



UNIVERSIDADE FEDERAL DO CEARÁ
CENTRO DE TECNOLOGIA
DEPARTAMENTO DE ENGENHARIA METALÚRGICA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA E CIÊNCIA DE
MATERIAIS

RAFAELLA DA SILVA GOMES ALVES

ANÁLISE DA FORMAÇÃO DE FILME DE TEOS EM DIFERENTES
CONCENTRAÇÕES NA SUPERFÍCIE DO AÇO CARBONO PARA PREVENÇÃO
DA CORROSÃO

FORTALEZA

2019

RAFAELLA DA SILVA GOMES ALVES

ANÁLISE DA FORMAÇÃO DE FILME DE TEOS EM DIFERENTES
CONCENTRAÇÕES NA SUPERFÍCIE DO AÇO CARBONO PARA PREVENÇÃO DA
CORROSÃO

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia e Ciência de Materiais da Universidade Federal do Ceará, como requisito parcial à obtenção do título de Mestre em Materiais. Área de concentração: Materiais.

FORTALEZA

2019

Dados Internacionais de Catalogação na Publicação
Universidade Federal do Ceará
Biblioteca Universitária

Gerada automaticamente pelo módulo Catalog, mediante os dados fornecidos pelo(a) autor(a)

A1a Alves, Rafaella da Silva Gomes.
Análise da formação de filme de TEOS em diferentes concentrações na superfície do
aço carbono para prevenção da corrosão / Rafaella da Silva Gomes Alves – 2019.
75 f. : il. color.

Dissertação (mestrado) – Universidade Federal do Ceará, Centro de Tecnologia,
Programa de Pós-Graduação em Engenharia e Ciência de Materiais, Fortaleza, 2019.
Orientação: Prof. Dr. Walney S. Araújo .
Coorientação: Prof. Dr. Francisco Audísio Dias Filho .

1. TEOS. 2. Corrosão. 3. Silano. 4. Aço-carbono. I. Título.

CDD620.11

RAFAELLA DA SILVA GOMES ALVES

ANÁLISE DA FORMAÇÃO DE FILME DO TEOS EM DIFERENTES
CONCENTRAÇÕES NA SUPERFÍCIE DO AÇO CARBONO

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia e Ciência de Materiais da Universidade Federal do Ceará, como requisito parcial à apresentação da dissertação para obtenção do título de Mestre em Materiais. Área de concentração: Materiais.

Aprovada em 10 / 07 / 2019

BANCA EXAMINADORA

Prof. Dr. Walney S. Araújo
Universidade Federal do Ceará (UFC)

Prof. Dr. Francisco Audísio Dias Filho
Universidade Federal do Ceará (UFC)

Prof^ª.Dr^ª. Magda Rosângela Santos Vieira
Universidade Federal de Pernambuco (UFPE)

AGRADECIMENTOS

O presente trabalho foi realizado com apoio da Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior - Brasil (CAPES) - Código de Financiamento 001..

A minha querida mãe Maria Sé, que tanto contribuiu com a minha formação, se fazendo presente em todos os momentos e vibrando pelo meu sucesso

Ao Prof. Dr. Walney S. Araújo, pela excelente orientação.

Aos professores participantes da banca examinadora Prof. Dr. Francisco Audísio Dias Filho, Prof^a.Dr^a. Magda Rosângela Santos Vieira pelo tempo, pelas valiosas colaborações e sugestões.

Aos colegas da turma de mestrado, pelas reflexões, críticas e sugestões recebidas.

“...pois é Deus quem efetua em vocês
tanto o querer quanto o realizar, de
acordo com a boa vontade dele...”
Filipenses 2:13

RESUMO

O aço-carbono, apesar de suas propriedades mecânicas favoráveis para utilização industrial, é muito susceptível à corrosão, necessitando de processos que aumentam sua vida útil. Uma das formas mais utilizadas para proteger o metal é isolando-o do meio corrosivo, aplicando-o um revestimento em sua maioria tintas epóxi, e para ter uma maior eficiência é acrescido com compostos que aumenta a aderência na superfície do material. Industrialmente os compostos à base de cromatos ou fosfatos são utilizados com esse propósito. Porém, apesar de apresentar bom desempenho, geram resíduos com alto impacto ambiental, tanto na aplicação como no descarte. Uma alternativa ao uso desses compostos é a aplicação de camadas de filmes à base de zircônio e silano, que além de proporcionarem aderência, também são classificados como ecologicamente corretos. O objetivo desse trabalho foi sintetizar uma solução à base de Tetraetoxsilano (TEOS), e avaliar a resistência à corrosão do aço-carbono, antes e após a aplicação de uma camada de tinta epóxi, adicionada com a solução de silano. Para este estudo foram selecionadas soluções de TEOS/etanol/água que após terem os parâmetros: Concentração, pH e tempo de repouso variados, apresentaram maior estabilidade e após serem adicionadas ao substrato, com posterior aplicação de tinta de acabamento, tiveram maior eficiência na proteção contra a corrosão. A degradação dos revestimentos foi avaliada por meio de técnicas eletroquímicas, tais como, potencial de circuito aberto (OCP) e espectroscopia de impedância eletroquímica (EIE). A caracterização superficial das amostras foi realizada por meio de microscopia óptica (MOP), microscopia eletrônica de varredura (MEV) com Espectroscopia por energia dispersiva (EDS) acoplado e Espectroscopia no infravermelho com transformada de Fourier (FTIR). A concentração de íons Fe^{+2} no eletrólito foi determinada por espectroscopia na região do infravermelho (IV), após a análise de OCP nas peças pintadas e tratadas. A aderência do sistema tinta/silano/metal por Ensaio de aderência por tração. Por meio das análises realizadas verificou-se que a solução de TEOS/etanol/água na proporção 5/53/42% em pH 4, com 48 h de repouso apresentou maior estabilidade e o material (aço carbono 1008) silanizado com esta solução, obteve maior aderência entre a tinta epóxi e o metal, bem como maior eficiência anticorrosiva.

Palavras-chave: TEOS. Corrosão. Silano. Aço-carbono.

ABSTRACT

Carbon steel, despite its favorable mechanical properties for industrial use, is very susceptible to corrosion, requiring processes that increase its service life. One of the most commonly used ways to protect the metal is by isolating it from the corrosive medium, applying a coating on most epoxy paints, and to have greater efficiency is added with compounds that increase the adhesion on the surface of the material. Industrially chromate or phosphate based compounds are used for this purpose. However, despite presenting good performance, they generate waste with high environmental impact, both in application and disposal. An alternative to the use of these compounds is the application of zirconium and silane based film layers, which in addition to providing adhesion, are also classified as environmentally friendly. The objective of this work was to synthesize a Tetraethoxysilane-based solution (TEOS), and to evaluate the corrosion resistance of carbon steel, before and after the application of an epoxy paint layer added with the silane solution. TEOS / ethanol / water solutions were selected for this study. After having the following parameters: Concentration, pH and resting time, they presented greater stability and after being added to the substrate, with subsequent application of finishing paint, had greater protection efficiency. against corrosion. The degradation of the coatings was evaluated by electrochemical techniques such as open circuit potential (OCP) and electrochemical impedance spectroscopy (EIE). The surface characterization of the samples was performed by optical microscopy (MOP), scanning electron microscopy (SEM) with coupled dispersive energy spectroscopy (EDS) and Fourier transform infrared spectroscopy (FTIR). The concentration of Fe^{+2} ions in the electrolyte was determined by infrared (IR) spectroscopy after OCP analysis on painted and treated parts. The adhesion of the paint / silane / metal system by Tensile Grip Test. Through the analyzes performed it was found that the solution of TEOS / ethanol / water in the proportion 5/53/42% at pH 4, with 48 h of rest presented greater stability and the material (carbon steel 1008) silanized with this solution. obtained better adhesion between epoxy paint and metal, as well as greater anticorrosive efficiency.

Keywords: TEOS. Corrosion. Silane.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1	- Imagem micrografica com aumento de 40000x do aço carbono 1008 fosfatizada	21
Figura 2	- Sequência de pré-tratamento de fosfatização mais utilizada	22
Figura 3	- Reação de hidrólise de um silano qualquer	23
Figura 4	- Reação de condensação de um silano qualquer	24
Figura 5	- Reação de condensação de um silano qualquer na superfície de um substrato	26
Figura 6	- Taxas de hidrólise e condensação de um silano típico	26
Figura 7	- Reticulação incompleta de um filme de silano	27
Figura 8	Variação da espessura do filme de BTSE com diferentes concentrações de solução para filmes com cura e sem cura	28
Figura 9	- Silano TEOS	29
Figura 10	- Representação das possíveis reações entre um epoxissilano e revestimentos orgânicos	30
Figura 11	- Representação das possíveis reações de interpenetração de revestimento orgânico.....	30
Figura 12	- Espectro eletromagnético representando os comprimentos de onda correspondente	32
Figura 13	- Diagrama de blocos de um espectrofotômetro radiação	33
Figura 14	- Representação dos diagramas de a) Bode e b) Nyquis	34
Figura 15	- Amostra de aço carbono	36
Figura 16	- Amostras: a) apresentando a quebra d'água e b) não apresentado.....	37
Figura 17	- Amostras com a aplicação das soluções de silano variando a proporção de etanol/TEOS, e com as proporções de água fixa	39
Figura 18	- Soluções B e D gelificadas	40
Figura 19	- Soluções F, G e H gelificadas.	40
Figura 20	- Diagramas e Nyquist em meio de NaCl 0,6M para aço-carbono sem revestimento e revestido com camada de TEOS	41
Figura 21	- Amostras do aço carbono pintada e com risco para análise de monitoramento de OCP	41

Figura 22	- Soluções de concentração conhecida de ferro.	44
Figura 23	- Soluções das amostras diluídas para 1ppm	44
Figura 24	Célula eletroquímica	45
Figura 25	Variação da espessura do filme de TEOS com diferentes soluções para filmes na superfície do substrato	47
Figura 26	- Gráfico do OCP das amostras de aço-carbono 1008 polido, sem a solução de silano o (branco), e com aplicação da solução, A24, 40C24, E48 e a peça fosfatizada	48
Figura 27	- OCP do aço-carbono 1008 polido e pintado, sem a solução de silano, o (branco P), e com aplicação de silano nas amostras A24, C24 e E48	48
Figura 28	- Curva padrão de íons Fe	49
Figura 29	- Concentração de íons Fe em solução de imersão, após 13 dias de ensaio no monitoramento do potencial de circuito aberto, nas peças pintadas, sem e com o pré-tratamento de silano A24, C24 e E48.	50
Figura 30	- Diagrama de Nyquist para o aço silanizado com três camadas de TEOS e em solução de NaCl 0,6	51
Figura 31	- Diagramas de Bode em meio de NaCl 0,6M para aço-carbono sem revestimento e revestido com camada de TEOS, após a aplicação de tinta com 1; 4; 8 e 13 dias	52
Figura 32	- Evolução da resistência à transferência de carga do filme formado nas amostras sem e com o pré-tratamento e fosfatização sem a aplicação de tinta em tempos de imersão de 0,5, 4 e 24 horas	53
Figura 33	- Gráfico da resistividade do filme formado nas amostras com pré-tratamento e fosfatizada com aplicação de tinta em tempos de imersão de até 13 dias.	54
Figura 34	- Evolução da capacitância como tempo do filme formado nas amostras sem e com o pré-tratamento e fosfatização sem a aplicação de tinta em tempos de imersão de 0,5, 4 e 24 horas	55
Figura 35	- Evolução da capacitância como tempo do filme formado nas amostras sem e com pré-tratamento e fosfatizada com aplicação	

	de tinta em tempos de imersão de até 13 dias	56
Figura 36	- Imagens das amostras de aço carbono não silanizadas (branco) e silanizadas com as soluções (A24), (C24) e (E48) de ensaio após 24 horas de imersão em NaCl 0,6mol/L	57
Figura 37	- Imagens das amostras de aço carbono não silanizadas (branco P) e silanizadas todas pintadas e após 13 dias de ensaio de imersão em NaCl 0,6mol/L	58
Figura 38	- Micrografia eletrônica de varredura das amostras de aço-carbono 1008 sem e com aplicação da solução A24, C24 e E48, respectivamente	59
Figura 39	- Imagem de Microscopia eletrônica de varredura da superfície do (a) matriz de aço carbono 1008, aço carbono tratado com as soluções de (b) A24, (c) C24 e (d) E48 todos com aplicação de tinta e o mapa de EDS	61
Figura 40	- Gráficos da análise de EDS da superfície das amostras tratadas com silano sem (a) e com (b) a aplicação da tinta. Em íons ferro e silício, respectivamente	62
Figura 41	- Representação dos picos encontrados no teste de FTIR para solução de silano (a) A24 (b) C24, e (c) E48 e sem a solução de silano pós pintura indicando a sua composição química. FTIR (4000-400 cm ⁻¹).	63
Figura 42	- Gráfico de resistência de aderência por tração das amostras de aço carbono pintado sem e com o pré-tratamento, com as soluções A24, C24 e E48, assim como o aço fosfatizada e pintado	64

LISTA DE TABELAS

Tabela 1	-	Composição química do aço carbono 1008.....	36
Tabela 2	-	Solução com 5% de TEOS desmembrada em 8 soluções com variações na proporção de etanol/água com pH4.....	40
Tabela 3	-	Valores de pH e tempo de repouso das soluções A, C e E.....	41
Tabela 4	-	Bandas de absorção características no espectro do infravermelho..	63

SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO.....	15
2	OBJETIVOS.....	18
2.1	Geral.....	18
2.2	Específicos	18
3	REVISÃO BIBLIOGRÁFICA.....	19
3.1	Aço-carbono.....	19
3.2	Corrosão.....	19
3.3	Procedimentos de prevenção contra a corrosão.....	20
3.4	Silano.....	22
3.5	Tetraetóxisilano (TEOS)	28
3.6	Tinta-Epóxi.....	29
4	TÉCNICAS ELETROQUÍMICAS.....	31
4.1	Potencial de circuito aberto.....	31
4.2	Espectrofotométrico na região da luz visível.	32
4.3	Espectroscopia de Impedância Eletroquímica - EIE.....	33
4.4	Microscopia Eletrônica de varredura (MEV) e Energia Dispersiva (EDS)	35
4.5	Microscopia óptica.....	35
4.6	Espectroscopia na região do Infravermelho por Transformada de Fourier (FTIR)	35
5	MATERIAIS E MÉTODOS.....	36
5.1	Materiais.....	36
5.2	Preparação da superfície da amostra.....	36
5.3	Seleção da solução de trabalho.....	37
5.3.1	Etapa 1 – Preparação da solução TEOS e Aplicação no substrato metálico.....	37
5.3.2	<i>Etapa 2 - composição etanol/água.....</i>	<i>40</i>
5.3.3	<i>Etapa 3 - pH e tempo de repouso.....</i>	<i>41</i>
5.4	Estudo Detalhado das soluções selecionadas.....	42
5.4.1	<i>Espessura da camada formada.....</i>	<i>42</i>

5.4.2	<i>Potencial de circuito aberto</i>	42
5.4.3	<i>Espectrofotométrico na região da luz visível</i>	43
5.4.4	<i>Espectroscopia de Impedância Eletroquímica - EIE</i>	44
5.4.5	<i>Microscopia Eletrônica de varredura (MEV) e Energia Dispersiva (EDS)</i>	45
5.4.6	<i>Microscopia óptica</i>	45
5.4.7	<i>Espectroscopia na região do Infravermelho por Transformada de Fourier (FTIR)</i>	46
5.4.8	<i>Aderência por tração</i>	46
6	RESULTADOS	47
6.1	Espessura da camada formada	47
6.2	Monitoramento do potencial de circuito aberto	47
6.3	Espectrofotométrico na região da luz visível	49
6.4	Espectroscopia de Impedância Eletroquímica - EIE	50
6.5	Caracterização Morfológica	57
6.5	Microscopia Eletrônica de varredura (MEV) e Energia Dispersiva (EDS)	57
6.5.1	<i>Imagens ópticas dos corpos-de-prova após os ensaios eletroquímicos</i>	57
6.5.2	<i>Microscopia eletrônica de varredura (MEV), com EDS acoplada</i>	60
6.6	Espectroscopia no Infravermelho por Transformada de Fourier	64
6.7	Aderência por tração	66
7	CONCLUSÓES	67
	REFERÊNCIAS	68

1 INTRODUÇÃO

O aço carbono ASTM 1008 é o material metálico mais comumente utilizado para fabricar uma ampla gama de equipamentos e estruturas metálicas devido ao seu baixo custo e boa resistência mecânica (SILVA e PANONI, 2010). Por outro lado, este metal é suscetível a corrosão, sendo assim, muito vulnerável ao ataque de meios agressivos, tais como: soluções ácidas, presença de sais dissolvidos (cloretos, sulfetos, entre outros), sólidos em suspensão, micro-organismos e matéria orgânica. (HAREK Y. e LARABI L, 2004).

Devido às inúmeras aplicações do aço carbono na indústria, torna-se necessário isolar a superfície do material do meio corrosivo, visando controlar e prevenir a ocorrência do processo de corrosão (ALCANTARA, 2017).

Uma das técnicas mais utilizadas para isolar o aço carbono do meio corrosivo é a pintura. Quanto maior for a aderência da tinta com a superfície do metal, maior será a eficiência da conservação desse material. Porém, a presença de óxidos diminui a aderência dos revestimentos orgânicos e, conseqüentemente, a durabilidade dessa camada de pintura. Para evitar estes problemas, o substrato geralmente é submetido a processos de pré-tratamento de natureza mecânica e/ou química (ANNIES, 2010).

O pré-tratamento químico comumente utilizado nas indústrias é o revestimento de conversão à base de fosfato de zinco, sendo considerado um método útil para aumentar a resistência à corrosão do aço, promovendo maior adesão da tinta e/ou verniz na superfície do substrato (DOERRE, 2018). No entanto, os revestimentos de fosfato são porosos e contêm algumas microfissuras que não oferecem resistência à corrosão promissora para o substrato aço. Em vista disso, mergulhar amostras fosfatizadas em um banho químico contendo cromo hexavalente tem sido um método comum e eficiente para obter uma superfície com menor porosidade e maior resistência à corrosão. No entanto, devido à natureza tóxica e carcinogênica dos revestimentos de conversão à base de cromato, o uso desses revestimentos tem sido extremamente restrito nas últimas décadas (JAZBINSEK, 2014).

Muitas questões são discutidas atualmente sobre estes processos, principalmente em termos do cumprimento de normas ambientais, assim como a natureza carcinogênica, e a dificuldade de encontrar lugar adequado para o descarte

dos resíduos destes compostos, o que vem inviabilizando a aplicação desses revestimentos, e incentivando o desenvolvimento de alternativas ecologicamente corretas (DOERRE, 2018). Nesse sentido, os filmes de silano estão sendo estudados como alternativa de pré-tratamento, por aumentarem a compatibilidade das superfícies de metal com os sistemas de pintura subsequentes, proporcionando menor custo, facilidade de aplicação por não produzirem resíduos tóxicos (SAADI, 2017).

Misturas de silanos, também conhecidos como agentes de acoplamento, são largamente usados por unir interfaces inorgânico-orgânicas, formando fortes ligações. Dessa forma, os silanos são empregados atualmente como promotores de aderência em revestimentos orgânicos (tintas, vernizes e adesivos), quando aplicados em metais ou vidros (RAHIMI, 2011). Porém, muitos estudos estão sendo feitos para se investigar a ação de proteção dessas misturas sem a aplicação de pintura.

Saadi (2017) relata que diversas formas de corrosão podem ser prevenidas utilizando os filmes à base de silanos, incluindo corrosão generalizada, galvânica, por tensão fraturante e por pite. Outras formas de corrosão, tais como a corrosão por frestas, permeação de hidrogênio, de H₂S e corrosão microbológica também podem ser reduzidas pela utilização do filme de silano.

Conforme Sultan (2018), a mistura de GPTMS e MTMS aplicados em painéis de liga de aço inoxidável 304 (SS), proporciona eficiente proteção contra a corrosão. Em seu estudo, detalha a ação de cada silano neste processo, onde o GPTMS desempenhou um papel crucial na formação de uma estrutura de revestimento com a mistura híbrido durável de composto orgânico/inorgânico. E o MTMS, com seus grupos funcionais metil hidrofóbicos, serviu como principal aditivo de melhoria da mistura na preservação do material.

De acordo com Ramezanzadeh (2015), a mistura de TEOS/APS na proporção 70/30, resultou na formação de películas mais compactas na superfície do aço em comparação ao filme composto apenas pelo APS e TEOS separadamente.

Alibakhshi (2018) investigou misturas de silanos TEOS/TMOMS, encontrando maior resistência à corrosão para a mistura de 50% de silanos (TEOS/TMOMS: 50/50) hidrolisados por 24h. O melhoramento do desempenho protetor do revestimento híbrido foi associado à melhor reação de condensação, a formação de rede mais densa Si-O-Si e à menor hidrofobicidade do revestimento.

Como foram apresentados, muitos trabalhos relatam o uso de organossilanos com características não funcionais, adicionados a outro componente, para seu aprimoramento, visando sua aplicação na proteção contra a corrosão de substratos metálicos (FIGUEIRA, 2015).

O presente estudo propõe o aperfeiçoamento do silano TEOS a partir da variação de TEOS/etanol/água, pH da solução e tempo de repouso, para a aplicação como pré-tratamento para sistema de pintura melhorando a ação anticorrosiva em aço carbono. O desempenho da camada de silano na proteção contra a corrosão é dependente de vários fatores. Por este motivo, diversas técnicas foram empregadas para caracterizar e avaliar a eficiência do filme de silano.

Neste trabalho foram utilizadas as medidas de potencial de circuito aberto (OCP), a espectroscopia de impedância eletroquímica (EIS) para caracterizar o comportamento eletroquímico do sistema metal/silano. Microscopia óptica (MOP), microscopia eletrônica de varredura (MEV) com Espectroscopia por energia dispersiva (EDS) acoplado e Espectroscopia no infravermelho com transformada de Fourier (FTIR). A concentração de íons Fe^{+2} no eletrólito foi determinada por espectroscopia na região do infravermelho (IV) após a análise de OCP nas peças pintadas e tratadas. A aderência do sistema tinta/silano/metal por Ensaio de aderência por tração.

2 OBJETIVOS

2.1. Geral

Analisar a resistência à corrosão do aço carbono 1008 com o sistema silano e silano/tinta epóxi em meio de 0,6 mol/L de NaCl.

2.2. Específicos

- Estudar o comportamento frente à corrosão do aço carbono 1008 recoberto com a solução de TEOS em diferentes proporções de água e etanol, na faixa de pH 4-6, e tempo de repouso de 24h e 48h em meio salino;
- Investigar a distribuição dos elementos químicos na superfície do substrato pré-tratado, antes e após aplicação da tinta, por meio da espectroscopia de energia dispersiva;
- Monitorar a degradação do filme formado na superfície do material por meio da técnica de impedância eletroquímica em 0,6 mol/L de NaCl;
- Analisar a capacidade de adesão da tinta no substrato após aplicação da solução de silano.

3 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

3.1 Aço-carbono

Os aços carbono são ligas metálicas de ferro e carbono, possuindo uma quantidade entre 0,05 e 2,0%, em peso, de carbono, contudo, na prática, a quantidade de carbono nunca supera o valor de 1,5%, sendo que nos equipamentos de processos a quantidade máxima de carbono é de 0,35%. Além de ferro e carbono, esses aços podem conter pequenas quantidades de: manganês, enxofre, fósforo, alumínio e silício. De acordo com a norma NBR 6215 pode possuir elementos de liga em teores residuais máximos de Cr =0,20%, Ni =0,25%, Al 0,10%, B = 0,0030%, Cu =0,35% (TORRES, 2011).

De todos os materiais o aço carbono é o material metálico de maior uso, sendo empregado na maioria dos equipamentos de processo, ficando a utilização de qualquer outro material restrita aos casos que não é possível o emprego do aço carbono. Essa ampla aplicação deve-se a fácil obtenção e excelente relação de custo e propriedade mecânica. Para mostrar a predominância do aço carbono, basta dizer que a produção desse material corresponde a 90% da soma da produção de todos os outros materiais metálicos. Em uma refinaria de petróleo típica, a percentagem em peso do aço carbono, no total de todos os equipamentos de processo é aproximadamente 95% (TORRES, 2011).

3.2 Corrosão

Num aspecto difundido e aceito universalmente pode-se definir corrosão como sendo o resultado destrutivo da reação química ou eletroquímica entre um metal ou liga metálica com o meio que o cerca. A corrosão é o retorno do metal ao seu estado combinado em compostos químicos que são semelhantes ou idênticos aos minerais dos quais os metais foram extraídos. Assim, a corrosão tem sido denominada de metalurgia extrativa em reverso (IPT,1993).

Dessa forma, a corrosão em alguns casos é um processo natural indesejável. Por este motivo, o estudo da corrosão dos materiais e o da sua proteção tem importância fundamental para minimizar seus efeitos prejudiciais. Assim, a proteção das superfícies metálicas pela aplicação de revestimentos orgânicos ou inorgânicos tem sido prosperamente usada para minimizar o processo de corrosão por vários anos.

3.3 Procedimentos de prevenção contra a corrosão

A escolha do método mais eficaz nem sempre é simples e fácil. Esta escolha é em parte regida pelas condições ambientais reais e em parte por considerações econômicas. Geralmente na prevenção da corrosão usa-se um ou mais dos seguintes métodos: (ANNIES, 2010)

1. Utilização de metais com elementos que enriquecem a superfície com um componente resistente à corrosão; (ALVES, 2016)
2. Adição de inibidores aquosos, que adsorvem fortemente a superfície do metal e evita a reação com o agente oxidante; (PAKIET, 2019)
3. Deposição de revestimento protetor. (NAZEER, 2018)

Para utilizá-los devem-se ser analisado não só o custo inicial de aplicação, mas também a substituição de peças corroídas, pois essas técnicas ou métodos de proteção anticorrosiva de materiais metálicos estão baseados na modificação de alguns ou todos os componentes do sistema metal/meio. (VASQUES, 2016).

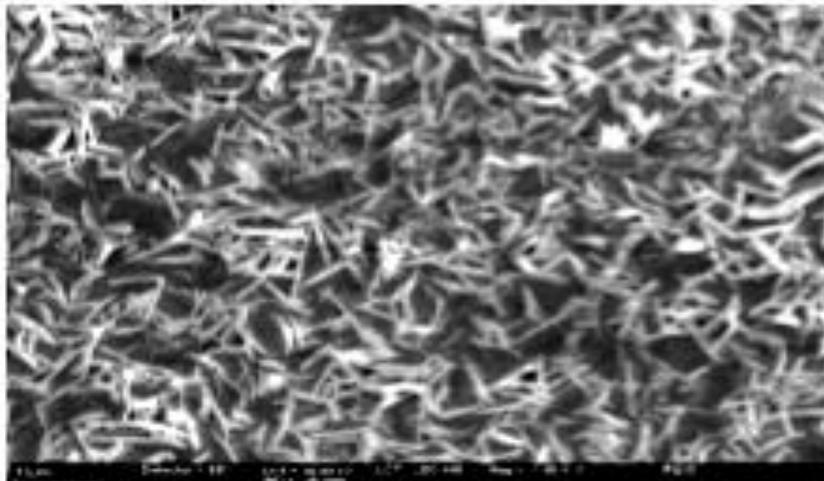
Dos métodos citados anteriormente o último é conhecido como proteção de barreira, consiste em isolar o metal do meio corrosivo, com os revestimentos de conversão, revestimentos metálicos e revestimento orgânico (tinta), visando controlar e prevenir a ocorrência do processo de corrosão (**ALCANTARA 2017**).

Para aumentar a resistência à corrosão do aço, promovendo maior adesão da tinta e/ou verniz na superfície do substrato o pré-tratamento químico comumente utilizado nas indústrias é à base de fosfato de zinco. (DOERRE 2014).

O processo de fosfatização consiste na formação de uma camada de conversão cristalina sobre o substrato metálico, por meio de reações eletroquímicas e químicas entre íons dissolvidos em soluções aquosas de ácidos minerais sendo os mais utilizados, os ácidos nítricos e o fosfórico. O processo é baseado na superfície do metal, em contato com a solução, gerando íons Fe^{+2} que reagem com íons PO_4^{-3} , formando uma camada insolúvel de fosfato (MARCOLIN, 2017).

Oliveira (2013) relata que dependendo do processo de fosfatização, metais como níquel, zinco e manganês, podem ser dissolvidos na solução fosfatizante, de forma isolada ou junta (fosfatização tri-catiônica). Também conforme demonstrado na Figura 1 ressaltou em seu estudo a morfologia cristalina do filme de fosfato de zinco de forma de agulhas de 7 a 10 μm de largura.

Figura 1-Imagem micrografica com aumento de 40000x do aço carbono 1008 fosfatizada



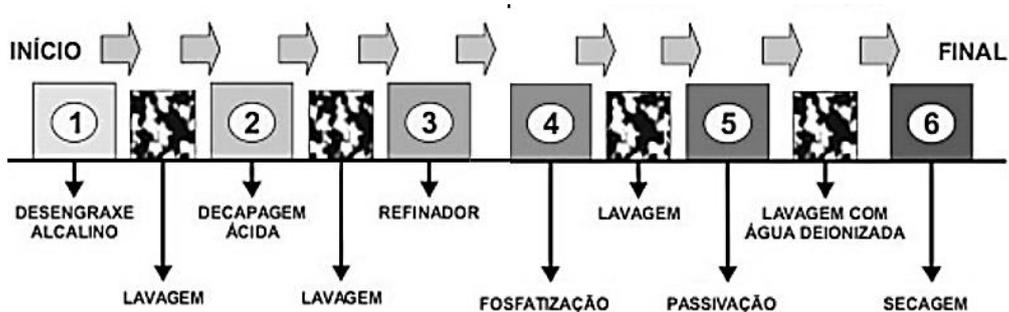
Fonte: adaptado de OLIVEIRA, 2013

A fosfatização serve para dois propósitos primários em corpos metálicos. Primeiro, eles aumentam a proteção contra corrosão quando comparados a uma superfície metálica não tratada e promovem a adesão entre a tinta e o metal, criando uma ligação mais eficiente do que no caso da tinta aplicada diretamente ao metal DOERRE (2018).

De acordo com Jazbinsek (2014), o processo todo se inicia com a limpeza adequada da superfície metálica, de forma que não existam impurezas que possam interferir e diminuir a eficiência do pré-tratamento. A aplicação desse processo segue seis etapas, demonstrada esquematicamente na Figura 2, estas etapas são intercaladas com enxágues com água destilada, porém após a etapa de passivação, é lavada com dois ou três enxágues de água deionizada onde sua condutividade não deve exceder 25 S/cm, caso contrário o banho de enxágue deverá ser descartado.

Pois nesta etapa há o uso de cromo hexavalente, prejudicial à saúde humana, além de contaminar leitos e rios por ser solúvel em água. Apesar, do uso de cromo não seja recomendado mundialmente, ainda hoje é utilizado no processo de selagem da porosidade (passivação) da camada de fosfato, em banhos contendo cromo hexavalente, que é reconhecido por ser carcinogênico, estando associado a várias doenças. JAZBINSEK (2014).

Figura 2- Sequência de pré-tratamento de fosfatização mais utilizada



Fonte: HEPP, 2010

Como alternativa para substituí este pré-tratamento, investe-se em pesquisas de novos pré-tratamentos que apresentem qualidade igual ou superior à fosfatização e que não ocasione impacto nocivo ao meio ambiente além de promoverem a aderência entre o polímero orgânico (tinta) e a superfície inorgânica, garantindo resistência à corrosão, como por exemplo, os pré-tratamentos nanocerâmicos e silanos, sendo este último denominado como silanização YANJUN XIE (2010).

3.4 Silano

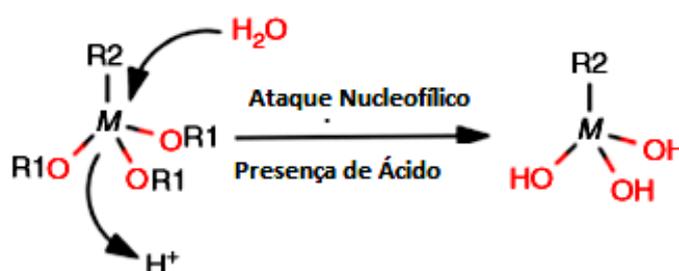
Silano são moléculas com elemento central o silício com quatro ligantes. Quando um dos seus ligantes for orgânico é chamado de organosilano. Estes são divididos de acordo com a quantidade de silício em seu monômero, sendo os monossilanos, que possuem um elemento de silício e os bissilanos que possuem dois elementos de silício (ASTAKHOVA,2019).

Os organosilano são descritos como compostos de estrutura química do tipo $X_3Si(CH_2)_nR$, onde R representa um grupo organofuncional capaz de reagir com uma película orgânica e X é um grupo alcóxi hidrolisável tal como um etóxi ou metóxi. Para utilização destes compostos é necessário estes passarem por processo de sol-gel, baseada em duas etapas fortemente dependentes dos parâmetros que norteiam a caracterização do material obtido, sendo elas a hidrólise seguida pela etapa de condensação do precursor alcóxido de silício (NAZEER, 2018).

A etapa de hidrólise de um alcóxido de silício (Figura 3) geralmente ocorre pelo ataque nucleofílico do átomo de oxigênio contido na água ao átomo de silício,

ou seja, requer o contato molecular da água com o silano, ocorrendo à substituição do(s) grupo(s) OR por OH. No entanto, grande parte dos silanos possui limitada solubilidade em água, por motivo do impedimento estérico que seus ligantes causam, sendo necessário utilizar grandes quantidades de solventes apropriados, de modo a possibilitar a reação. (MACHADO, 2017).

Figura 3- Reação de hidrólise de um silano qualquer



Fonte: FIGUEIRA, 2015.

Pode-se observar que ocorre a liberação de um álcool na solução de acordo com o grupo hidrolisável do silano. No caso do grupo hidrolisável ser um grupo metóxi, ocorre à liberação de metanol na solução. Entretanto, se o grupo hidrolisável for um grupo etóxi como e o caso do tetra-etóxi-silano (TEOS), ocorre à liberação de etanol (MACHADO, 2017).

Os silanos que possuem grupos organo- não-funcional alquil, aril, metóxi-, etóxi- e/ou acetóxi ligados ao silício, permitem a formação dos grupos silanois que são os responsáveis pela ancoragem da molécula do silano ao substrato.

A reação de hidrólise poderá ser completa, se todos os grupos OR forem substituídos por grupos OH, ou incompleta, se houver a substituição parcial dos grupos OR, a depender da quantidade de água e do catalisador utilizado. Na hidrólise completa do alcóxido de silício, forma-se o produto $\text{Si}(\text{OR})_{4-n}(\text{OH})_n$, com $n=4$, ou seja $\text{Si}(\text{OH})_4$, chamado de ácido silícico. Para a reação de hidrólise incompleta, os produtos formados são $\text{Si}(\text{OR})_{4-n}(\text{OH})_n$, com $n=1,2,3$ (FIGUEIRA, 2015).

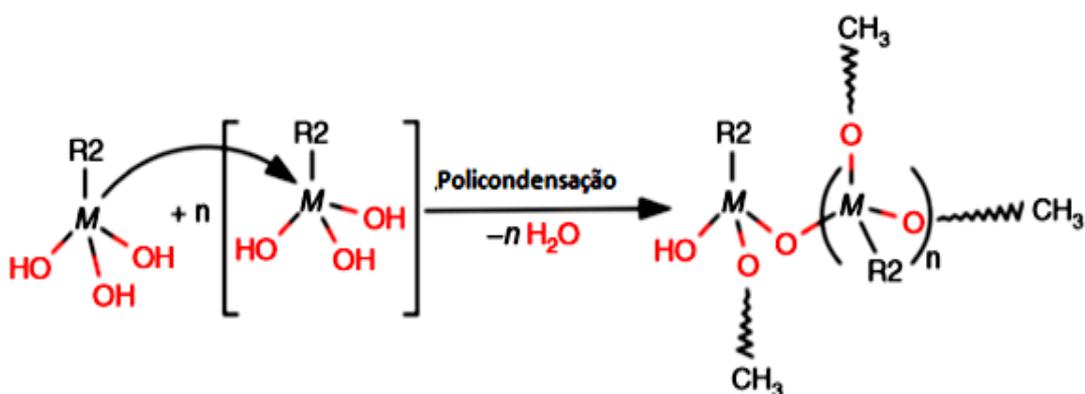
De acordo com Zhu (2005), a velocidade de hidrólise dos grupos alcóxi (X) está geralmente associada ao seu efeito estérico: $\text{CH}_3\text{O} > \text{C}_2\text{H}_5\text{O} > t\text{-C}_4\text{H}_9\text{O}$. Ou seja, quanto menor o tamanho do grupo alcóxi maior será a sua taxa de hidrólise. Um metoxisilano, por exemplo, hidrolisa de 6 a 10 vezes mais rápido que um etoxisilano.

Conforme Sumida (2017), a reação de hidrólise pode ocorrer até que todos os grupos Si-OH tenham sido hidrolisados. Da mesma forma, a reação de condensação também ocorre até que todos os grupos Si-OH tenham sido convertidos em um retículo de ligações Si-O-Si. Porém, a cinética dessas reações é dependente da composição do sistema.

Entretanto, se a hidrólise não é completa, filmes de boa qualidade ainda podem ser formados, pois os grupos não hidrolisados (Si-O-C-) que restaram podem se hidrolisar lentamente quando o metal tratado é exposto à atmosfera ou quando está em contato com alguma solução. Além disso, esses grupos não hidrolisados também podem reagir com algum grupo presente na camada polimérica aplicada posteriormente, porém a presença desses grupos reduz a velocidade de reticulação do filme e diminui a sua energia superficial FIGUEIRA (2015).

A etapa reacional correspondente é a condensação, esta implica na polimerização e eventual precipitação e formação de diferentes produtos, podendo haver a liberação de uma molécula de água, reação de oxidação, ou de um álcool, reação de oxidação. A Figura 4 mostra a reação de condensação típica para um silano, FIGUEIRA (2015)

Figura 4- Reação típica de condensação para um silano



Fonte: FIGUEIRA, 2015

Quando é aplicada solução de silano na superfície de um metal, em poucos segundos, as moléculas de silano adsorvem-se espontaneamente sobre a superfície por meio das ligações de hidrogênio formadas entre os grupos silanol (Si-

OH) e as hidroxilas presentes no metal (Me-OH). Assim, após a cura, ambas as ligações covalentes Me-O-Si e Si-O-Si são formadas na interface, sendo estas as ligações responsáveis pela excelente adesão do filme ao substrato metálico, bem como pela reticulação do filme polimérico formado (NAZEER, 2018).

Esses grupos silanois, não são estáveis em soluções concentradas de silanos, pois reagem entre si formando moléculas maiores, levando à formação de um filme estável. Portanto, devem ser utilizadas concentrações baixas de silano, menores que 10%, que dependerá do tipo de silano utilizado (SUMIDA 2017).

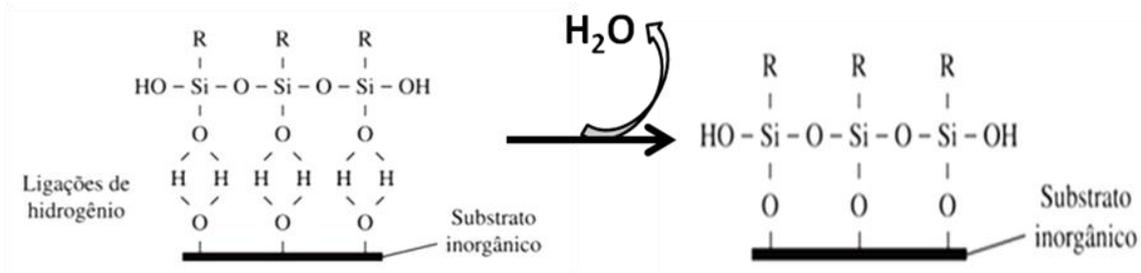
O tempo de hidrólise para silanos à base de água pode ser até 1 hora e 18 horas até 48 horas para silanos à base de álcool. Qualquer turbidez que venha a se formar na solução indica a presença de produtos de condensação e a solução deve ser descartada, desse modo, o filme não fornece boa proteção ao substrato devido à falta de uma estrutura reticulada com boa aderência ao substrato. Porém, a hidrólise não precisa ser completa para ser suficiente (IOANA-ALINA, 2016).

Os exemplos mais comuns de alcóxidos de silício utilizados como precursores no processo sol-gel são aqueles com grupos metóxi ($\cdot\text{OCH}_3$) e etóxi ($\cdot\text{OCH}_2\text{CH}_3$) em sua estrutura molecular, sendo este último referente ao Tetraetoxisilano ou TEOS, $\text{Si}(\text{OCH}_2\text{CH}_3)_4$, que é considerado o mais utilizado na tecnologia sol-gel pelo largo emprego direcionado à obtenção de materiais que exigem a presença do átomo de silício (MACHADO, 2017).

Após a aplicação da solução no metal, durante a secagem, que pode ser em temperatura ambiente ou com aplicação de temperatura, ocorrem reações de condensação na superfície do metal previamente preparado (Me-OH), nas quais pontes de hidrogênio são transformadas em ligações metalosiloxano (Me-O-Si) e siloxano (Si-O-Si) com liberação de moléculas de água ou álcool, conforme esquema da Figura 5.

As soluções de pré-tratamento obtidas com precursores silanos formam uma rede siloxano (Si-O-Si) sobre o metal e os grupos silanois remanescentes, que não se ligaram ao substrato metálico, estabelecem ligações entre si, oferecendo proteção contra corrosão pelo mecanismo de barreira. KUNST (2011).

Figura 5- Reação de condensação de um silano qualquer na superfície de um substrato



Fonte: adaptado de KUNST (2011)

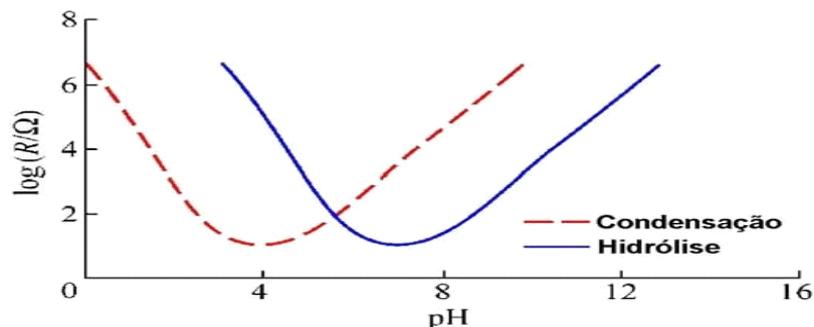
Diversos fatores influenciam e controlam a cinética e equilíbrio das reações de hidrólise e condensação dos silanos em solução, sendo os principais:

- O pH e a temperatura.
- A natureza dos grupos organofuncionais;
- Quantidade de solvente;

Apesar de, tanto a reação de hidrólise quanto a de condensação serem catalisadas em meios ácidos e básicos, os dois processos tem diferentes dependências com o pH. Logo, o pH ótimo da solução deve ser determinado para se obter uma maior taxa de hidrólise favorecendo a produção de silanois, facilitando a reticulação do filme e uma menor taxa condensação, permitindo que a interação silano/metálico ocorra antes da formação de óxido de corrosão ALIBAKHSHI (2018).

A Figura 6 demonstra que as taxas das reações de hidrólise e condensação de um silano. Em meios ácidos a hidrólise é lenta e a condensação é rápida, enquanto no meio alcalino a hidrólise é rápida e a condensação é lenta.

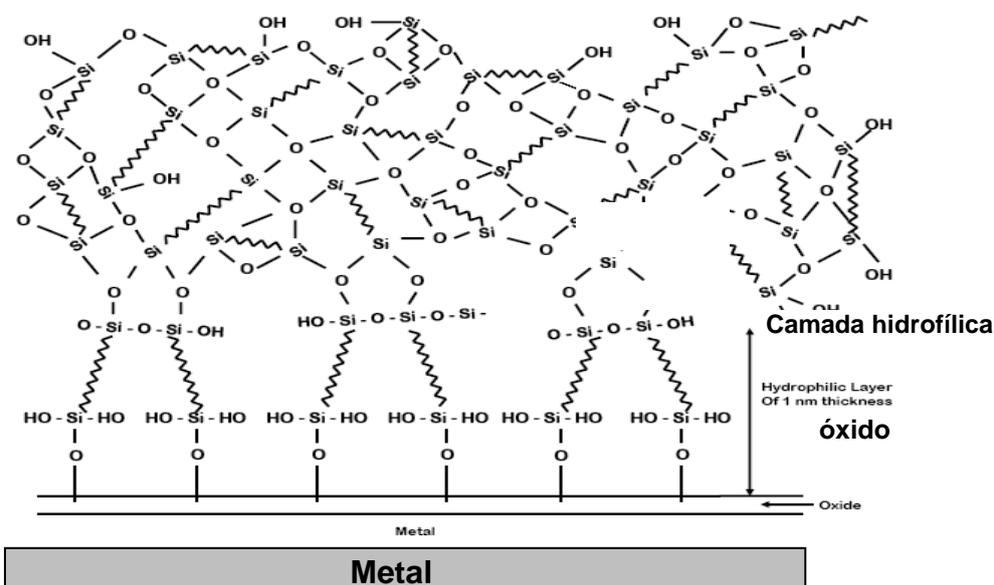
Figura 6- Taxas de hidrólise e condensação de um silano típico



Fonte: adaptado de KUNST (2011)

As propriedades mais importantes dos filmes de silano que proporcionam uma excelente proteção à corrosão devem-se ao grau de hidrofobicidade do filme e a Figura 7 mostra a estrutura de um filme de silano que não foi reticulado completamente, acarretando uma maior espessura do filme formado. Neste caso, o filme não apresenta um caráter hidrofóbico, devido à natureza hidrofílica das ligações presentes na interface do metal. Por esta razão, uma maior quantidade de água pode ser atraída pelos grupos Si-OH presentes na interface e, como resultado tem-se o início da corrosão do metal. Assim, para fornecer boa proteção à corrosão é necessário que a reticulação do filme seja completa, de modo a obter após a etapa de cura um filme hidrofóbico.

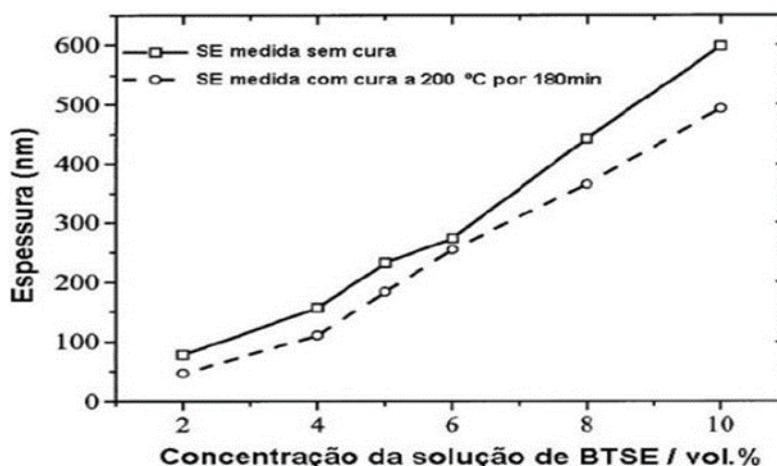
Figura 7 - Reticulação incompleta de um filme de silano.



Fonte: adaptado de van Ooij,(2000).

De acordo com Ioanna-Alina (2016), o aumento na concentração de silano na solução induz a formação de uma camada mais densa, conforme demonstrado na Figura 8. A diferença nas espessuras obtidas, quando o filme é submetido ao processo de cura é devido à reticulação do polímero, ou seja, a reação de condensação dos grupos Si-OH presentes no filme tornando-a menos porosa. A escolha dos parâmetros da solução irá depender do silano utilizado e de suas propriedades intrínsecas.

Figura 8- Variação da espessura do filme de BTSE com diferentes concentrações de solução para filmes com cura e sem cura



Fonte: adaptado de KUNST (2011)

Franquet et al. (2003), relataram que filmes de silano contendo uma rede polimérica densa de ligações Si-O-Si, aumentam a barreira física entre substrato metálico e o meio corrosivo. Seguindo os pesquisadores filmes com *cross-linking* denso agem como uma barreira, retardando a corrosão em aço-carbono e com a temperatura e do tempo de cura variando para cada metal e o silano utilizado.

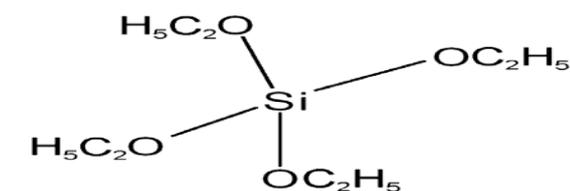
3.5 Tetraetoxissilano (TEOS)

TEOS é um líquido à temperatura ambiente que se hidrolisa a dióxido de silício e etanol na presença de umidade, e sua inflamabilidade e toxicidade são similares às de um álcool (MACHADO, 2017)

A utilização de filmes à base de silício utilizando o tetraetoxissilano (TEOS), obtido através do processo sol-gel, são bem conhecidos devido a praticidade na preparação, sua baixa temperatura de processamento em relação aos outros métodos, ao baixo custo de processamento, e a possibilidade de obtenção de películas homogêneas em grandes áreas de substrato KUNST (2012).

Na Figura 9 esta representada a molécula do silano TEOS, observa-se que este possui somente ligantes hidrolisáveis, porém, apresenta grande dificuldade para hidrolisar devido principalmente ao impedimento estérico dos grupamentos etóxi.

Figura 9- Silano TEOS



Fonte: adaptado de Ramos (2009)

Para hidrolisar o silano TEOS é necessário o uso de alta concentração de álcool na solução, ocasionando assim, um grande obstáculo na introdução desses compostos no meio industrial, pois a legislação de vários países requer uma redução dos compostos orgânicos voláteis (VOCs) nas indústrias, por motivos de segurança. Por esta razão, demandas são crescentes pelo desenvolvimento de soluções de silano baseadas em menor quantidade de álcool possível (GARCIA (2017).

3.6 Tinta Epóxi

A tinta epóxi é constituída por dois componentes, que misturados no momento da aplicação, reagem produzindo o produto final. Os outros componentes, além da resina, mais comuns são à base de poliaminas, poliamidas e isocianato alifático. O excesso desses últimos componentes torna o filme duro e quebradiço. (ANGHINETT, 2012)

As tintas epóxi possuem baixa resistência às intempéries e baixa aderência a compostos inorgânicos. Entretanto os Alcóxi-silanos organo-funcionais podem reagir com polímeros orgânicos com a tinta, ligando-se o grupo triacoxi-silil na estrutura principal do polímero. O silano efetua ligações cruzadas formando as estruturas de siloxano tridimensionais estáveis demonstradas na Figura 10. Esse mecanismo pode ser usado para fazer ligações cruzadas de plásticos, especialmente polietileno, e outras resinas orgânicas como acrílicos e uretanos, dando durabilidade, resistência à água e ao calor para tintas, revestimentos e adesivos (NELSON, 2006).

silano deve envolver ajuste da reatividade química, características de solubilidade, características estruturais e, possivelmente, a estabilidade térmica do organo-silano com os mesmos parâmetros na estrutura do polímero. CHUKHLANOV (2019).

O desempenho da camada de silano na proteção contra a corrosão é dependente de vários fatores. Por este motivo, diversas técnicas são empregadas para caracterizar e avaliar a eficiência do filme de silano. Neste trabalho foram utilizadas as medidas de potencial de circuito aberto, a espectroscopia de impedância eletroquímica para caracterizar o comportamento eletroquímico do sistema metal/silano. As imagens ópticas para analisar o aspecto visual da formação de óxido na superfície do metal. A espectroscopia no infravermelho por reflexão/absorção foi utilizada para identificar as estruturas químicas presentes bem como monitorar o processo de reticulação quando os filmes. A caracterização da morfologia do filme de silano foram feitas por microscopia eletrônica de varredura (MEV) e as análises semi quantitativa por EDS para quantificar o teor de Si presente no filme.

4 TÉCNICAS ELETROQUÍMICAS

4.1 Potencial de circuito aberto

O potencial de corrosão (E_{corr}) corresponde ao potencial que um determinado metal assume naturalmente quando está imerso em um meio corrosivo (solução de baixa resistividade elétrica). O valor do E_{corr} depende da natureza dos processos anódicos e catódicos envolvidos e das atividades das espécies envolvidas. Logo, o valor de E_{corr} depende das reações interfaciais na superfície do metal. Todas estas condições modificam-se ao longo do tempo e em função da formação ou dissolução das camadas adsorvidas na superfície do metal (WOLYNEC, 2003).

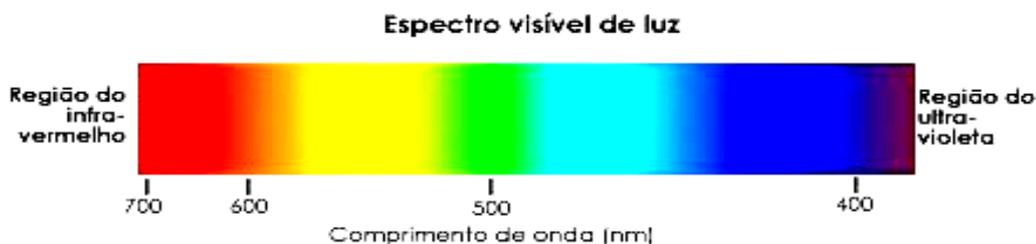
No trabalho de Ramezanzadeh, (2015), pode ser visto resultados do OCP que amostras revestidas com silano TEOS isoladamente, tiveram valores OCP maiores (mais positivos) do que o aço polido. Isto confirma que os revestimentos de silano podem formar uma camada de barreira na superfície de aço que restringe as espécies de corrosão.

4.2 Espectrofotométrico na região da luz visível.

Os métodos espectroscópicos baseiam-se na absorção e/ou emissão de radiação eletromagnética. A espectrofotometria baseia-se na absorção da radiação nos comprimentos de onda entre o ultravioleta e o infravermelho.

O espectro do visível está contido essencialmente na zona entre 400 e 800 nm. Um espectrofotômetro é um aparelho que faz passar um feixe de luz monocromática através de uma solução, e mede a quantidade de luz que foi absorvida por essa solução. Usando um prisma o aparelho separa a luz em feixes com diferentes comprimentos de onda, e pode-se fazer passar através da amostra um feixe de luz monocromática. (ROCHA, 2004).

Figura 12 -- Espectro eletromagnético representando os comprimentos de onda correspondente a cada



Fonte adaptado de Jones 2006.

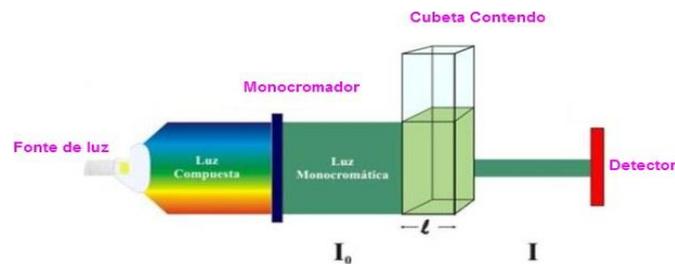
A determinação de ferro pode ser feita por espectrofotometria, que é um subconjunto da Espectroscopia Molecular, ou ainda mais detalhado, a espectrometria de absorção molecular no Ultravioleta/Visível (UV/Visível), sendo, portanto, um importante método analítico e instrumental de grande aplicação. Neste método está envolvido um ligante ou complexante para o ferro (de seletividade para um de seus números de oxidação) formando um complexo de coloração com alta capacidade de absorver a radiação incidida (alta absorvidade molar SKOOG 2002).

A quantidade de íons é detectada a parte da lei de Lambert-Beer, que estabelece: A absorvância é diretamente proporcional a concentração da solução e amostra. Porém, nem todas as reações seguem a lei de Lambert-Beer, sendo esta válida para condições restritas, em que:

- A luz utilizada é aproximadamente monocromática;
- As soluções a serem analisadas estejam diluídas (baixas concentrações);

- Não devem estar presentes na mesma solução mais de uma substância absorvente de luz;

Figura 13- Diagrama de blocos de um espectrofotômetro radiação



Fonte: Daniel, 1999

Limite de linearidade representa o limite de concentração para a qual a lei de Lambert-Beer é válida. Para concentrações superiores ao limite de linearidade observado no desvio da lei de Lambert-Beer, deixa de existir a proporcionalidade linear entre concentração e absorvância (ROCHA 2004)

4.3 Espectroscopia de Impedância Eletroquímica - EIE

A espectroscopia de impedância eletroquímica é uma técnica baseada na aplicação de uma pequena perturbação de potencial ou corrente sobre um ponto estacionário da curva de polarização e correlação com a resposta em corrente ou potencial, respectivamente. A impedância é um número complexo cuja variação com a frequência pode ser representada por Diagramas de Nyquist ou Bode (RIBEIRO 2016).

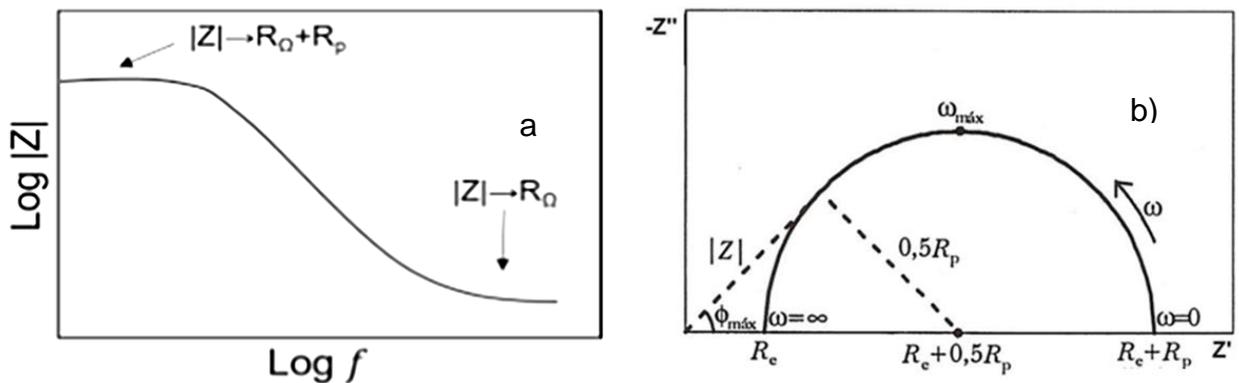
A variação das medidas de impedância eletroquímica de um metal revestido pode nos dar informações sobre a cinética de envelhecimento do revestimento. Da análise dos dados de impedância podemos obter valores de resistência (R) e capacitância (C), os quais são utilizados como parâmetros para avaliação do processo de deterioração do filme

No diagrama de Bode os valores da magnitude da impedância, sob a forma de $\log |Z|$ e do ângulo de fase (θ) são plotados em relação à frequência ($\log f$). A curva de $\log |Z|$ versus $\log f$ apresenta duas regiões sem inclinação e, portanto,

independentes da frequência. Duas linhas horizontais são observadas, uma na zona de baixas frequências e outra na zona de altas frequências. Tais linhas possibilitam a leitura de R_p (resistência a polarização (RYL 2016)).

A curva do gráfico apresenta um ponto máximo que permite a obtenção do valor da capacitância da dupla camada. Esta representação é aconselhável quando uma grande dispersão nos valores medidos impossibilita a obtenção de um diagrama de Nyquist satisfatório. O gráfico $Z = Z' + jZ''$, parte real e parte imaginária, respectivamente, medido a diferentes frequências é chamado de diagrama de "Nyquist", diagrama de impedância ou espectro de impedância. A outra representação é chamada de "Bode", que apresenta o logaritmo do módulo da impedância ($\log|Z|$) e o deslocamento de fase como função do logaritmo da frequência (RIBEIRO 2016).

Figura 14- Representação dos diagramas de a) Bode e b) Nyquist



Fonte: Adaptado de Vasques, 2016.

Com os diagramas de impedância apresentados na forma de Nyquist ou Bode, os parâmetros relacionados com o filme são obtidos na região de altas frequências. A capacitância é obtida pela relação $C = (\omega R)^{-1}$, sendo $\omega = 2\pi f$, onde f é a frequência correspondente ao ponto de máximo do arco em alta frequência. O comportamento mais frequentemente observado para R e C ao longo do tempo, implica em diminuição de R e aumento de C , em consequência da penetração de eletrólito através do revestimento. (MARGARIT, 1987).

4.4 Microscopia Eletrônica de varredura (MEV) e Energia Dispersiva (EDS)

A análise por EDS é uma ferramenta essencial na caracterização de materiais metálicos e semicondutores, permitindo a identificação da composição química em pontos específicos da imagem analisada (MACHADO, 2013). Para tal, é necessária que a amostra tenha baixa rugosidade, evitando erros de quantificação do espectro obtido. A imagem formada mostrará a influência da rugosidade superficial na quantidade de raios-X característico que chegará ao detector (LIMA, 2013).

Isto ocorre porque quando o feixe eletrônico incide na superfície do material, promove a excitação dos átomos, fazendo com que os elétrons mudem de níveis energéticos. Quando os elétrons voltam ao seu nível energético inicial, liberam a energia adquirida emitindo comprimento de onda no espectro de raios-X. O detector, na câmara a vácuo do MEV, faz a medição da energia dos fótons de raios-X emitidos pelo decaimento dos elétrons que foram excitados a níveis quânticos superiores pelo feixe de elétrons do MEV. Como os elétrons de um átomo apresentam energias distintas, o feixe eletrônico determina a composição química no ponto analisado (LIMA, 2013).

4.5 Microscopia óptica

A microscopia óptica permite a análise de grandes áreas em curto espaço de tempo, sua utilização é simples, rápida, com ampliações tipicamente de 10 a 1500x.

4.6 Espectroscopia na região do Infravermelho por Transformada de Fourier (FTIR)

Estudos como o de Ji (2007), utilizaram esta técnica para demonstrar as bandas de vibrações das moléculas, e assim evidenciando a presença de silanois ou hidroxilas na superfície tratada com solução de silano. A espectroscopia vibracional na região do infravermelho permite o estudo dos modos de vibração dos arranjos poliatômicos (grupos orgânicos, íons complexos, sólidos moleculares ou iônicos), fornecendo informações sobre a estrutura e a força de ligação que une os átomos. A exploração das propriedades de simetria das moléculas é feita utilizando-se a teoria de grupo que é um método de análise dos modos de vibração.

5 MATERIAIS E MÉTODOS

5.1 Materiais

Foram utilizados como corpo de prova amostras de aço carbono 1008 de composição, conforme a Tabela 2:

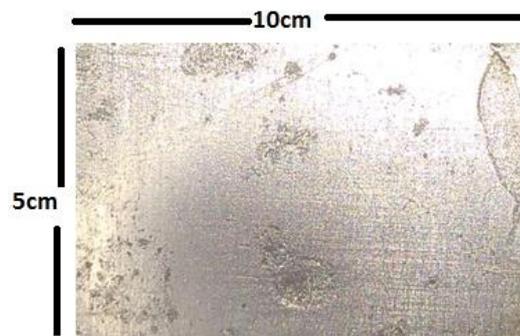
Tabela 1- Composição química do aço carbono 1008

ELEMENTO	C	Mn	P	S	Fe
% (m/m)	0,08	0,330	0,048	0,021	99,52

Fonte: Próprio autor, 2019.

Os corpos de prova de aço ABNT 1008 foram cortados em retângulos com dimensões aproximadas de 5 cm x 10 cm x 0,5 mm para os ensaios eletroquímicos. Amostras com dimensões de 1cm x 1cm x 0,5 mm foram empregadas nas análises de MEV e EDS.

Figura 15- amostra de aço carbono



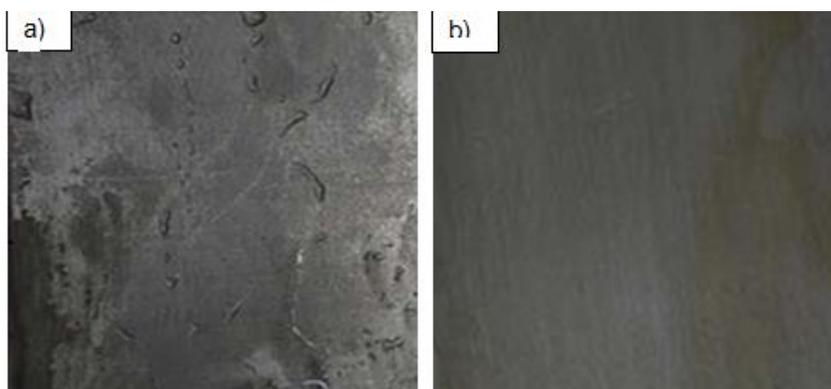
Fonte: Próprio autor, 2019.

5.2 Preparação da superfície da amostra

Filmes de óxidos formados devido à oxidação espontânea da superfície metálica em contato com a atmosfera são geralmente pouco aderentes. Esses filmes de óxidos impedem a aplicação dos revestimentos protetores e devem ser removidos por meio do preparo da superfície, pois a eficiência dos filmes protetores depende também do tratamento da superfície (GLASS, 2011).

Estudos mostram a importância do tratamento alcalino, pois este tratamento proporciona o aumento da concentração de hidroxilas (Me-OH) presentes na superfície metálica, o que torna a superfície mais ativa. Logo, a limpeza alcalina parece ser o melhor tratamento da superfície metálica. Este tratamento deve ser feito após a etapa de lixamento e desengraxe com solventes (álcool, acetona e outros) e antes da aplicação do silano (ALINEJAD, 2016).

Figura 16- Amostras: a) apresentando a quebra d'água e b) não apresentado



Fonte: Próprio autor, 2019.

Para isto os corpos-de-prova foram desengraxados em solução aquosa de NaOH 0,1mol/L (tratamento alcalino) à temperatura ambiente após o tratamento alcalino as amostras foram lavadas novamente com água deionizada, verificando a caracterização da quebra d'água (YANJUN XIE, 2010).

5.3 Seleção da solução de trabalho

5.3.1 Etapa 1 – Preparação da solução TEOS e Aplicação no substrato metálico

- **Preparação da solução de TEOS**

Para analisar a melhor solução de TEOS, foram inicialmente produzidas soluções do silano com 2% de água deionizada, com proporção de TEOS/etanol de 97/1, 96/2, 95/3, 94/4, 93/5, 88/10, 83/15, 78/20 e 73/25%. Misturou-se etanol e água e o pH da solução foi regulado para 4 utilizando H₃CCOOH (ácido acético concentrado), tendo o controle da solução total não passar de 30 mL. Em seguida, o TEOS foi adicionado e as soluções foram agitadas durante 3 horas para

proporcionar a condição de hidrólise. No intuito de selecionar a solução que proporcione maior proteção a superfície do metal, foram aplicadas no metal, após 24 horas de repouso.

- **Aplicação da solução no substrato metálico**

Os corpos de prova do aço carbono foram previamente lixados com lixas de SiC, #400 e #600, e posteriormente lavados com água e secos com ar quente

Para a aplicação da solução de silano no substrato metálico, foram seguidos os procedimentos descritos abaixo:

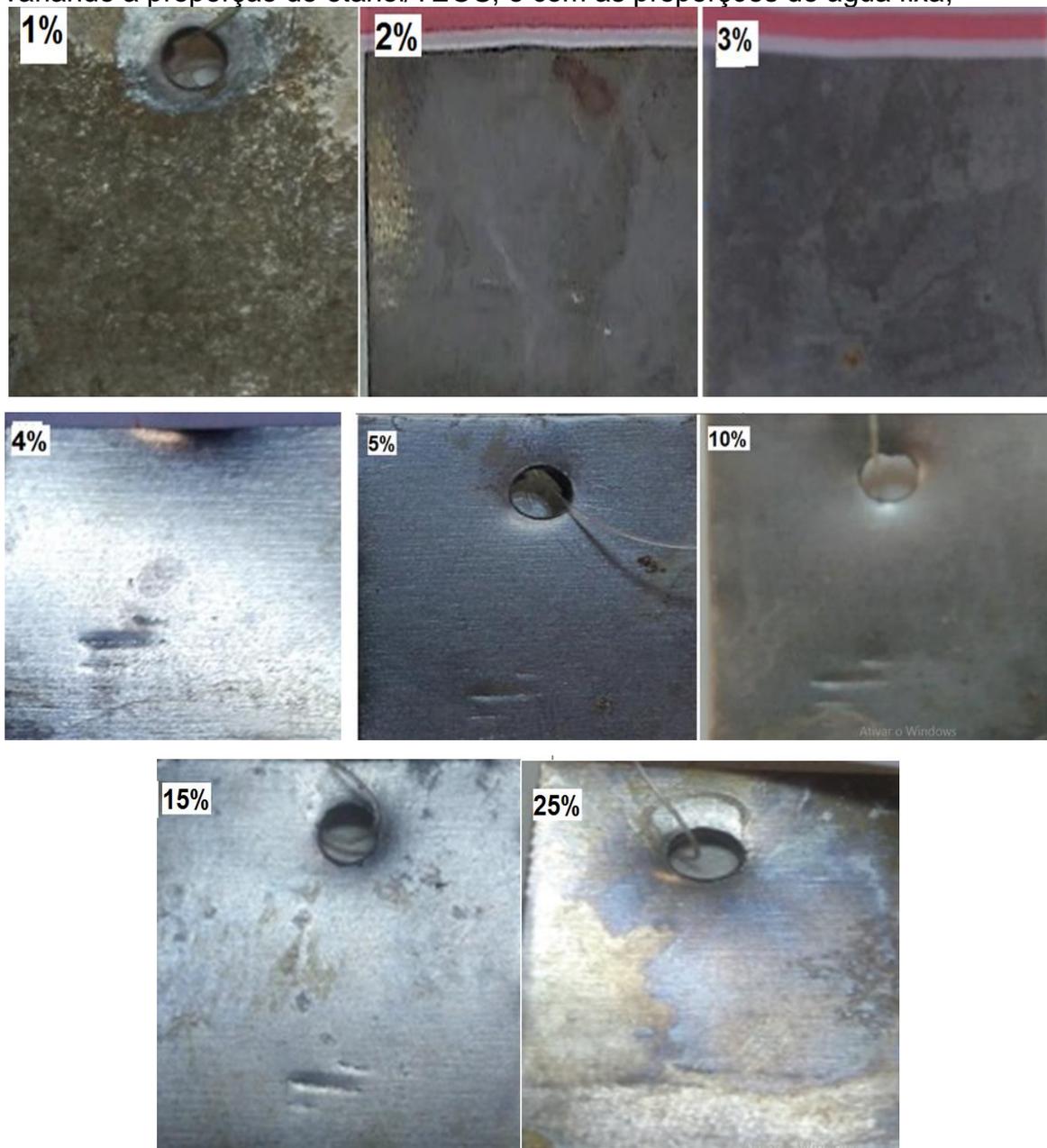
- O substrato metálico foi imerso na solução de desengraxe alcalino durante 5 minutos a uma temperatura de $20\pm 5^{\circ}\text{C}$ para remoção de oleosidade;
- Enxague do substrato em água deionizada para simular as condições de aplicação industrial;
- Imersão do substrato em solução ácida para remoção dos produtos de corrosão que possam ter sido formados na superfície do metal, por um tempo de imersão de 2 min, sob temperatura ambiente ($20\pm 5^{\circ}\text{C}$);
- Enxague em água deionizada;
- Ativação da superfície do metal com banho alcalino;
- Enxague em água deionizada;
- Aplicação da solução de TEOS, com spray;
- Enxague em água deionizada;
- Secagem com ar quente;
- Cura em estufa a 100°C por 10min.

O filme formado na superfície do metal é transparente possibilitando analisar a preservação do substrato visualmente.

Após a aplicação do TEOS, algumas amostras foram revestidas com tinta comercial epóxi, foram aplicadas demão única de tintas utilizando um pincel tendo $100\ \mu\text{m}$ de espessura, foram deixadas secando por 1 semana. As tintas foram preparadas de acordo com as normas do fabricante, com a adição de um catalisador, sendo sua cura a temperatura ambiente (MUDRY, 2011).

Na Figura 17 pode ser observado que a solução com proporção de 5% de TEOS resultou menor degradação do substrato, atribuindo melhor aspecto visual na amostra. Isto podendo ser visualizado, pois o filme formado é transparente.

Figura 17 - Amostras após 24 horas da aplicação das soluções de silano variando a proporção de etanol/TEOS, e com as proporções de água fixa,



Fonte: Próprio autor, 2019 .

5.3.2 Etapa 2 - composição etanol/água

No intuito de obter uma solução com menor quantidade possível de etanol a solução selecionada na etapa 1 foi desmembrada em 8 soluções com a proporção de água/etanol variadas sendo demonstrado na tabela 3, posteriormente foram aplicadas no aço. Esta análise possibilitou obter soluções que se apresenta maior estabilidade, a um tempo de repouso 24 e 48 horas todas com pH 4.

Tabela 2. Composições estudadas na preparação dos precursores silanois dos filmes para a aplicação no substrato metálico (pH = 4, 5 e 6 e 24h e 48h de repouso)

SOLUÇÃO 5% TEOS	A(%)	B(%)	C(%)	D(%)	E(%)	F(%)	G(%)	H(%)
ETANOL	93,3	83,3	73,3	63,3	53,3	43,3	33,3	23,3
ÁGUA	1,7	11,7	21,7	31,7	41,7	51,7	61,7	71,7

Fonte: Próprio autor, 2019.

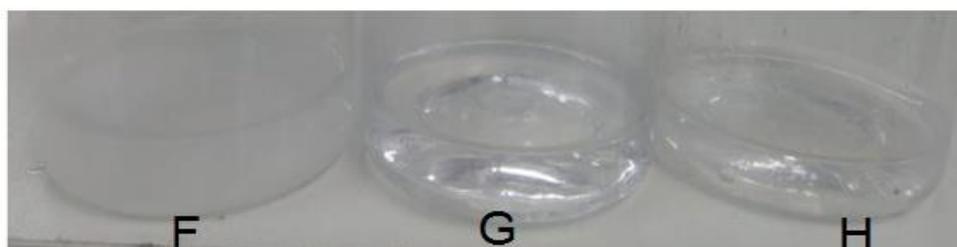
Para as soluções B e D (Figura 17), também representadas na tabela 3, o processo de gelificação ocorreu após 24 horas, impossibilitando a aplicação no tempo de 48h de repouso para ambas as soluções. Para as soluções F, G e H (Figura 18), representadas na tabela 3, não foi possível a aplicação no substrato, pois as soluções gelificaram rapidamente. Então para o estudo foram utilizadas as soluções que apresentaram maior estabilidade, sendo estas as soluções A, C e E.

Figura 18 – Soluções B e D gelificadas após 24 horas



Fonte: Próprio autor, 2019.

Figura 19 - Soluções F, G e H gelificadas.



Fonte: Próprio autor, 2019.

5.3.3 Etapa 3 - pH e tempo de repouso

Nesta etapa buscou-se avaliar a influencia do fator pH nas soluções selecionadas na etapa 2. Então as soluções pré-selecionadas tiveram seus valores de pH ajustados na faixa de 4-6 e com 24 e 48 horas de repouso cada. Na tabela 4 encontram-se as soluções que prosseguiram no estudo.

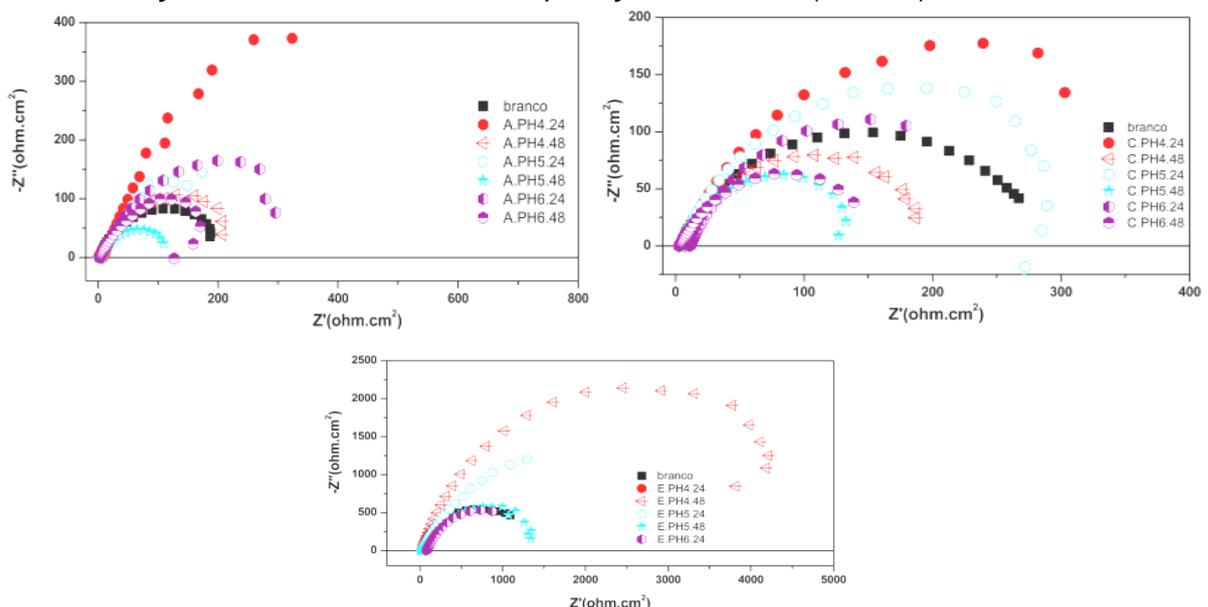
Tabela 3– Valores de pH e tempo de repouso das soluções A, C e E.

SOLUÇÃO	A			C			E		
TEMPO (h)	24	48		24	48		24	48	
pH	4	5	6	4	5	6	4	5	6

Fonte: Próprio autor, 2019.

Para selecionar as soluções a serem utilizadas nas etapas seguintes do trabalho, amostras do aço AISI 1008 foram silanizadas com 3 camadas de silano (TEOS), representadas na tabela 4. Todas as amostras silanizadas foram avaliadas via ensaios de EIE e estas comparadas com a amostra do aço polido (Figura 20)..

Figura 20- Diagrama de Nyquist para o aço silanizado com três camadas de TEOS e em solução de NaCl 0,6 M e sem aplicação de silano (branco)



Fonte: Próprio autor, 2019

As soluções que apresentaram o arco capacitivo com maior diâmetro foram consideradas as mais relevantes, pois o diâmetro do arco indica a melhor resistência do filme depositado.

Em relação à proporção de etanol/água, as soluções que apresentaram melhor desempenho foram as soluções A com 93/2% (A24), a solução C com 73/22%(C24) e a solução E com 53/42%(E48), todas com pH 4 e tempo de repouso para soluções A e C de 24 horas, e de 48 horas para solução E.

5.4 Estudo detalhado das soluções selecionadas

As soluções que apresentaram melhor resultado nas etapas 1, 2 e 3 prosseguiram no estudo e foram realizados os ensaios de:

- Espessura de camada formada;
- Potencial de circuito aberto;
- Microscopia Óptica;
- Espectrofotometria
- Espectroscopia de impedância eletroquímica;
- MEV e EDS;
- Espectroscopia de infravermelho com transformadas de Fourier;
- Aderência por tração.

5.4.1 Espessura da camada formada

Para as soluções que apresentaram melhor desempenho nas análises de Nyquist nos diagramas da Figura 19, foram medidas a espessura da camada formada na superfície do metal no intuito de verificar a influência que os parâmetros variados (concentração etanol/água, pH e tempo de repouso) possam ter na sua formação. A espessura do revestimento foi medida com o aparelho medidor de espessura de revestimento PosiTector®6000. Foram feitas 4 medidas em cada amostra e a média foi considerada como espessura final.

5.4.2 Potencial de circuito aberto

As medidas de OCP, das amostras antes de pintadas, foram realizadas até a estabilização do potencial por 30 minutos e após 4 e 24 horas de imersão.

Na Figura 20 esta demonstrado o risco de 15 cm nas superfícies das

amostras pintadas de forma que o substrato metálico se apresentasse visível e pudesse entrar em contato direto com o eletrólito na realização do ensaio de imersão. O ensaio de OCP foi realizado diariamente no período de 13 dias. Foram colhidas alíquotas do eletrólito para análise de concentração de íons ferro no ensaio de espectrofotometria.

Figura 21- Amostras do aço carbono pintada e com risco para análise de monitoramento de OCP



Fonte: Próprio autor, 2019.

5.4.3 Espectrofotométrico na região da luz visível.

Após os ensaios de imersão, foram retiradas alíquotas de 5 mL das soluções residuais. A partir desta técnica foi realizada a determinação de teor de íons Fe total em solução, usando o espectrômetro da Varian, modelo SPECTRAA 55, disponível no Laboratório de Química Analítica e Química ambiental (LAQAM), da UECE.

A solução padrão de Ferro de 100ppm foi produzida, foram utilizados 7 balões de 100 mL para realizar este ensaio (Figura 21). Adicionou-se em cada balão o volume necessário para se preparar soluções de 1, 0,5; 0,25; 0,12; 0,062; 0,031 e 0,015ppm de Fe através da solução padrão de 100 ppm. Adicionou-se a solução de acetato de sódio para se atingir pH 4. Depois se adicionou 5 mL de cloridrato de hidroxilamina e 4 mL da solução de orto-fenantrolina, diluiu-se essas soluções e aguardou 20 minutos para se realizar as medidas. SAYWELL1937

Na Figura 22 estão representadas as soluções padrão de ferro diluídas. Verificamos que as soluções ficam de cor vermelho-alaranjado, isto ocorre por que o

Ferro (II) reage com a ortofentrolina para formar um complexo $[\text{Fe}(\text{o-phen})_3]^{2+}$, cujo comprimento de onda de máxima absorção é 510 nm. A intensidade da cor em pH 3 é estável por longos períodos. Assim o Fe(III) pode ser reduzido com cloreto de hidroxilamônio (hidroxilamina) para Fe(II), e este determinado com a adição de ortofenantrolina. (SMITH, 1938). Na Figura 23 esta demonstrada às alíquotas do eletrólito utilizado antes de ser diluído para 1ppm.

Figura 22- Soluções de concentração conhecida de ferro



Fonte: Próprio autor, 2019

Figura 23- Soluções das amostras diluídas para 1ppm



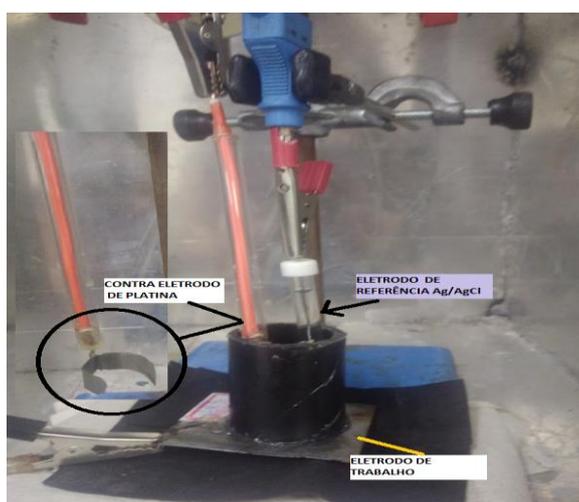
Fonte: Próprio autor, 2019.

5.4.4 Espectroscopia de Impedância Eletroquímica - EIE

As medidas de EIE foram realizadas potenciostaticamente no potencial de corrosão, com uma amplitude de perturbação de ± 20 mV, na faixa de frequência de 100KHz a 10mHz, utilizando-se 10 pontos por década para aquisição dos dados. Para as amostras pintadas o tempo de imersão máximo foi de 13 dias e para as amostras não pintadas foi de 24 horas.

Uma célula eletroquímica convencional de três eletrodos (Figura 24) foi utilizada nas medidas, sendo estes eletrodos: I – Eletrodo de referência: Ag (s) / AgCl (s) / Cl⁻ (aq) (KCl saturado); II – Contra eletrodo: placa de platina; e III – Eletrodo de trabalho: substratos metálicos de aço carbono silanizados e pintados, assim como substratos metálicos de aço carbono sem revestimento. O eletrólito utilizado foi a solução 0,6 mol/L de NaCl na temperatura ambiente. A área dos eletrodos de trabalho em contato com o eletrólito foi delimitada pela área do tubo de PVC que compôs a célula eletroquímica, sendo ela 6,16 cm².

Figura 24- célula eletroquímica de três eletrodos para as análises eletroquímicas



Fonte: Próprio autor, 2019.

5.4.5 Microscopia eletrônica de varredura (MEV) com EDS acoplado

As análises de microscopia eletrônica de varredura (MEV) foram efetuadas em Microscópio Eletrônico de Varredura Quanta 450 FEG – FEI, resolução nominal de 1nm, equipado com filamento de tungstênio de 20 kV e um analisador de espectroscopia de energia dispersiva (EDS). Amostras diferentes foram analisadas, utilizando-se os aumentos de 1000 e 5000X

5.4.6 Microscopia óptica

Essa técnica foi aplicada para caracterizar a superfície dos substratos metálicos revestidos antes e depois dos ensaios de corrosão. O microscópio óptico a

ser utilizado será o Leica modelo DMI 3000M.

As amostras pintadas com e sem o pré-tratamento da solução de silano, e com risco de 15 cm, após o monitoramento do potencial de circuito de circuito aberto foram feitas as imagens ópticas de áreas que aparentemente não foram atacadas.

5.4.7 Espectroscopia no Infravermelho por Transformada de Fourier

A espectroscopia na região do infravermelho permitiu avaliar as estruturas químicas presentes no revestimento. Para esta caracterização foi utilizado o espectrofotômetro IR racer - (Shimadzu) com resolução de 4 cm^{-1} na região entre $4000 - 400\text{ cm}^{-1}$ com pastilha de KBr. A análise foi feita no Laboratório de Pós-graduação da Química da UFC. Os espectros foram obtidos a partir dos filmes de silano. Para esta caracterização a superfície das peças silanizadas e pintadas foram raspadas e uma pequena quantidade de cada sistema foi retirada para análise.

5.4.8 Aderência por tração

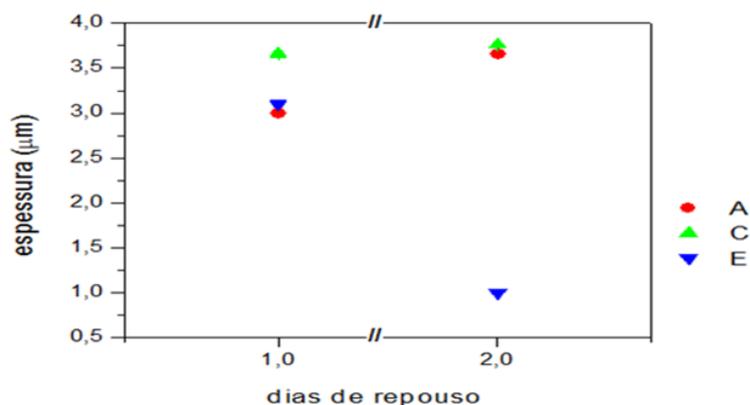
Conforme normas ABNT NBR 15877 A2:

- Selecionou-se uma área plana, rígida e grande o suficiente para acomodar o número especificado de ensaios;
- Lixou-se áreas selecionadas com lixa #400 para aumentar a área de contato com a superfície do dolly;
- Preparou-se o adesivo conforme recomendações do fabricante;
- O adesivo foi aplicado em toda área da face plana dos dollies e os mesmos foram aplicados nas amostras de aço carbono revestidos e silanizadas;
- O excesso do adesivo do entorno da peça de ensaio foi removido;
- O ensaio foi realizado vinte e quatro horas após a aplicação dos pinos;
- Conectou-se cuidadosamente a garra central do dispositivo à peça de ensaio;
- Alinhou-se a peça de ensaio, colocando o indicador de força zero;
- Aumentou-se de forma suave, continua e progressiva a carga para a peça de ensaio;
- Registrou-se a força máxima atingida no momento da ocorrência da ruptura ou a fora máxima aplicada;
- Quantificou-se e qualificou-se a falha ocorrida.

6 RESULTADOS

6.1 Espessura da camada formada

Figura 25- Variação da espessura do filme de TEOS com diferentes soluções para filmes na superfície do substrato



Fonte: Próprio autor, 2019

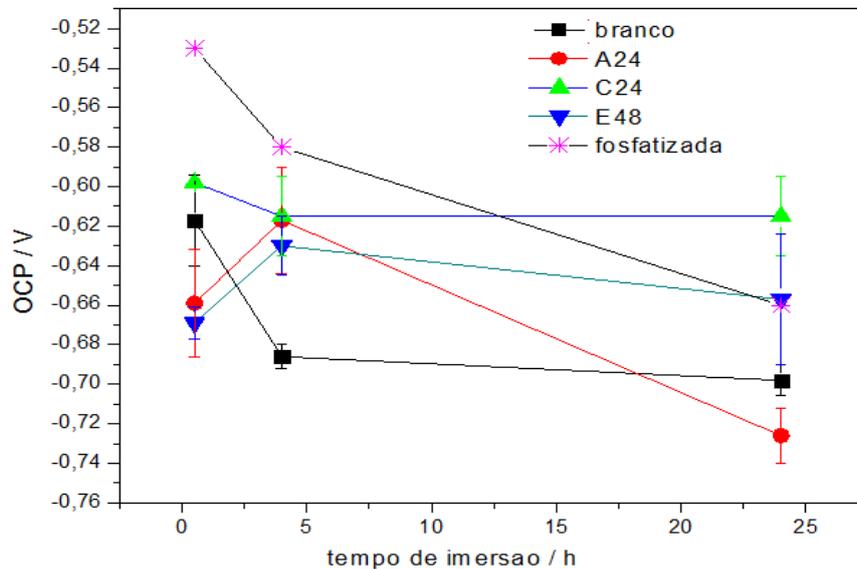
Os resultados de espessura estão apresentados na Figura 25. Foi possível observar que a solução E48 apresentou uma camada mais densa em todo o tempo analisado, podendo atribuir, posteriormente, a um melhor desempenho a menor porosidade, ou seja, melhor reticulação do filme (FRANQUET, 2003).

6.2 Monitoramento do potencial de circuito aberto

Na Figura 26 estão representados os valores de potencial de circuito aberto (OCP) das amostras sem a solução de silano (branco), e revestidas com as soluções de silano (A24), (C24) e (E48), nos tempos de imersão de 0,5; 4 e 24 horas em NaCl 0,6 mol/L.

Para todas as condições analisadas, estão representados os valores onde o potencial de circuito aberto torna-se mais estável nas amostras (branco) e silanizadas com as soluções (C24) e (E48). Isso porque o filme forma uma camada protetora sobre o metal, diminuindo o número de sítios ativos na superfície. Sendo nas peças fosfatizada e a com a solução (A24) a superfície do material tende a ficar mais ativo após 24 horas de imersão.

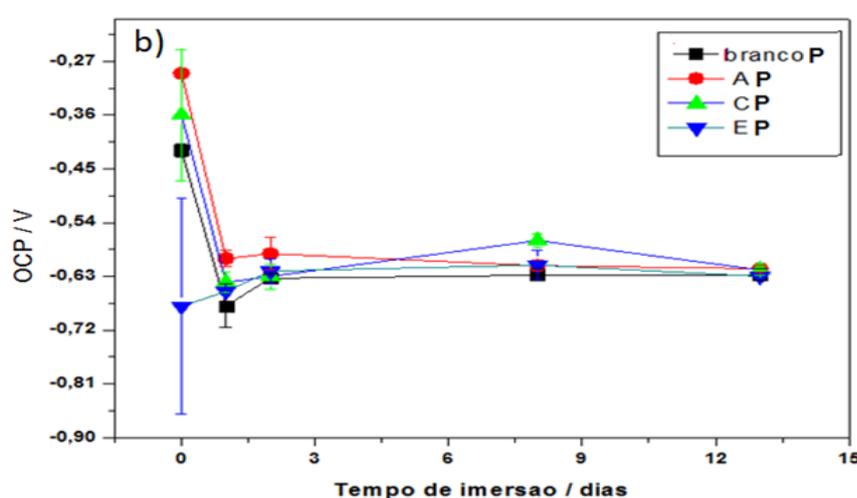
Figura 26- Gráfica das amostras de aço-carbono 1008 polido, sem a solução de silano (branco), e com aplicação da solução, A24, C24, E48 e a peça fosfatizada



Fonte: Próprio autor, 2019

Para as amostras pintadas, os ensaios de OCP foram realizados nos tempos de 1, 2, 4, 8 e 13 dias de imersão (Figura 27).

Figura 27- OCP do aço-carbono 1008 polido e pintado, sem a solução de silano (brancoP), e com aplicação de silano nas amostras AP, CP e EP



Fonte: Próprio autor, 2019.

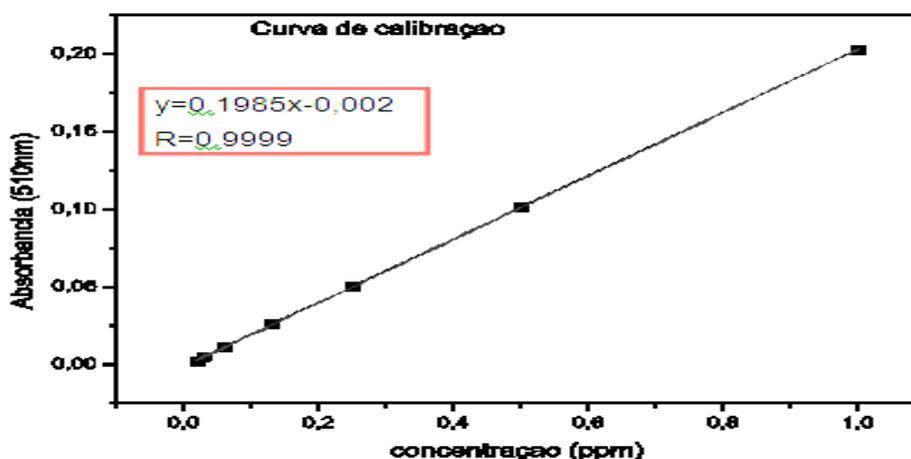
Para as amostras após aplicação de tinta todos os potenciais das amostras silanizadas com as soluções (A24, C24 e E48) representadas pelas

amostras AP, CP e EP, respectivamente, têm comportamento muito semelhante a (branco P), tendendo a diminuir com o tempo, e estabilizando após 4 dias de imersão. No entanto, apenas o valor do potencial de circuito aberto não permite que se conclua sobre a efetiva resistência à corrosão de um metal revestido. Portanto, os resultados obtidos não são definitivos e precisam ser confirmados por outras avaliações eletroquímicas (IPT, 1993).

6.3 Espectrofotométrico na região da luz visível.

A Figura 28 demonstra o gráfico da curva de calibração da solução de concentração de ferro conhecida, esta curva foi construída com 7 pontos para poder ser calculada a inclinação da reta, onde o (x - coeficiente angular) é a concentração de ferro e o (y – é a absorbância).

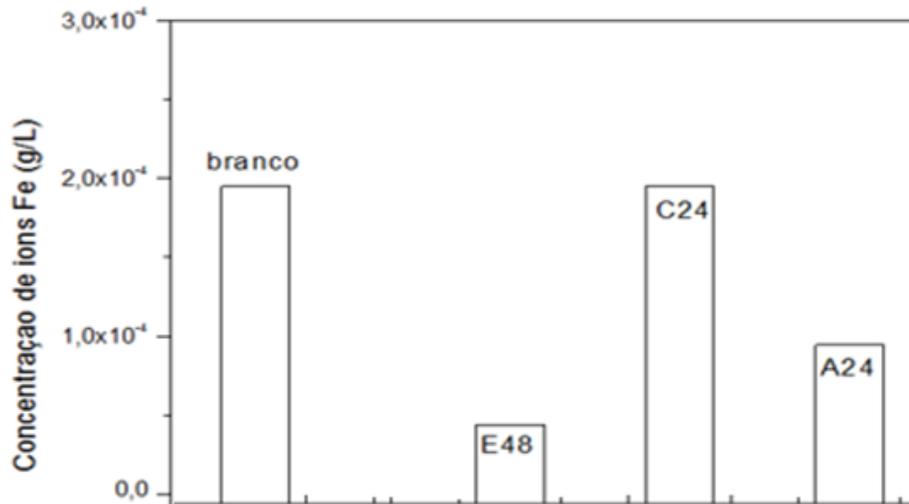
Figura 28– Curva padrão de íons Fe



Fonte: Próprio autor, 2019.

Na Figura 29 está representada a concentração de íons ferro obtida das soluções utilizadas no ensaio de imersão da análise da OCP com o risco nas amostras pintadas, onde se observa que o melhor resultado é da amostras que foi tratada com solução (E48), apresentando menor concentração de íons ferro liberada para a solução e maior conservação do material (Figura 28).

Figura 29– Concentração de íons Fe em solução de imersão, após 13 dias de ensaio no monitoramento do potencial de circuito aberto, nas peças pintadas, sem e com o pré-tratamento de silano A24, C24 e E48.



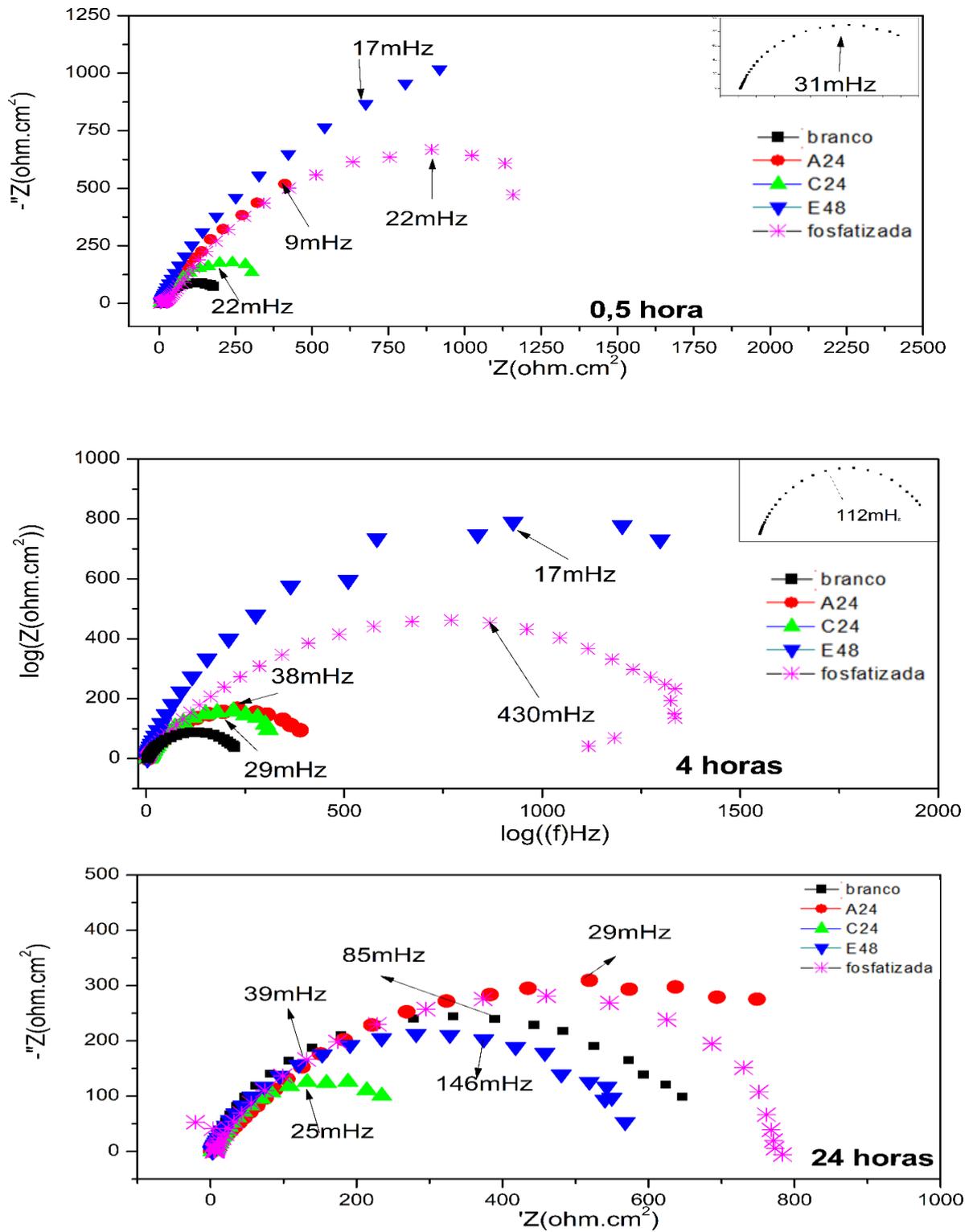
Fonte: Próprio autor, 2019.

6.4 Espectroscopia de Impedância Eletroquímica – EIE

Os diagramas de Nyquist representados na Figura 30 demonstram o comportamento das amostras imersas em meio salino. Os ensaios eletroquímicos são relativos aos tempos de 0,5h, 4h e de 24 horas de imersão.

Observou-se que para menor tempo de imersão, a solução E48 apresentou o melhor resultado, superando até mesmo a amostra fosfatizada. No entanto, com o aumento do tempo de imersão observou-se que a barreira formada pelo silano diminui sua proteção, que pode ser verificada pela diminuição do arco capacitivo.

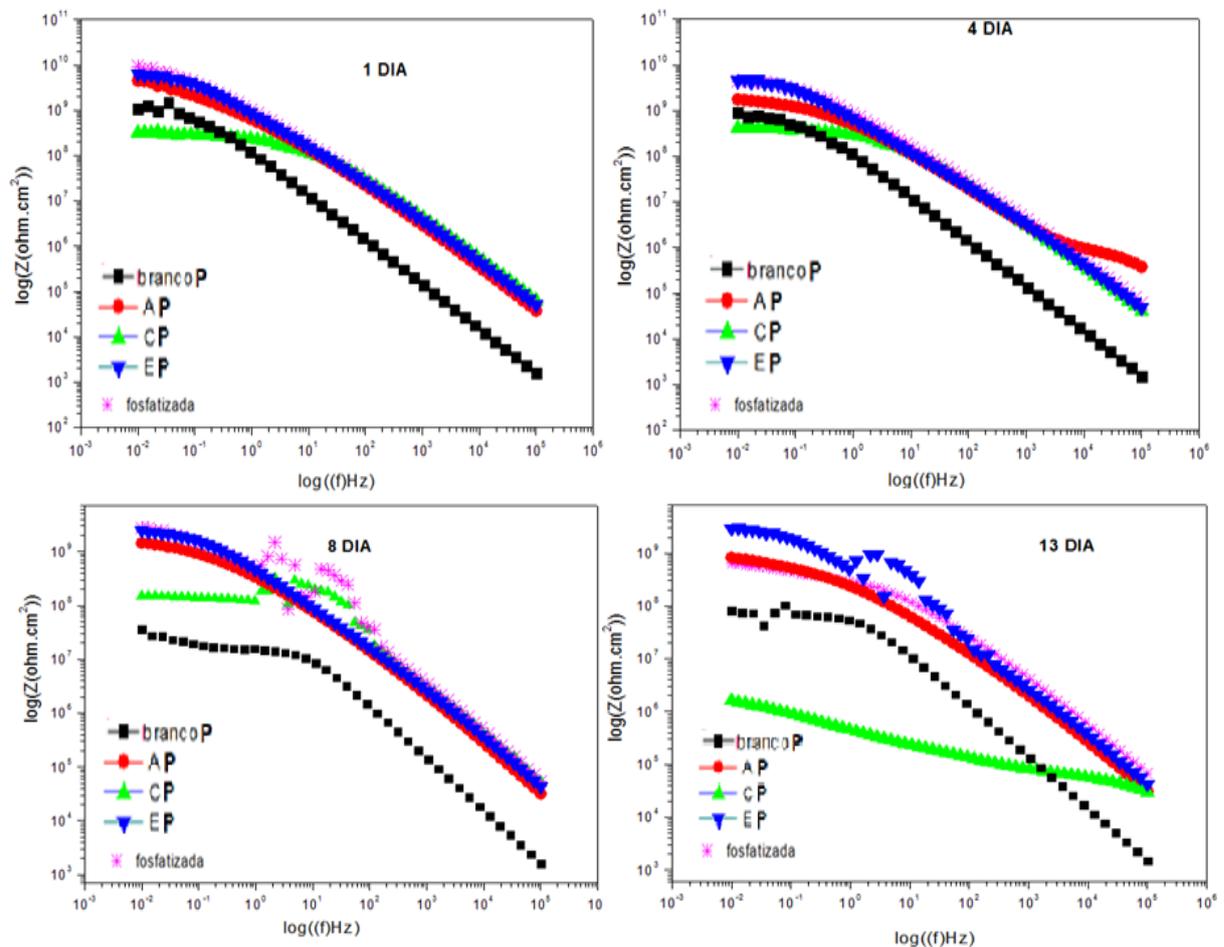
Figura 30- Diagramas e Nyquist das amostras sem pintura em meio NaCl 0,6M sem e com aplicação de silano, nos tempos de 0,5; 4; e 24horas.



Fonte: Próprio autor, 2019.

Na Figura 31 demonstra que as amostras pintadas com a solução E48 apresentaram melhores resultados mesmo em tempos maiores de imersão. Este fato demonstra que este tratamento é mais eficiente quando utilizado como um agente acoplador, melhorando a aderência da tinta ao substrato (QIAO, 2015)

Figura 31- Diagramas de Bode das amostras com pintura em meio NaCl 0,6M sem e com aplicação de silano, após tempo de imersão de 1; 4; 8 e 13 dias.:

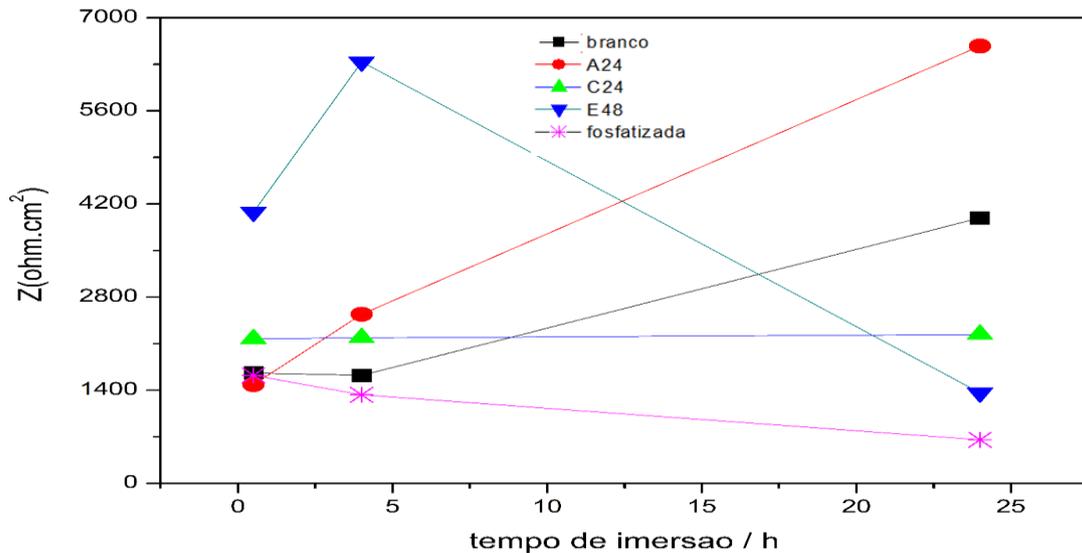


Fonte: Próprio autor, 2019

A resistência de transferência de carga (R_{ct}) e a capacitância da dupla camada (C_{dl}) são dois importantes parâmetros relacionados à reação de corrosão na interface metal/revestimentos. Neste trabalho, os valores de resistência (R_{ct}) foram obtidos por meio da extrapolação do arco capacitivo até o eixo real pela utilização do software NOVA 1.11. Os resultados estão apresentados na Figura 32 para as amostras do aço polida e sem aplicação do silano e com a aplicação das

soluções A24, C24 e E48 sem a aplicação de tinta com tempo de imersão de 0,5, 4 e 24 horas, em NaCl 0,6 mol/L.

Figura 32- Evolução da resistência à transferência de carga do filme formado nas amostras sem e com o pré-tratamento e fosfatização sem a aplicação de tinta em tempos de imersão de 0,5, 4 e 24 horas



Fonte: Próprio autor, 2019.

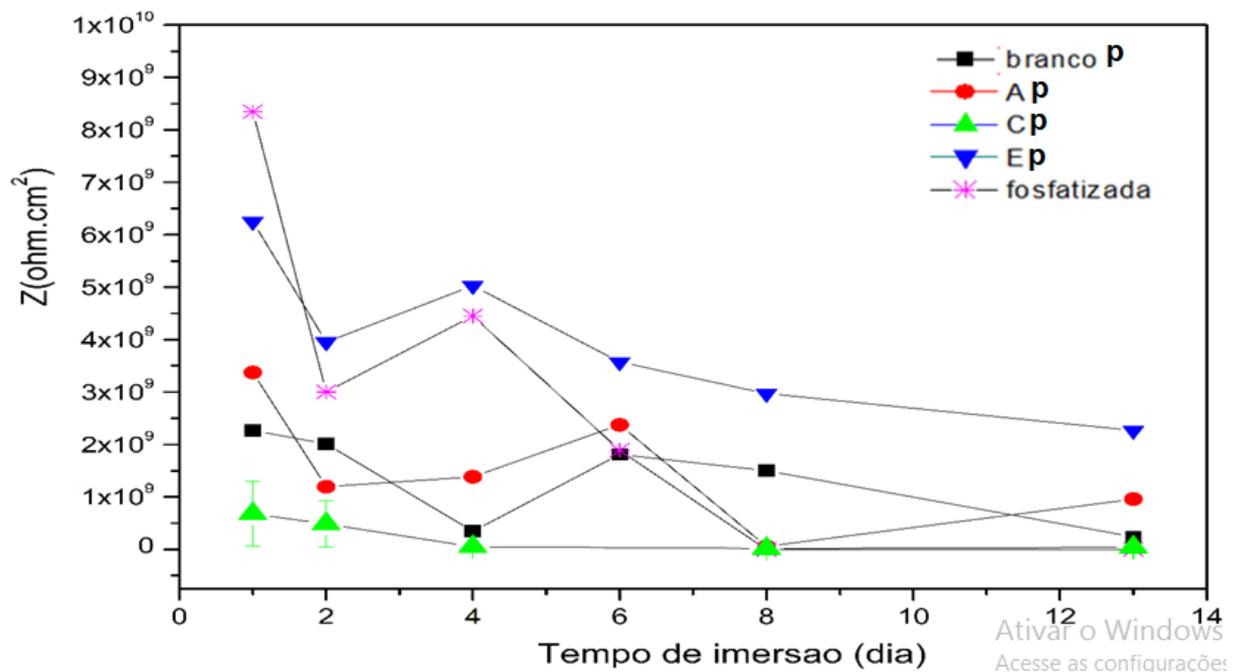
Por meio da Figura 32, observou-se que as camadas formadas com a solução E48 apresentaram, no início da imersão, valores de resistência mais elevados do que outras amostras e, com passar do tempo, este valor foi diminuindo, apresentando baixo índice de proteção em relação às demais soluções. Este fato confirma o que já foi relatado em Longhi (2015), que a proteção da solução de silano não será efetiva quando utilizada isoladamente necessitando assim da aplicação de um revestimento, posteriormente.

Para as amostras silanizadas com as soluções (A24) e (C24) observou-se um aumento da resistividade, provavelmente, devido ao produto de corrosão depositado na superfície do material, sendo este comportamento observado também na amostra do aço polido sem aplicação de silano (branco), para a amostra fosfatizada observou-se valores na resistividade próximos entre si, em todo tempo medido, indicando uma estabilidade no filme formado, porém esses valores menores que os anteriores, podendo ser atribuído, a ausência da etapa de passivação das

amostras, onde esta etapa proporciona uma maior eficiência neste tipo de pré-tratamento. (PANOSSIAN, 2010).

Na Figura 33 estão representadas as curvas da variação da resistência com o tempo para amostras revestidas com epóxi com e sem aplicação das soluções de silano, todas com tempo de imersão de 1, 4, 8 e 13 dias em NaCl 0,6 mol/L.

Figura 33- Gráfico da resistividade do filme formado nas amostras com pré-tratamento e fosfatizada com aplicação de tinta em tempos de imersão de até 13 dias.



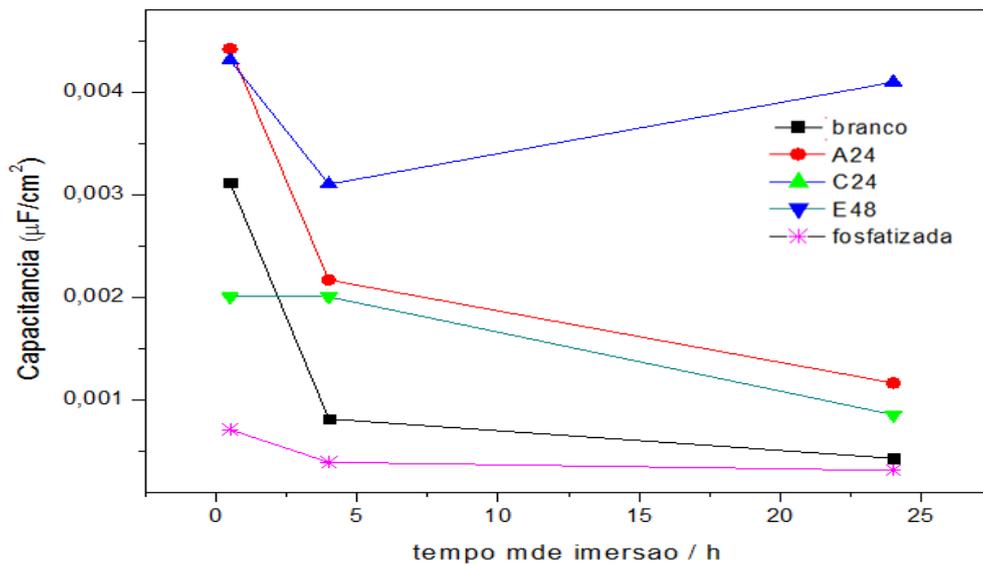
Fonte: Próprio autor, 2019

Diferente dos resultados sem a aplicação de tinta a amostra pintada e silanizada com a solução (E48) apresentou valores de resistência mais elevados durante todo o tempo de ensaio de imersão.

Este comportamento pode ser atribuído a uma maior aderência da tinta epóxi ao substrato, causado por uma interação mais efetiva entre as ligações cruzada pelo filme formado e os compostos da tinta, tendo em vista que o silano utilizado possui grupamento orgânico, porém não funcional, sendo também considerado como um formador de rede e esta possuir características polares em suas extremidades (POURHASHEM, 2017),

Também foram calculados valores de capacitância com o tempo, obtidos a partir dos diagramas de impedância. Na Figura 34, estão representados os valores de capacitância para as amostras sem e com o pré-tratamento sem a aplicação de tinta.

Figura 34 – Comportamento da capacitância como tempo do filme formado nas amostras sem e com o pré-tratamento e fosfatização sem a aplicação de tinta em tempos de imersão de 0,5, 4 e 24 horas



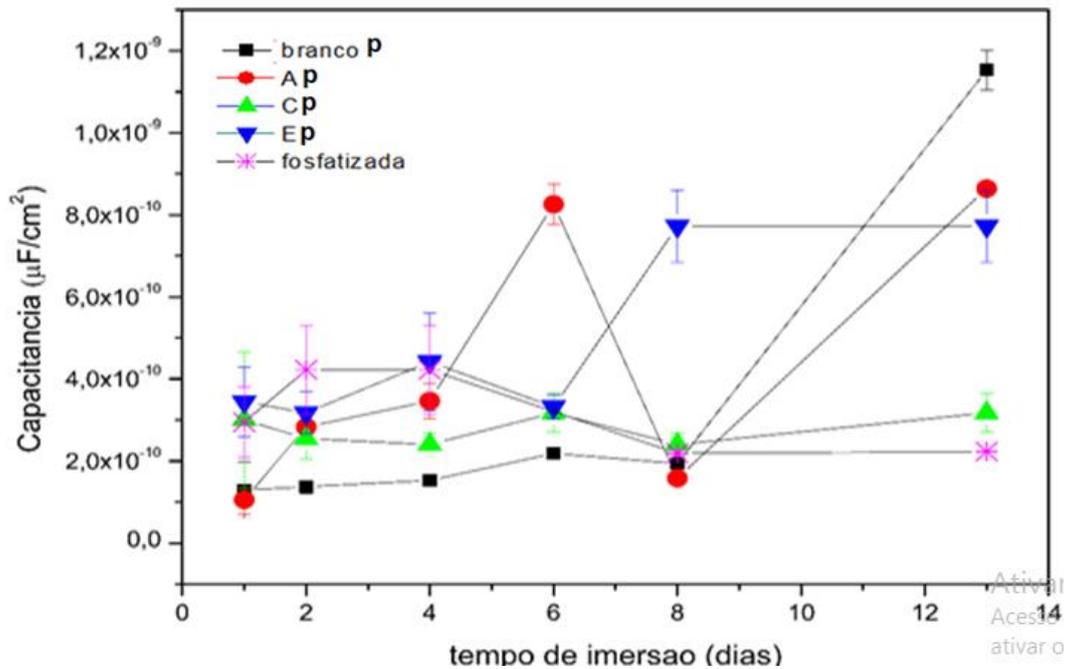
Fonte: Próprio autor, 2019

Na Figura 34 observou-se que os valores da amostra fosfatizada e a que não passou por um pré-tratamento (branco), tende a se estabiliza, após 0,5 hora de imersão e para as amostras silanizadas com as soluções (A24) e (C24) a capacitância diminui após 24 horas de imersão.

Para a amostra silanizadas com a solução (E48) após o tempo de 4 horas de imersão o valor da capacitância tende a aumentar consideravelmente, como consequência de uma maior absorção de água, sendo atribuí provavelmente, à presença de maior quantidade dos grupamentos silanol (Si-OH) no filme, pois estes, por serem hidrofílicos, podem propiciar maior afinidade com o eletrólito aquoso (ZHENGLONG, 2016).

Enquanto na Figura 35 estão representados os valores da capacitância das amostras sem e com o pré-tratamento com a aplicação de tinta.

Figura 35- Evolução da capacitância como tempo do filme formado nas amostras sem e com pré-tratamento e fosfatizada com aplicação de tinta em tempos de imersão de até 13 dias



Fonte: Próprio autor, 2019.

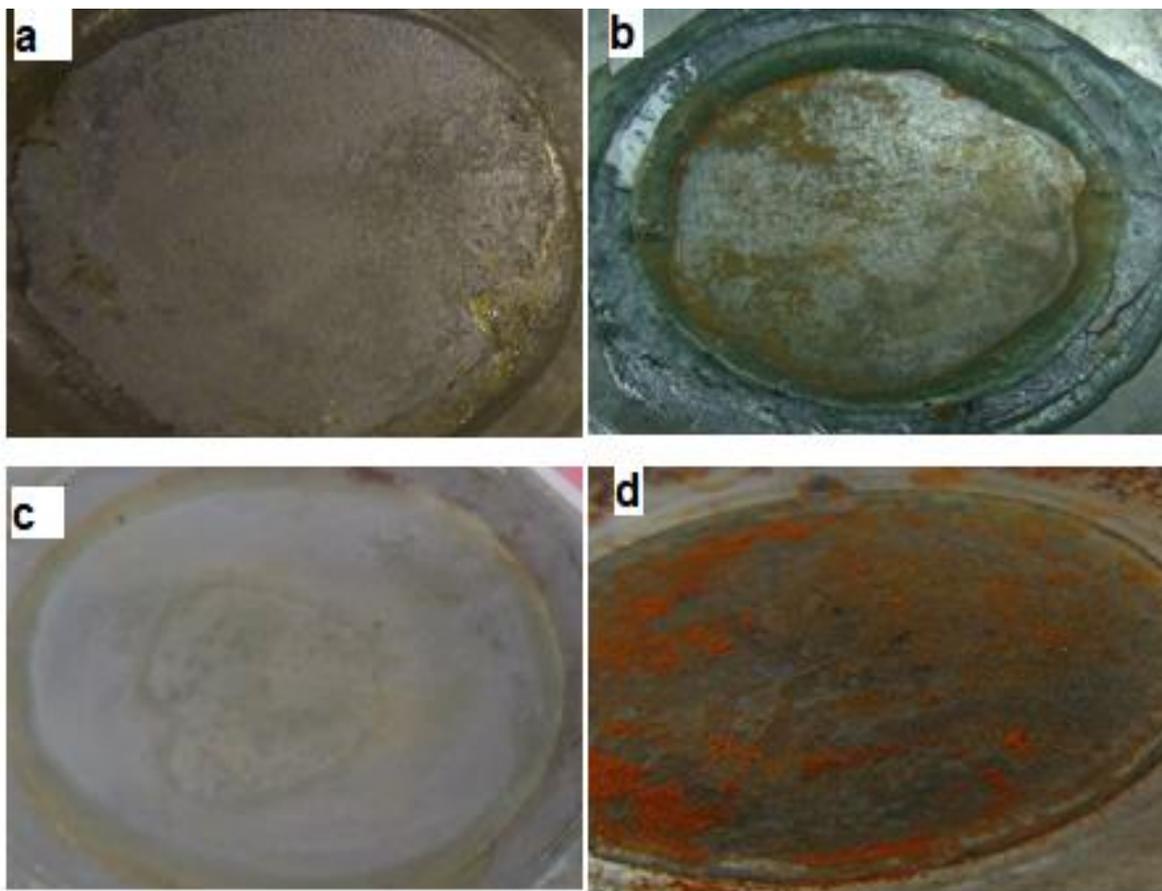
Na Figura 35 observa-se a dependência da capacitância de revestimento versus tempo de imersão. Mudanças no valor da capacitância são muito sensíveis podendo ser associadas com a competição entre o desprendimento do filme e o acúmulo de produtos de corrosão na interface, ou a maior quantidade de água na interface e da extensão da área desprendida (MANSFELD, 1997).

6.5 Caracterizações Morfológicas

6.5.1 *Imagens ópticas dos corpos-de-prova após os ensaios eletroquímicos*

Estão demonstradas na Figura 36 imagens dos corpos-de-prova após os ensaios eletroquímicos de 24 horas de imersão. Pelo aspecto dos corpos de prova, verificou-se que a utilização do pré-tratamento com a solução de silano no aço carbono diminuiu a produção de óxido na superfície do substrato. Observou-se ainda que a amostra revestida com a solução E48 apresentou o melhor aspecto visual, refletindo concordância com os resultados das técnicas eletroquímicas.

Figura 36- Imagens das amostras silanizadas com as soluções a) A24, b) C24, c) E48 e amostra polida, respectivamente, após 24 horas de imersão em NaCl 3.5%

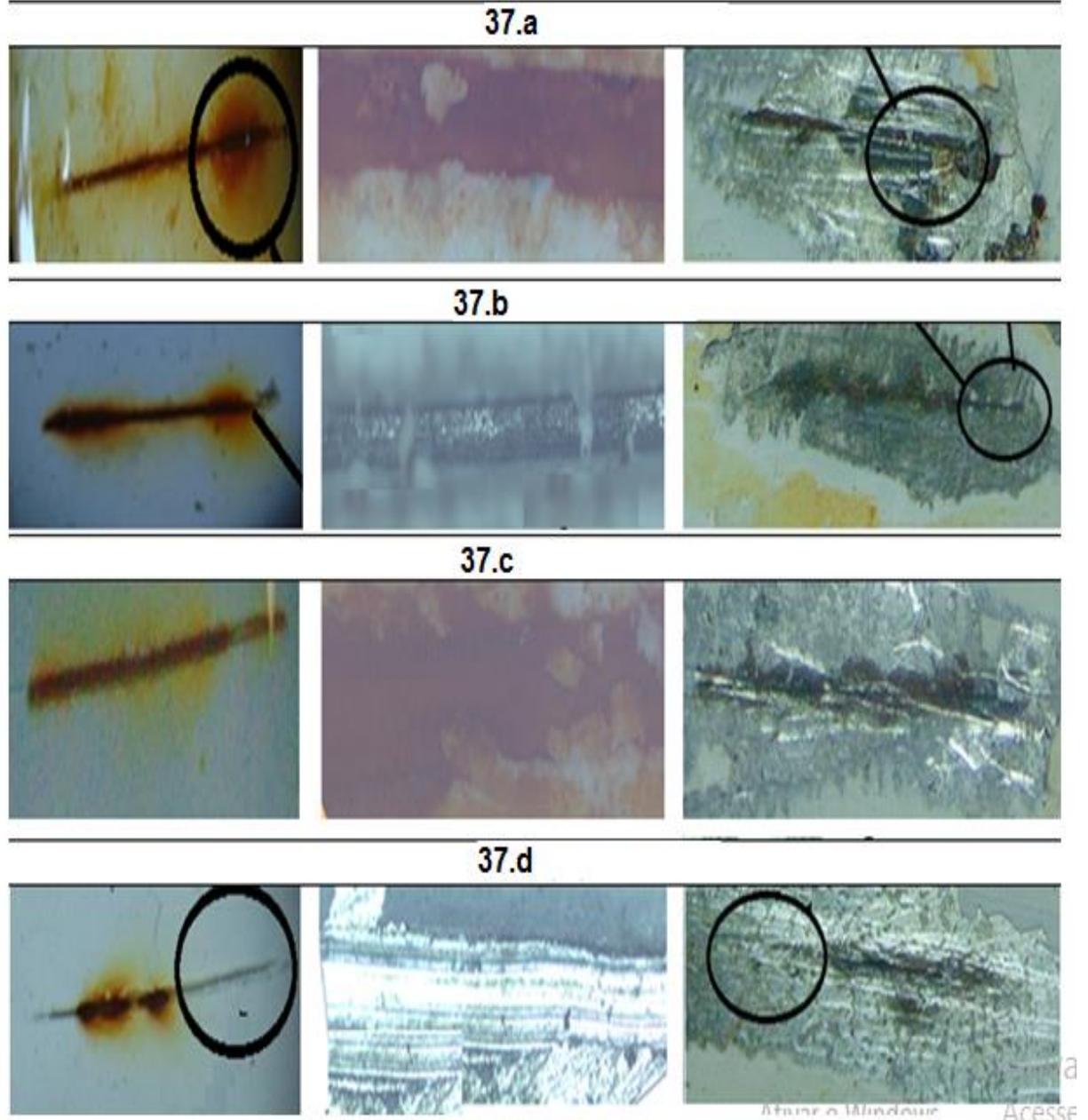


Fonte: Próprio autor, 2019.

Na Figura 36 estão apresentadas as amostras do ensaio de OCP após 13 dias de imersão, onde estão representadas também as imagens ópticas e fotos da

superfície após retirar a tinta.

Figura 37- Imagens das amostras de aço carbono não silanizadas (branco P) e silanizadas todas pintadas e após 13 dias de ensaio de imersão em NaCl 0,6mol/L



Fonte: Próprio autor, 2019

Para as amostras pintadas sem o pré-tratamento (37.a) as imagens mostraram que houve formação de produto de corrosão em toda a extensão do risco e inclusive, abaixo da tinta na superfície do material, sendo possível ainda detectar produtos de corrosão dispersos no eletrólito.

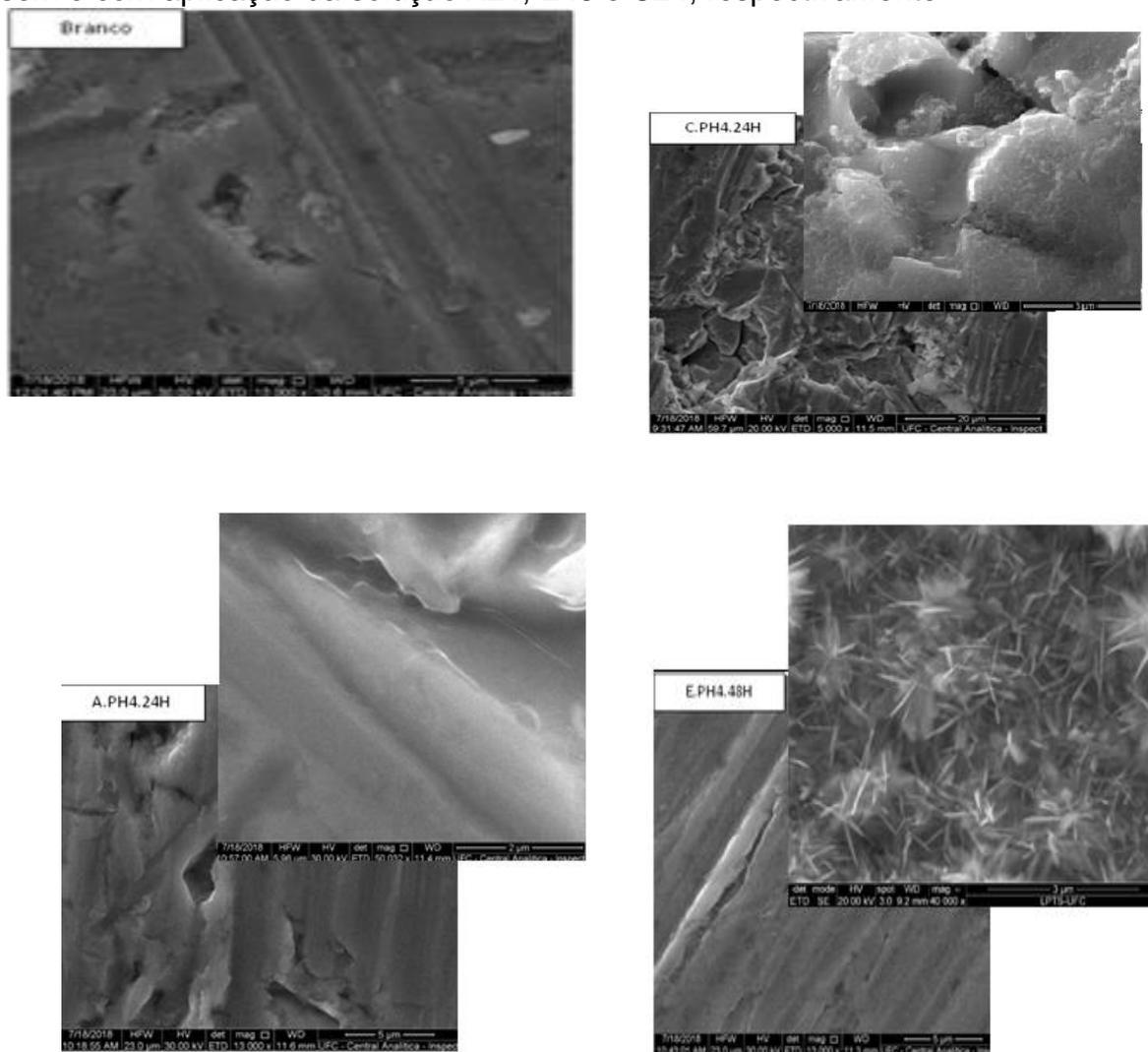
Para as amostras pintadas e com o pré-tratamento se observa uma

moderação na formação do produto de corrosão, nas amostras silanizadas com a solução A24 representada na (Figura 37b) observou-se menor preservação da área em contato direto com o eletrólito, porém, óxido na região onde a tinta estava o material foi preservada. Na (Figura 37.c) esta representado as amostras silanizadas com a solução C24, onde estas são semelhantes as amostras de aço carbono não tratadas. No entanto, as amostra silanizadas com a solução E48 representada na (Figura 37d) demonstra uma conservação da superfície do material, isto tanto para a área de contato direto com o eletrólito como a parte que estava recoberta com a tinta.

6.5.2 Microscopia eletrônica de varredura (MEV), com EDS acoplada

Nas imagens da Figura 38, temos as micrografias das amostras sem e com aplicação de solução de silano A24, C24 e E48, respectivamente. Foi possível observar que ocorre uma modificação do aspecto da superfície quando tratadas com a solução de silano, isto em relação a superfície sem a aplicação do pré-tratamento.

Figura 38-Micrografia eletrônica de varredura das amostras de aço-carbono 1008 sem e com aplicação da solução A24, E48 e C24, respectivamente



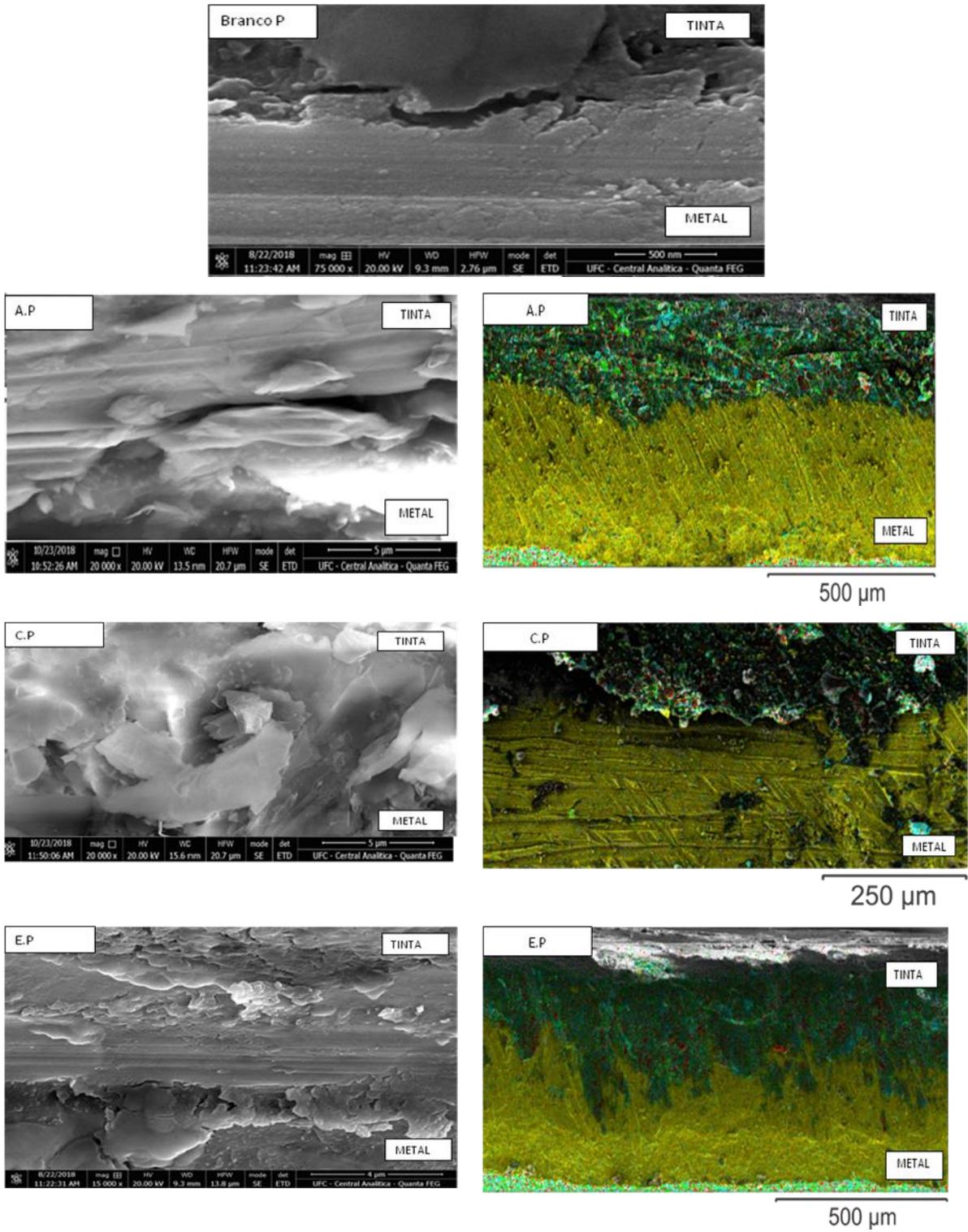
Fonte: Próprio autor, 2019

As amostras silanizadas com as soluções A24 e C24, representadas por (Figura 38.b e Figura 38.c), respectivamente, apresentaram modificações na sua superfície em forma de aglomerados com a aplicação do silano, porém diferentes dos apresentados das amostras com a solução E48 (Figura 38.d).

A amostra que foi tratada com a solução E48 (Figura 38.d) apresentou aspectos de geometria agulhados assemelhando-se a uma superfície tratada com uma solução de fosfatizante, como foi relatado por Oliveira (2013). Ele relatou que a característica do filme cristalino de fosfato de zinco na forma de agulhas de 7 a 10 μm de largura.

Na Figura 39 esta representada, as amostras pintadas, sem e com pré-tratamento de silano, das soluções A24, C24 e E48. Estas foram investigadas através da análise de microscopia eletrônica de varredura de suas regiões transversais, onde mostra que o corpo de prova do aço AISI 1008 pintado e não silanizado apresenta uma área em que a tinta está afastada da superfície do metal, enquanto as amostras que receberam a camada de silanos estão mais próximas, estas apresentam manchas escuras, indicando a formação de uma camada heterogênea.

Figura 39- Imagem de Microscopia eletrônica de varredura da superfície. Do aço carbono 1008, amostra silanizada com solução A24, C24, e E48 com posterior aplicação de tinta e o mapa do EDS.



Fonte: Próprio autor, 2019



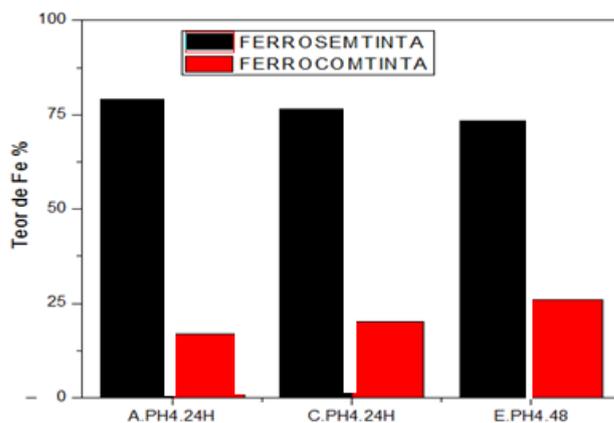
O teor superficial de Fe e Si das amostras sem aplicação de tinta foram determinado a partir da análise em uma varredura na região onde formou aglomerados nas amostras (Figura 40.a), tendo valores semelhantes de teor de ferro para as peças não pintadas e aumento de teor de Si, sendo o maior valor para as peças com a solução E48 (6,8% atômica).

Isto deve-se provavelmente, à formação de um retículo mais denso devido a condensação dos silanos (Si-O-Si), que leva à polimerização na tinta podendo também, identificar silício por toda extensão nesta região. e possível precipitação de maior quantidade de Si, conseqüentemente, indica o êxito no uso da técnica de aplicação de tripla camada de TEOS para a obtenção de filmes evidenciando o aumento da proteção contra a corrosão. (RAMOS 2009).

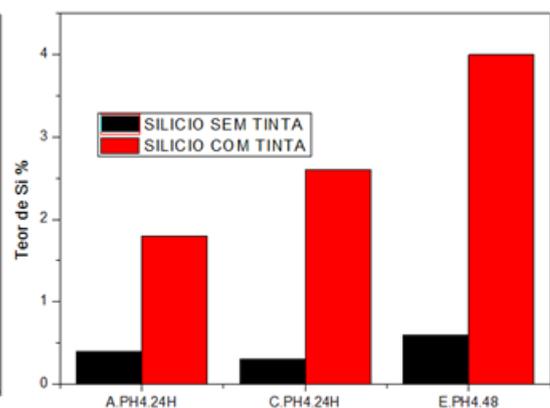
Nos substratos tratados e pintados (Figura 40.b) observou-se que na amostra tratada com a solução E48, o teor de Si, aumenta (Figura 39). Assim, é possível constatar pelas análises de EDS que a proporção entre TEOS/água/etanol varia o teor de Si, este sendo mais evidente quando aplicado com tinta (Figura 40).

Figura 40- Gráficos da análise de EDS da superfície das amostras tratadas com silano com e sem aplicação da tinta. Em íons ferro e silício, respectivamente

40.a



40.b



Fonte: Autor, 2019.

6.6 Espectroscopia no Infravermelho por Transformada de Fourier

O espectro de absorção na região do infravermelho (IV) Figura 41 da resina epóxi pura apresentou uma banda de absorção intensa em 3500 cm^{-1} característica de deformação axial de ligação O-H, evidenciando a presença de hidroxila secundária.

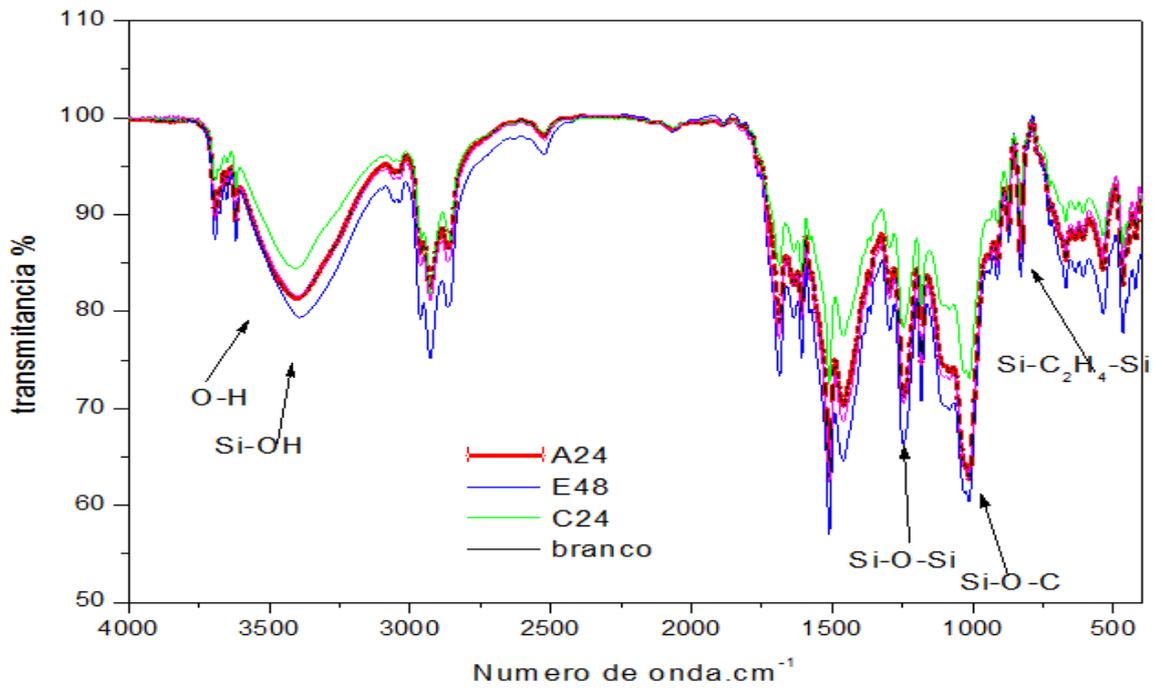
Os espectros de absorção na região do infravermelho das amostras recobertas com as soluções TEOS e tinta epóxi foram similares e apresentaram bandas de absorção (Tabela 5) na mesma faixa de número de onda, indicando que todos os filmes estudados possuem estruturas químicas semelhantes. Em cada espectro foi observado bandas de absorção em 2970 e 1390 cm^{-1} características de deformação axial assimétrica e simétrica de ligação C-H de carbono de hibridação sp^3 (CH, CH₂ e CH₃) de cadeias alifáticas. Verificou-se também uma absorção em 910 cm^{-1} relacionada à deformação axial de Si-O evidenciando a presença de silanol. Além disso, observaram-se duas bandas atribuída a deformação axial de Si-O das ligações Si-O-Si, sendo em 910 e a outra em 1100

Tabela 4- Bandas de absorção características no espectro do infravermelho

Número de onda da banda (cm^{-1})	Atribuição da banda ao grupo
700-800	Deformação axial C-H (Si-CH ₂ -CH ₂ -Si)
890-920	Deformação axial Si-O (Si-OH)
1000-1250	Deformação axial Si-O das ligações Si-O-Si reticuladas
1300-1400	Deformação angular de CH ₂ e CH ₃
1600-1670	Deformação axial de C=C-H
3200-3700	Deformação axial de OH do grupo Si-OH

Fontes: (Franquetet al., 2003a e 2003b);

Figura 41- Representação dos picos encontrados no teste de FTIR para solução de silano (a) A24 (b) C24, e (c) E48 e sem a solução de silano pós pintura indicando a sua composição química .FTIR (4000-400 cm^{-1}).

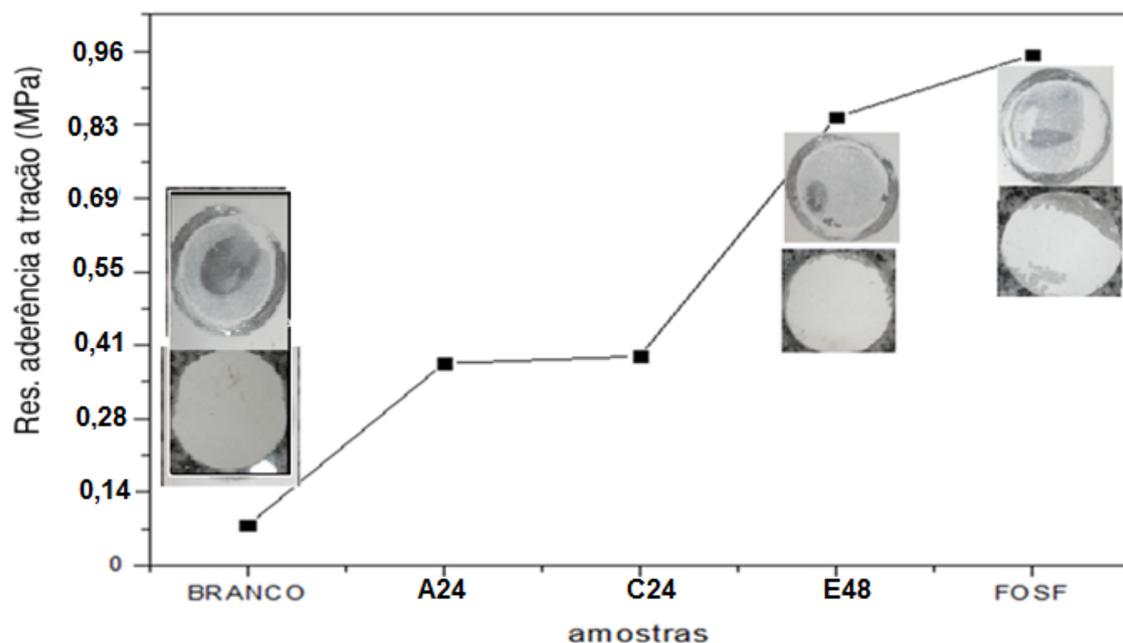


Fonte: Próprio autor, 2019.

6.7 Aderência por tração

Na Figura 42 foi possível observar que o tratamento de superfície do aço proporcionou um aumento na força de retirada do revestimento epóxi sobre o substrato de aço. Uma falha do tipo adesiva foi observada no aço sem pré-tratamento, indicando má adesão do revestimento epóxi nesta amostra.

Figura 42 - Gráfico de representando a resistência de aderência por tração das amostras de aço carbono pintada sem e com o pré-tratamento, com as soluções A24, C24 e E48, assim como o aço fosfatizada e pintado.



Fonte: Autor, 2019.

Pode ser visto a partir dos resultados que as amostras com silanos aumentaram a adesão do revestimento epóxi à superfície de aço, sendo a que apresentou melhor resultado foi a E48. Porém, a força de descolamento na peça fosfatizada apresenta o maior valor (0,96 MPa). Também foi observado falha do tipo coesiva nas amostras tratadas. Isso indica que o TEOS pode aumentar significativamente as propriedades de adesão do revestimento epóxi na superfície do aço.

7 CONCLUSÕES

- - Foi evidenciado que há a possibilidade de utilização de soluções com baixo teor alcoólico para a hidrólise do TEOS sem prejuízos à solução, mostrando-se como alternativa aos processos que utilizam alto consumo de solventes orgânicos.
- Os ensaios de impedância nas amostras comprovaram que a solução de silano tem melhor eficiência quando utilizada como acoplante. Pois as amostras pintadas com a solução E48 apresentaram melhor resistência ao ataque do eletrólito em longos períodos de imersão.
- As imagens micrograficas das amostras com aplicação da solução E48 mostrou que é formado um filme homogêneo por toda a superfície, e das soluções A24 e C24 são relativamente heterogêneas.
- As amostras silanizadas com a solução TEOS/ENATOL/ÁGUA na proporção de 5/53/42% (E48) com e sem aplicação de tinta, apresentaram um aumento no teor de Si, indicando a presença de uma rede mais densa de ligações Si-O-Si.
- A diminuição da concentração de íons Fe no eletrólito utilizado no ensaio de imersão, pode-se comprovar menor degradação do substrato tratados com a solução E48.
- No ensaio de aderência verificou-se que a peça tratada com a solução E48 obteve um a força de tração muito próxima das amostras fosfatizada.

REFERENCIAS

ALCANTARA, J. ; FUENTE, D. ; CHICO, B. ; Marine Atmospheric Corrosion of Carbon Steel A Review. **Materials**, v. 10, p. 406, 2017.

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, 2018.

ALINEJAD, S. , NADERI, R. , MAHDAVIAN, M. ,The effect of zinc cation on the anticorrosion behavior of an eco-friendly silane sol–gel coating applied on mild steel, **Progress in Organic Coatings**, v. 101, p. 142-148, 2016.

AL-SAADY, S.; BANERJEE, P. C. ; RAMAN, R. K. S. ; Corrosion of bare and silane-coated mild steel in chloride medium with and without sulphate reducing bacteria, **Progress in Organic Coatings**, v. 111, p. 231-23, 2017.

ALVES, H. , HEUBNER, U. ; **Aqueous Corrosion of Nickel and its Alloys, Reference Module in Materials Science and Materials Engineering**, Elsevier, 2016.

ANNIES, V. , COSTA, I. , TERADA, M. , RODRIGUES, P. , BANCZEK, E. P. ; Study of Benzotriazole as Additive for Carbon Steel Phosphating. **Portugaliae Electrochimica Acta**, v. 28, n. 5, p. 279-298, 2010.

AQUINO, I. P. ; **Caracterização da superfície do aço carbono ABNT 1008 revestida com organo-silanos por meio de técnicas eletroquímicas e físico químicas**. São Paulo. Dissertação (mestrado) – Escola politécnica, Universidade de São Paulo, p. 129, 2006.

ASTAKHOVA, V. V. , SHAINYAN, B. A. , MOSKALIK, M. Y. , & STERKHOVA, I. V. ; Oxidative sulfamidation of vinyl silanes: A route to diverse silylated N-Heterocycles. **Tetrahedron**, p. 4531-4541, 2019.

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, 2014.

BOSSARDI, K. ; **Nanotecnologia aplicada a tratamentos superficiais para o aço carbono 1020 como alternativa ao fosfato de zinco. 2007. 87 f.** Dissertação (Mestrado em Engenharia)-Escola de Engenharia, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, 2007.

BRINKER, C. J. ; SCHERER, G. W. ; **Sol-Gel Science**, CHAPTER 3 ; Hydrolysis and Condensation II: Silicates, Editor(s): C. Jeffrey Brinker, George W. Scherer, Academic Press, p. 96-233, 1990.

CAPIOTTO, N. ; **Uso do silano BTSE como protetivo contra a corrosão de laminados de aço carbono.** 2006. 142 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) - Escola Politécnica da Universidade de São Paulo, 2006.

CARVALHO, N. B. , LIMA, A. S. , SOARES, C. M. F. ; Uso de sílicas modificadas para imobilização de lipases. **Química Nova**, São Paulo, v. 38, p. 399-409, 2015.

CHANG, S.Y. , RING, T. A. ; Map of gel times for three phase region tetraethoxysilane, ethanol and water, **Journal of Non-Crystalline Solids**, p. 56-61, 1992.

CHUKHLANOV, V. Y. , SELIVANOV, O. G. , CHUKHLANOVA, N. V. ; Protective Coating Based on Siloxane Polymer Nanopatterned by Alkoxytitanate. In: **Materials Science Forum. Trans Tech Publications**, p. 718-723, 2019.

CIOBOTARU, I. A. , MAIOR, I. , VAIREANU, D. I. , COJOCARU, A. , CAPRARESCU, S. ; The determination of the optimum hydrolysis time for silane films de position, **Applied Surface Science**, v. 371, p. 275-280, 2016.

DOERRE, M. , HIBBITTS, L. , PATRICK, G. e AKAFUAH, N. ; Review Advances in Automotive Conversion Coatings during Pretreatment of the Body Structure: A Review s, **journal / coatings**, v. 8, p. 405, 2018.

DOIDJO, M. T. , BELEC, L. , ARAGON, E. , JOLIFF, Y. , LANARDE, L. , MEYER, M. , e PERRIN, F. X. ; Influence of silane-based treatment on adherence and wet durability of fusion bonded epoxy/steel joints. **Progress in Organic Coatings**, p. 1765-1772, 2013.

FIGUEIRA, R. B. , SILVA, C. J. R. , PEREIRA, E. V. ; Organic–inorganic hybrid sol–gel coatings for metal corrosion protection: a review of recent progress, **journal / coatings, Technol. Research**, v. 12, p. 1–35, 2015.

FRANQUET, A. , DE LAET, J. , SCHRAM, T. , TERRYN, H. , SUBRAMANIAN, V. , VAN OOIJ, W. J. , VEREECKEN, J. ; Determination of the thickness of thin silane films on aluminium surfaces by means of spectroscopic ellipsometry. **Thin Solid Films**, p. 37-45, 2001.

GARCIA, B. , P. ; **Associação de taninos e silano na passivação de aço galvanizado**. Universidade Federal do Rio Grande do Sul Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Minas, Metalúrgica e de Materiais – PPGE3M Laboratório de Corrosão, Proteção e Reciclagem de Materiais – LACOR 2017.

GLASS, N. , TJEUNG, R. , CHAN, P. , Yeo, L. Y. , & Friend, J. R. ; Organosilane deposition for microfluidic applications. **Biomicrofluidics**, p. 1-7, 2011.

GOLRU, S. S. , ATTAR, M. M. , RAMEZANZADEH, B. ; Morphological analysis and corrosion performance of zirconium based conversion coating on the aluminum alloy 1050. **Journal of Industrial and Engineering Chemistry**, v. 24, p. 233-244, 2015.

HE, Z. , LI, Q. , WANG, J. , YIN, N. , JIANG, S. , & KANG, M. ; Effect of silane treatment on the mechanical properties of polyurethane/water glass grouting materials, **Construction and Building Materials**, v. 116, p. 110-120, 2016.

IZADI, M. , SHAHRABI, T. , RAMEZANZADEH, B. ; Electrochemical investigations of the corrosion resistance of a hybrid sol–gel film containing green corrosion inhibitor-encapsulated nanocontainers. **Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers**, v. 81, p. 356-372, 2017..

JAZBINSEK L. A. R. ; **Investigação de tratamentos alternativos de fosfatização para eliminação do níquel e cromo hexavalente.** . 2014. Dissertação (Mestrado em Tecnologia Nuclear - Materiais) - Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares, Universidade de São Paulo, São Paulo, 2014.

JEGANNATHAN, S. , NARAYANAN, T. S. , RAVICHANDRAN, K. , RAJESWARI, S. ; Formation of zinc–zincphosphate composite coatings by cathode electrochemical treatment, **Surface & Coatings Technology**, v. 200, p. 4117–4126, 2006.

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**, p. 4789-4795, 2007.

JIANG, X. , TANG, X. , TANG, L. , ZHANG, B. , & MAO, H. ; Synthesis and Formation Mechanism of Amorphous silica particles via SOL–GEL process with tetraethylorthosilicate, **Ceramics International**, v. 45, n. 6, p. 7673-7680, 2019.

KESMEZ, Ö. , BURUNKAYA, E. , KIRAZ, N. , ÇAMURLU, H. E. , ASILTÜRK, M. ; Effect of acid, water and alcohol ratios on sol-gel preparation of antireflective amorphous SiO₂ coatings. **Journal of Non-Crystalline Solids**, v. 357, p. 3130–3135, 2011.

KUNST, S. R. , SANTOS, R. F. , VIEIRA, D. , OLIVEIRA, C. T. , SARMENTO V. H. , MALFATTI, C. D. ; Elaboration and Characterization of Siloxane-PMMA Hybrid Films on Tinplate Substrates. In **Materials Science Forum**, p. 1610-1615, 2012.

KUNST, S. R. ; **Obtenção e caracterização de revestimentos híbridos à base de precursores alcoóxidos sobre o aço galvanizado**. . Dissertação (Mestrado em Engenharia) Universidade Federal do Rio Grande do Sul. Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Minas, Metalúrgica e de Materiais, 2011.

LEE, Y.L. ; CHU, Y. R. ; CHEN, D. F. J. ; Mechanism of the formation of stannate and cerium conversion coatings on AZ91D magnesium alloys, **Journal Applied Surface Science**, v. 276, p. 578–585, 2013.

LONGHI, M. , KUNSTA, S. R. , BELTRAMI, L. V. R. , KERSTNER, E. K. , SARMENTO, V. H. V. , MALFATTI, C. ; Effect of Tetraethoxy-silane (TEOS) Amounts on the Corrosion Prevention Properties of Siloxane-PMMA Hybrid Coatings on Galvanized Steel Substrates. **Materials Research**, v. 18, n. 6, p. 1140–1155, 2015.

MACHADO, E. D. , SILVA, D. A. , ALMEIDA, K. J. , FELICISSIMO, V. C. ; Conformational analysis and vibrational spectroscopic studies of tetraethoxysilane and its hydrolysis products, A DFT prediction. **Journal of Molecular Structure**, v. 1134, p. 360, 2017.

MAHDAVIAN, M. , RAMEZANZADEH, B. , AKBARIAN, M. , RAMEZANZADEH, M. , KARDAR, P. , ALIBAKHSHI, E. , FARASHI, S. ; Enhancement of silane coating protective performance by using a polydimethylsiloxane additive, **Journal of Industrial and Engineering Chemistry**, v. 55, p. 244-252, 2017.

MAHMOOD, M. S. , LI, Y. S. , “An environmentally friendly coating for corrosion protection of aluminum and copper in sodium chloride solutions. **Electrochimica Acta**, v. 53, p. 7859-7862, 2008.

MATERNE, T. , DE BUYL, F. , WITUCKI, G. L. ; Organosilane Technology in Coating Applications: Review and Perspectives Dow Corning,.. **Organosilane technology in coating applications: review and perspectives**. *Dow Corning*, 2012.

MANSFELD, F. , XIAO, H. , HAN, L. T. , LEE, C. C. ; Electrochemical impedance and noise data for polymer coated steel exposed at remote marine test sites; **Progress in Organic Coatings**, p.89-100, 1997.

MARCOLIN, P. , PEDERIVA, L. , SALVADOR, D. G. , ROSSA, B. L. V., OLIVEIRA, C. T., KUNST, S. R. ; Influência de três pré-tratamento de superfície com posterior aplicação de tinta poliéster na resistência a corrosão do aço AISI 1008, **Tecnologia em Metalurgia, Materiais e Mineração**, p. 340-348, 2017

MUDRY, A. G. ; **Revestimentos de silanos obtidos sobre aço carbono e sua utilização como agentes promovedores de adesão em uniões aço-resina epóxi**. 2011. Dissertação (Mestrado em Engenharia), Escola de Engenharia Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Minas, Metalúrgica e de Materiais, Porto Alegre, 2011.

NAZEER, A. A. , MADKOUR, M. ; Potential use of smart coatings for corrosion protection of metals and alloys: a review, **Journal of Molecular Liquids**, v. 253, p. 12-22, 2018.

OLIVEIRA, M. F. , SANTANA, H. D. , GRASSI, M. , RODRIGUES, P. R. P. , GALLINA, A. L. ; "Comparative study of inorganic and organic phosphating of carbon steel 1008 regarding resistance to corrosion, **Matéria (Rio de Janeiro)**, n. 18, v. 3 p. 1395-1409, 2013.

PAKIET, M. , KOWALCZYK, I. , GARCIA, R. L. , MOORCROFT, R. , NICHOL, T. , SMITH, T. , BRYCKI, B. ; Gemini surfactant as multifunctional corrosion and biocorrosion inhibitors for mild steel. **Bioelectrochemistry**, p. 252-262, 2019.

PANOSSIAN, Z. , SANTOS, C. A. ; Compêndio de artigos técnicos sobre fosfatização de metais ferrosos. **Corrosão & Proteção**, ed. 9ª edição até a ed.31ª , 2006.

PANOSSIAN, Z. ; Corrosão e proteção contra a corrosão de equipamentos e estruturas metálicas. **São Paulo: IPT**, p. 280, 1993.

PANTOJA, M. , ABENOJAR, J. , MARTÍNEZ, M. A. ; Silane pretreatment of electrogalvanized steels: Effect on adhesive properties, **International Journal of Adhesion and Adhesives**, v. 65, p. 54-62, 2016.

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, 2018.

POURHASHEM, S. , VAEZI, M. Z. , BAGHERZADEH, M. R. ; Distinctive roles of silane coupling agents on the corrosion inhibition performance of graphene oxide in epoxy coatings, **Progress in Organic Coatings**, p. 47-56, 2017.

POURHASHEM, S. , RASHIDI, A. , VAEZI, M. R. , BAGHERZADEH, M. R. ; Excellent corrosion protection performance of epoxy composite coatings filled with amino-silane functionalized graphene oxide, **Surface and Coatings Technology**, v. 317, p. 1-9, 2017.

QIAO B. , WANG, T. J. , GAO, H. , JIN, Y. ; High density silanization of nano-silica particles using γ -aminopropyltriethoxysilane (APTES), **Applied Surface Science**, p. 646-654, 2015.

RAHIMI, H. , MOZAFARINIA, R. , SHOJA R. R. , PAIMOZD, E. , HOJJATI N. A. ; **Processing and properties of GPTMS-TEOS hybrid coatings on 5083 aluminum alloy**, **Advanced Materials Research**, v. 239-242, p.736-742, 2011.

RAMEZANZADEH, B. ; AHMADI, A.; MAHDAVIAN, M.; Enhancement of the corrosion protection performance and cathodic delamination resistance of epoxy coating through treatment of steel substrate by a novel nanometric sol-gel based silane composite film filled with functionalized graphene oxide nanosheets, **Corrosion Science**, v. 109, p.182-205, 2016.

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, 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. 174–81, 2015.

RIBEIRO, D. V. , ABRANTES, J. C. C. ; Application of electrochemical impedance spectroscopy (EIS) to monitor the corrosion of reinforced concrete: a new approach. **Construction and Building Materials**, v. 111, p. 98-104, 2016.

ROCHA, F. R. , TEIXEIRA, L. S. ; Estratégias para aumento de sensibilidade em espectrofotometria UV-VIS. **Química nova**, p. 807-812, 2004.

RYL, J. , WYSOCKA, J. , SLEPSKI, P. , DAROWICKI, K. ; Instantaneous Impedance Monitoring of Synergistic Effect between Cavitation Erosion and Corrosion Processes. **Electrochim. Acta**, p. 388–395, 2016.

SARMENTO, V. H. V. , SCHIAVETTO, M. G. , HAMMER, P. , BENEDETTI, A. V. , FUGIVARA, C. S. , SUEGAMA, P. H. , SANTILLI, C. V. ; Corrosion protection of stainless steel by polysiloxane hybrid coatings prepare during the sol–gel process, **Surface & Coatings Technology**, v. 204, p.2689–2701, 2010.

SCHMIDT, Helmut K. ; Organically modified silicates as inorganic-organic polymers. In: Inorganic and organometallic polymers with special properties. **Springer, Dordrecht**, p. 297-317, 1992.

SKALE, S. , DOLEČEK, V. , SLEMNIK, M. ; Electrochemical impedance studies of corrosion protected surfaces covered by epoxy polyamide coating systems, **Progress in Organic Coatings**, v. 4, p. 387-392, 2008.

SILVA, V. P., E PANNONI, F. D. ; "**Estruturas de aço para edifícios: aspectos tecnológicos e de concepção.**", 2010.

|

SUMIDA, K. , LIANG, K. , REBOUL, J. , IBARRA, I. A. , FURUKAWA, S. , FALCARO, P. ; Sol-gel processing of metal-organic frameworks. **Chemistry of Materials**, v. 29, p. 2626-2645, 2017.

THAM, D. Q. , HOANG, T. , CHINH, N. T. ; **Effects of pH of teos solution on morphology, thermal stability and mechanical properties of eva/silica nanocomposites prepared by sol-gel method**, Institute for Tropical Technology, vast, 18 hoang, vietnam journal of science and technology, ed. Board, v. 51, n. 1, 2013.

TORRES, V. V. , AMADO, R. S. , SÁ, C. F. , FERNANDEZ, T. L. , D'ELIA, E. ; Inhibitory action of aqueous coffee ground extracts on the corrosion of carbon steel in HCl solution. **Corrosion Science**, v. 53, p. 2385- 2392, 2011.

VAN OOIJ, W. J. , ZHU, D. , STACY, M. , SETH, A. , MUGADA, T. , GANDHI, J. , PUOMI, P. ; Corrosion protection properties of organofunctional silanes—an overview. **Tsinghua Science and technology**, p. 639-664, 2005.

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

WITUCKI, G. L. ; A Silano Primer: Chemistry and Applications of Alkoxy Silanos, **Journal of Coatings Technology**, v. 65, n. 822, p. 6-32. 1993

WOLYNEC, S ; **Técnicas Eletroquímicas em Corrosão**. Editora da Universidade de São Paulo. São Paulo, 2003.

XIE, Y. , HILL, C. A. , XIAO, Z. , MILITZ, H., MAI, C. ; Silane coupling agents used for natural fiber/polymer composites: A review, **Composites Part A: Applied Science and Manufacturing**, v. 41, n.7, p. 806-819, 2010.

YUAN, W. , VAN OOIJ, W. J. ; Characterization of organofunctional silane films on zinc substrates. **Journal of colloid and interface science**, v. 185, n. 1, p. 197–209, 1997.

ZHELUDKEVICH, M. L. , SALVADO, I. M. , FERREIRA, M. G. S. ; “Sol–gel coatings for corrosion protection of metals”, **Journal Material Chemytr.**, v. 15, p. 50-99, 2005.

ZHU, D. ; **Corrosion protection of metals by silane surface treatments**, Cincinnati. Thesis (PhD Degree). Departmento fMaterials Science and Engineerin gofthe College of Engineering, M. S. University of Science and Technology Beijing (Beijing, China), p. 290, 2005.