBY, B. M. Z. Rapid cell sheet detachment using spin-coated pNIPAAm films retained on surfaces by an aminopropyltriethoxysilane network. *Acta Biomaterialia*, v. 8, n. 7, p. 2559-2567, July 2012.
- PEPE, A.; APARICIO, M.; DURAN, A.; CERE, S. Cerium hybrid silica coatings on stainless steel AISI 304 substrate. *Journal of Sol-Gel Science and Technology*, v. 39, n. 2, p. 131-138, June 2006.
- PEREIRA, S.S.A.A.; PEGAS, M.M.; FERNANDEZ, T.L.; MAGALHÃES, M.; SCHONTAG, T.G.; DO LAGO, D.C.B.; SENNA, L.F.; D'ELIA, E. Inhibitory Action of Aqueous Garlic Peel Extract on the Corrosion of Carbon Steel in HCl Solution. *Corrosion Science*, v. 65, n. 12, p. 360-366, Dec. 2012.
- PHANASGAONKAR, 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 & Coatings Technology*, v. 203, p. 2260-2271, May 2009.
- QURAIISHI, M. A.; SARDAR, R. Corrosion inhibition of mild steel in acid solutions by some aromatic oxadiazoles. *Materials chemistry and physics*, v. 78, n. 2, p. 425-431, Feb. 2003.
- RAHAMAN, M. N. *Ceramic Processing and Sintering*. New York: Marcel Dekker, 1995.
- RAMESH, S.; RAJESWARI, S. Corrosion inhibition of mild steel in neutral aqueous solution by new triazole derivatives. *Electrochimica*, v. 49, n. 5, p. 811-820, Feb. 2004.
- RAMEZANI, M.; VAEZI, M. R.; KAZEMZADEH, A. Preparation of silane-functionalized silica films via two-step dip coating sol-gel and evaluation of their superhydrophobic properties. *Applied Surface Science*, v. 317, p. 147-153, Oct. 2014.
- RAMEZANZADEH, B.; RAEISI, E.; MAHDAVIAN, M. Studying various mixtures of 3-aminopropyltriethoxysilane (APS) and tetraethylorthosilicate (TEOS) silanes on the corrosion resistance of mild steel and adhesion properties of epoxy coating. *International Journal of Adhesion and Adhesives*, v. 63, p. 166-176, Dec. 2015.
- RAMEZANZADEH, B.; VAKILI, H.; AMINI, R. The effects of addition of poly (vinyl) alcohol (PVA) as a green corrosion inhibitor to the phosphate conversion coating on the anticorrosion and adhesion properties of the epoxy coating on the steel substrate. *Applied Surface Science*, v. 327, p. 174-181, Feb. 2015.
- REGO, V. H. C. A.; LEONI, G. B.; BRASIL, S. L. D. Multivariable Analysis of Electrodeposited Silane/Zinc Coating—Improvement of Cathodic Protection of Steel. *Journal of Materials Engineering and Performance*, v. 29, n. 9, p. 6212-6222, Sept. 2020.
- SANTANA, I.; PEPE, A.; SCHREINER, W.; PELLICE, S.; CERÉ, S. Hybrid sol-gel coatings containing clay nanoparticles for corrosion protection of mild steel. *Electrochimica Acta*, v. 203, p. 396-403, June 2016.
- SERÉ, P. R.; DEYÁ, C.; EGLI, W. A.; ELSNER, C. I.; DI SARLI, A. R. Protection of galvanized steel with silanes: Its comparison with chromium (VI). *Journal of materials engineering and performance*, v. 23, n. 1, p. 342-348, Oct. 2014.

SILVERSTEIN, R. M.; WEBSTER, F. X.; DAVID, J. K. *Identificação espectrométrica de compostos orgânicos*. 7. ed. Rio de Janeiro: LTC, 2007.

SILVERSTEIN, R. M.; WEBSTER, F. X.; KIEMLE, D. J.; BRYCE, D. L. *Spectrometric identification of organic compounds*. Chichester: John Wiley & sons, 2002.

SHARMA, S. K.; EDDY, N. O. *Green corrosion chemistry and engineering: opportunities and challenges*. John Wiley & Sons, 2011.

SHEFFER, M.; GROYSMAN, A.; MANDLER, D. Electrodeposition of sol-gel films on Al for corrosion protection. *Corrosion Science*, v. 45, n. 12, p. 2893-2904, Dec. 2003.

SHERIF, E. M.; PARK, S. M. 2-Amino-5-ethyl-1, 3, 4-thiadiazole as a corrosion inhibitor for copper in 3.0% NaCl solutions. *Corrosion Science*. v. 48, n. 12, p. 4065-4079, Dec. 2006.

SOLEYMANIBROJENI, M.; SHI, H.; UDOH, I.I.; LIU, F.; HAN, E.H. Microcontainers with 3-amino-1, 2, 4-triazole-5-thiol for Enhancing Anticorrosion Waterborne Coatings for AA2024-T3. *Progress in Organic Coatings*. v. 137, p. 105336, Dec. 2019.

SOLMAZ, R.; KARDAS, G.; YAZICI, B.; ERBIL, M. Adsorption and corrosion inhibitive properties of 2-amino-5-mercapto-1, 3, 4-thiadiazole on mild steel in hydrochloric acid media. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, v. 312, n. 1, p. 7-17, Jan. 2008.

SONG, J.; VAN OOIJ, W. J. Bonding and corrosion protection mechanisms of γ -APS and BTSE silane films on aluminum substrates. *Journal of adhesion science and technology*, v. 17, n. 16, p. 2191-222, Apr. 2003.

SUGAMA, T. Cerium acetate-modified aminopropylsilane triol: a precursor of corrosion-preventing coating for aluminum-finned condensers. *Journal of Coatings Technology and Research*, v. 2, n. 8, p. 649-659, Oct. 2005.

TAHERI, M.; NADERI, R.; SAREMI, M.; MAHDAVIAN, M. Development of an ecofriendly silane sol-gel coating with zinc acetylacetonate corrosion inhibitor for active protection of mild steel in sodium chloride solution. *Journal of Sol-Gel Science and Technology*, v. 1, n. 81, p. 154-166, Sept. 2016.

TAMILSELVI, M.; KAMARAJ, P.; ARTHANAREES, M.; DEVIKALA, S.; JOHN, S. Progress in Zinc Phosphate Conversion Coatings: A Review. *International Journal of Advanced Chemical Science and Applications*, v. 1, n. 3, p. 25-41, Jan. 2015.

TAMILSELVI, M.; KAMARAJ, P.; ARTHANAREESWARI, M.; DEVIKALA, S. Nano zinc phosphate coatings for enhanced corrosion resistance of mild steel. *Applied Surface Science*, v. 327, p. 218-225, Feb. 2015.

TIWARI, S. K.; SAHU, R. K.; PRAMANICK, A. K.; SINGH, R. Development of conversion coating on mild steel prior to sol gel nanostructured Al_2O_3 coating for enhancement of corrosion resistance. *Surface and Coatings Technology*, v. 205, n. 21, p. 4960-4967, Aug. 2011.

TRABANELLI, GIORDANO. *Corrosion inhibitors*. New York: Marcel Dekker, 1987.

TRABELSI, W.; DHOUIBI, L.; TRIKI, E.; FERREIRA, M. G. S.; MONTEMOR, M. F. An electrochemical and analytical assessment on the early corrosion behaviour of galvanised steel pretreated with aminosilanes. *Surface and Coatings Technology*, v. 192, n. 2, p. 284-290, Mar. 2005.

VAN OOIJ, W. J.; CHILD, T. Protecting metals with silane coupling agents. *Chemtech*, v. 28, n. 2, p. 26-35, June 1998.

VAN OOIJ, W. J.; ZHU, D.; STACY, M.; SETH, A.; MUGADA, T.; GANDHI, J.; PUOMI, P. Corrosion protection properties of organofuncional silanes – na overview. *Tsinghua Science and Technology*, v. 10, p. 639-664, Dec. 2005.

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

WANG, F.; CAI, S.; SHEN, S.; YU, N.; ZHANG, F.; LING, R.; LI, Y.; XU, G. Preparation of phytic acid/silane hybrid coating on magnesium alloy and its corrosion resistance in simulated body fluid. *Journal of Materials Engineering and Performance*, v. 26, n. 9, p. 4282-4290, Sept. 2017.

WANG, J.; LIU D.; CAO, S.; PAN, S.; LUO, H.; WANG, T.; DING, H.; MAMBA, B.B.; GUI, J. Inhibition Effect of Monomeric/Polymerized Imidazole Zwitterions as Corrosion Inhibitors for Carbon Steel in Acid Medium. *Journal of Molecular Liquids*, v. 312, n. 8, p. 113436, Aug. 2020.

WANG, L.; LIU, C. S.; YU, H. Y.; AN, C. Q. Structure and corrosion resistance of a composite γ -amino propyl triethoxy silane and γ -glycidoxo propyl trimethoxy silane conversion coating on galvanized steel. *Journal of Iron and Steel Research International*, v.19, n. 11, p. 46-51, Nov. 2012.

WANG, X.; LI, G.; LI, A.; ZHANG, Z. Influence of thermal curing on the fabrication and properties of thin organosilane films coated on low carbon steel substrates. *Journal of materials processing technology*, v.186, n. 1, p. 259-264, May 2007.

WANG, X.; YUAN, M.; Lv, S.; QIN, M.; CHEN, M.; QIU, L.; LU, H. Interfacial nucleation behavior of inkjet-printed 6,13 bis (tri-isopropylsilylethynyl) pentacene on dielectric surfaces. *Journal of Applied Physics*, v.117, n. 2, p. 024902; Dec. 2015.

WOLYNEC, S. *Técnicas Eletroquímicas em Corrosão*. São Paulo: EDUSP, 2003.

YANG, Y. Q.; LIU, L.; HU, J. M.; ZHANG, J. Q.; CAO, C. N. Improved barrier performance of metal alkoxide-modified methyltrimethoxysilane films. *Thin Solid Films*, v. 520. p. 2052-2059, Jan. 2012.

YING, L.; HAITAO, F.; YIFAN, Z.; WUJI, W. Study on the inhibiting behavior of AMT on bronze in 5% citric acid solution. *Journal of materials science*. v. 38, p. 407-411, Feb. 2003.

YU, M.; LIANG, M.; LIU, J.; LI, S.; XUE, B.; ZHAO, H. Effect of chelating agent acetylacetone on corrosion protection properties of silane-zirconium sol-gel coatings. *Applied Surface Science*, v.363, p. 229-239, Feb. 2016.

ZHELUDKEVICH, M. L.; SERRA, R.; MONTEMOR, M. F.; SALVADO, I. M.; FERREIRA, M. G. S. Corrosion protective properties of nanostructured sol-gel hybrid coatings to AA2024-T3. *Surface and Coatings Technology*, v. 200, n. 9, p. 3084-3094, Feb. 2006.

ZHELUDKEVICH, M. L.; YASAKAU, K. A.; POZNYAK, S. K.; FERREIRA, M. G. S. Triazole and thiazole derivatives as corrosion inhibitors for AA2024 aluminium alloy. *Corrosion Science*, v. 47, n. 12, p. 3368-3383, Dec. 2005.

ZHU, D.; VAN OOIJ, W. J. Corrosion protection of AA 2024-T3 by bis-[3-(triethoxysilyl) propyl] tetrasulfide in sodium chloride solution. Part 2: mechanism for corrosion protection. *Corrosion Science*, v. 45, n. 10, p. 2177-2197, Oct. 2003.

ZOUAGHI, S.; SIX, T.; BELLAYER, S.; COFFINIER, Y.; ABDALLAH, M.; CHIHIB, N. E.; JIMENEZ, M. Atmospheric pressure plasma spraying of silane-based coatings targeting whey protein fouling and bacterial adhesion management. *Applied Surface Science*, v. 455, p. 392-402, Oct. 2018.