

Matheus Orlandi Pessoa

**AVALIAÇÃO DO DESEMPENHO ANTICORROSIVO DE UM
REVESTIMENTO EPÓXI APLICADO NO AÇO GALVANIZADO PRÉ-
TRATADO COM SILANOS CONTENDO INIBIDOR DE CORROSÃO
NATURAL**

BELO HORIZONTE
2023

Matheus Orlandi Pessoa

**AVALIAÇÃO DO DESEMPENHO ANTICORROSIVO DE UM
REVESTIMENTO EPÓXI APLICADO NO AÇO GALVANIZADO PRÉ-
TRATADO COM SILANOS CONTENDO INIBIDOR DE CORROSÃO
NATURAL**

Versão Corrigida

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química da Escola de Engenharia da Universidade Federal de Minas Gerais, como requisito parcial à obtenção do título de Mestre em Engenharia Química.

Linha de Pesquisa: Tecnologias limpas, materiais e nanotecnologia.

Orientador: Prof. Dr. Fernando Cotting

Coorientadora: Dra. Jorgimara de Oliveira Braga

BELO HORIZONTE
2023

P475a

Pessoa, Matheus Orlandi.

Avaliação do desempenho anticorrosivo de um revestimento epóxi aplicado no aço galvanizado pré-tratado com silanos contendo inibidor de corrosão natural [recurso eletrônico] / Matheus Orlandi Pessoa . - 2023.
1 recurso online (121 f. : il., color.) : pdf.

Orientador: Fernando Cotting.

Coorientadora: Jorgimara de Oliveira Braga.

Dissertação (mestrado) - Universidade Federal de Minas Gerais, Escola de Engenharia.

Bibliografia: f. 102-121.

Exigências do sistema: Adobe Acrobat Reader.

1. Engenharia química - Teses. 2. Aço galvanizado - Teses.
3. Silano - Teses. 4. Alho - Teses. 5. Polímeros - Teses. 6. Corrosão - Teses. I. Cotting, Fernando. II. Braga, Jorgimara de Oliveira.
III. Universidade Federal de Minas Gerais. Escola de Engenharia.
IV. Título.

CDU: 66.0(043)



UNIVERSIDADE FEDERAL DE MINAS GERAIS
ESCOLA DE ENGENHARIA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA QUÍMICA

FOLHA DE APROVAÇÃO

"AVALIAÇÃO DO DESEMPENHO ANTICORROSIVO DE UM REVESTIMENTO EPÓXI APLICADO NO AÇO GALVANIZADO PRÉ-TRATADO COM SILANO CONTENDO PÓ DE CASCA DE ALHO (*ALLIUM SATIVUM* L.) COMO INIBIDOR NATURAL DE CORROSÃO"

Matheus Orlandi Pessoa

Dissertação submetida à Banca Examinadora designada pelo Colegiado do Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química da Escola de Engenharia da Universidade Federal de Minas Gerais, como parte dos requisitos à obtenção do título de **MESTRE EM ENGENHARIA QUÍMICA**.

313ª DISSERTAÇÃO APROVADA EM 16 DE NOVEMBRO DE 2023 POR:



Documento assinado eletronicamente por **Fernando Cotting, Coordenador(a) de curso de pós-graduação**, em 16/11/2023, às 10:57, conforme horário oficial de Brasília, com fundamento no art. 5º do [Decreto nº 10.543, de 13 de novembro de 2020](#).



Documento assinado eletronicamente por **Brunela Pereira da Silva, Usuário Externo**, em 16/11/2023, às 10:58, conforme horário oficial de Brasília, com fundamento no art. 5º do [Decreto nº 10.543, de 13 de novembro de 2020](#).



Documento assinado eletronicamente por **Vera Rosa Capelossi, Usuária Externa**, em 16/11/2023, às 10:59, conforme horário oficial de Brasília, com fundamento no art. 5º do [Decreto nº 10.543, de 13 de novembro de 2020](#).



Documento assinado eletronicamente por **Jorgimara de Oliveira Braga, Usuário Externo**, em 16/11/2023, às 11:36, conforme horário oficial de Brasília, com fundamento no art. 5º do [Decreto nº 10.543, de 13 de novembro de 2020](#).



A autenticidade deste documento pode ser conferida no site https://sei.ufmg.br/sei/controlador_externo.php?acao=documento_conferir&id_orgao_acesso_externo=0, informando o código verificador **2745166** e o código CRC **64DEEA5D**.

Dedico este trabalho à minha família,
por encorajar meus sonhos e estarem
ao meu lado em cada desafio.

AGRADECIMENTOS

Gostaria de expressar minha sincera gratidão a todas as pessoas que tornaram possível a realização deste trabalho de dissertação. Este projeto representa uma grande jornada de aprendizado e pesquisa que não teria sido alcançada sem o apoio, orientação e incentivo de muitas pessoas ao longo do caminho.

Primeiramente, quero agradecer ao meu orientador, Professor Doutor Fernando Cotting. Gostaria de expressar aqui minha sincera gratidão pelo seu comprometimento, orientação e apoio inabalável ao longo de todo processo de elaboração deste projeto de pesquisa. Seu profissionalismo e conhecimento aprofundado na área foram fundamentais para o sucesso deste trabalho. Sua orientação perspicaz e as valiosas sugestões foram uma fonte constante de inspiração e motivação. Agradeço por ter dedicado tempo e esforço para revisar e me orientar neste projeto, sempre demonstrando paciência, compreensão e apoio.

Além de sua competência acadêmica, Fernando, quero destacar a qualidade humana que você demonstrou durante todo o período de orientação. Sua disponibilidade para esclarecer dúvidas, nossas conversas, reuniões, meus pedidos (às vezes extravagantes), a prontidão em fornecer feedbacks e a capacidade de incentivar e confiar em meu crescimento como pesquisador são qualidades que serei eternamente grato a você. Este trabalho representa não apenas uma realização pessoal, mas também uma reflexão do seu compromisso com a excelência acadêmica e com o desenvolvimento dos seus orientandos.

Agradeço do fundo do meu coração por ter tido um orientador tão excepcional e por acreditar em meu potencial. Sua influência positiva não se limita apenas a este trabalho, mas também impactará minha carreira e trajetória acadêmica no futuro. Sua contribuição é digna de profundo respeito e reconhecimento. Muito, muito obrigado por tudo.

Agradeço à minha mãe Ana Paula e ao meu pai Maurício (*in memoriam*) e meus avós Maria Imaculada e Marco Aurélio, que sempre estiveram ao meu lado, oferecendo amor, encorajamento e compreensão, sou imensamente grato.

Também gostaria de agradecer aos meus amigos e colegas diários no nosso laboratório e do Departamento de Engenharia Química, Bárbara Freitas, Guilherme Matos, Caio Xavier, Edelize Gomes, Bárbara Mitraud, Annielle Magalhães e Fernanda Abreu, que contribuíram com valiosas discussões e ideias que enriqueceram este trabalho, por compartilharem grandiosos momentos de alegria, loucuras, surtos, de

perspectivas, de alívios, das nossas saídas, risadas sinceras e necessitadas e, sobretudo, por uma amizade que tornou esta jornada ainda mais significativa.

Agradeço à Doutora Brunela Pereira com suas palavras encorajadoras, transferência de conhecimentos e ensinamentos, por sua presença constante e também por me motivar e acreditar em mim. Obrigado por também fazer parte da minha jornada.

À UFMG, de modo particular o Departamento de Engenharia Química, pela oportunidade de adquirir conhecimento e realizar esta pesquisa, expresse minha gratidão. Os recursos e a infraestrutura fornecidos foram essenciais para o desenvolvimento deste estudo.

Agradeço o apoio financeiro do CNPq e FAPEMIG pelas bolsas concedidas para a realização deste trabalho.

Agradeço à Maria, Lourdes, Thais e Padre Maurício por suas preocupações e zelo diário com minha entrega e compromisso neste projeto de dissertação.

Este projeto de dissertação é o resultado de um esforço conjunto e da generosidade de muitos. Agradeço a todos que fizeram parte deste processo direta ou indiretamente. Este trabalho não teria sido possível sem a ajuda e o apoio de cada um de vocês.

Não posso deixar de agradecer também à minha coorientadora Doutora Jorgimara Braga, por ser um exemplo de mulher pesquisadora e professora. Escrevo estas palavras com um coração cheio de gratidão e carinho. Quero expressar minha profunda apreciação por sua amizade, apoio e presença constante em minha vida. Nossos momentos juntos, as risadas compartilhadas, as conversas sinceras, os xingos e as aventuras que vivemos são tesouros que guardarei para sempre em meu coração. Sua amizade é um presente inestimável, e sinto-me verdadeiramente abençoado por tê-la como minha amiga.

Mesmo nos momentos difíceis, você esteve lá, oferecendo apoio inabalável com palavras de encorajamento. Desejo simplesmente cada dia mais dizer "obrigado" por ser essa coorientadora incrível que você é.

Por fim e mais significativamente, agradeço ao meu bom Deus que desde o início me permitiu viver a Sua graça em abundância e no final deste projeto, quero entregar os resultados, os desafios, as conclusões e todo o esforço dedicado a Ti como autor da verdade e da sabedoria.

"Confia no Senhor de todo o teu coração e não te estribes no teu próprio entendimento."
(Provérbios 3:5)

RESUMO

O aço galvanizado é composto por camadas de zinco puro e liga de zinco que influenciam o comportamento de corrosão desse material. Os revestimentos de aço galvanizado são aplicados em estruturas em todo o mundo, proporcionando uma proteção que prolonga a vida útil do material, seja por meio de barreira ou por proteção catódica. No entanto, muitas vezes exigem tratamentos adicionais de superfície, como o cromo (VI), para conter a corrosão acelerada, especialmente em ambientes agressivos com alta umidade ou salinidade. Infelizmente, o uso do cromo (VI) é limitado devido à sua toxicidade para humanos e o impacto ambiental. Portanto, é essencial desenvolver alternativas ecológicas e resistentes à corrosão para substituir os inibidores de corrosão à base de cromato. Para tanto, estão sendo estudados os filmes de silanos organofuncionais que são moléculas híbridas que conferem boa resistência à corrosão. Os estudos indicam que a adição de inibidores verdes nas soluções de silano tende a aumentar o poder inibitório dos filmes. Após este pré-tratamento uma das formas mais utilizadas para proteger o metal é isolando-o do meio corrosivo, aplicando um revestimento de resina à base epóxi. Neste contexto, este trabalho tem como objetivo avaliar o comportamento de um revestimento à base de resina epóxi aplicado na superfície do aço galvanizado pré-tratado com um filme de silano obtido por Tetraetoxissilano (TEOS) com γ -glicidoxipropiltrimetoxissilano (GPTMS) modificado com o pó da casca de alho (*Allium sativum* L.) como inibidor de corrosão. Foi verificada a efetividade da ancoragem e mecanismo de adesão do revestimento orgânico à base de resina epóxi com as propriedades do pré-tratamento utilizado do filme híbrido de silano com inibidor de corrosão natural, pelo teste de aderência, pull-off. O desempenho anticorrosivo do revestimento foi avaliado por meio das técnicas de Espectroscopia de impedância eletroquímica (EIE) e polarização potenciodinâmica em meio de NaCl 3,5% (m/v). Ademais, a avaliação das interfaces do substrato/revestimento e entre silano/epóxi foram realizadas pela técnica de microscopia eletrônica de varredura (MEV). Os sistemas de pintura também foram analisados por ensaios de aderência (pull-off). Os resultados dos ensaios de impedância eletroquímica mostraram que as amostras com filme de silano modificado com extrato de alho tiveram melhor desempenho anticorrosivo do que as chapas que não apresentavam este pré-tratamento aplicado, ambas acopladas ao revestimento orgânico, o que beneficiou a ancoragem da tinta aplicada, já que não estava destacada, resultando na melhor execução anticorrosiva desse sistema.

Palavras-chave: aço galvanizado; filme de silano; epóxi; inibidor natural; casca de alho.

ABSTRACT

Galvanized steel is formed by layers of pure zinc and zinc alloy which influence the corrosion behaviour of this material. Galvanized steel coatings are applied to structures all over the world, providing protection that extends the useful life of the material, either by means of a barrier or cathodic protection. However, they often require additional surface treatments, such as chromium (VI), to prevent accelerated corrosion, especially in aggressive environments with high humidity or salinity. Unfortunately, the use of chromium (VI) is limited due to its toxicity to humans and environmental impact. Therefore, it is essential to develop ecological and corrosion-resistant alternatives to replace chromate-based corrosion inhibitors. For this purpose, organofunctional silane films are being studied, which are hybrid molecules that provide good corrosion resistance. Studies indicate that the addition of green inhibitors to silane solutions tends to increase the inhibitory effect of the films. After this pre-treatment, one of the most widely used ways of protecting the metal is to isolate it from the corrosive environment by applying an epoxy-based resin coating over it.

In this context, this work aims to evaluate the behavior of an epoxy resin-based coating applied to the surface of galvanized steel pretreated with a silane film obtained by Tetraethoxysilane (TEOS) with γ -glycidoxypropyltrimethoxysilane (GPTMS) modified with garlic peel powder (*Allium sativum L.*) as a corrosion inhibitor. The anchoring effectiveness and adhesion mechanism of the organic coating based on epoxy resin was verified with the properties of the pretreatment used of the silane hybrid film with natural corrosion inhibitor. The anticorrosive performance of the coating was evaluated using electrochemical impedance spectroscopy (EIS) and potentiodynamic polarization in NaCl 3.5 wt.%. In addition, the substrate/coating and silane/epoxy interfaces were evaluated using scanning electron microscopy (SEM). The paint systems were also examined using pull-off tests. The results of the electrochemical impedance tests showed that the samples with the silane film modified with garlic extract had a better anticorrosive performance than the plates that did not have this pre-treatment applied, both coupled to the organic coating, which benefited the anchoring of the paint applied, resulting in the best anticorrosive performance of this system.

Keywords: galvanized steel; silane film; epoxy; natural inhibitor; garlic peel.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 - Camadas de Zn e Zn-Fe obtidas na Galvanização por imersão a quente	23
Figura 2 - Etapas do processo de galvanização por imersão a quente	24
Figura 3 - Produção de células fotovoltaicas no Brasil	26
Figura 4 – Funcionamento da energia solar.....	27
Figura 5 - Estrutura de um monossilano (a) e um bissilano (b).	32
Figura 6 - Representação do mecanismo de proteção por barreira.....	35
Figura 7 - Estrutura e fórmula molecular Alicina $C_6H_{10}OS_2$	41
Figura 8 - Curvas de polarização potenciodinâmicas obtidas para as amostras com filme de silano na ausência do pó da casca de alho para diferentes concentrações adicionadas no filme	42
Figura 9 - Diagramas de Bode módulo de impedância (A) e Bode ângulo de fase (B), para amostras na ausência e presença das diferentes concentrações de pó da casca de alho no filme de silano VS+GPTMS	43
Figura 10 - Diagramas de EIE obtido para o aço carbono SAE 1008 com e sem o filme de silano (TEOS/GPTMS) na ausência e na presença da casca de alho em solução de NaCl $0,1 \text{ mol.L}^{-1}$	44
Figura 11 - Constituintes das tintas.....	47
Figura 12 - Reação química para obtenção de uma resina epóxi a partir do Bisfenol A e da Epicloridrina	50
Figura 13 - Representação das possíveis reações entre um epoxissilano e revestimentos orgânicos	54
Figura 14 - Mecanismo anticorrosivo do revestimento silano-epóxi	55
Figura 15 - Diagrama de Bode, módulo de impedância de corpos de prova revestidos com silano e tinta em pó após (a) 2 horas (b) 48 horas de imersão em solução de Na_2SO_4	56
Figura 16 - Diagramas de bode e módulo de impedância para os sistemas inibidos com tinta de fundo alquídica com diferentes pré tratamentos após (a) 3 horas (b) 95 horas de imersão em solução de 3,5% em massa de NaCl	57
Figura 17 - Diagramas de bode e módulo de impedância para os sistemas inibidos com tinta de fundo alquídica com diferentes pré tratamentos após (c) 530 horas (d) 727 horas de imersão em solução de 3,5% em massa de NaCl	58
Figura 18 - Diagramas Bode de impedância eletroquímica para os sistemas revestidos com tinta epóxi base água com diferentes pré-tratamentos após em solução	

de 3,5% de imersão em massa de NaCl (a) 3hs (b) 530hs de imersão em massa de NaCl	59
Figura 19 - Representação gráfica do R_p , mostrando a relação linear entre a densidade de corrente e o potencial	61
Figura 20 - Curva polarização potenciodinâmica	63
Figura 21 - Curvas de Tafel para o aço carbono sem e com filme de silano na ausência e na presença dos inibidores, após 110 min de imersão em solução de NaCl 0,1 mol.L ⁻¹ . Sendo: (A) Silano com o Inibidor da casca de alho; (B) Silano com o Inibidor da casca do fruto do cacau; (C) Mistura dos inibidores; (D) Dupla camada das melhores concentrações dos inibidores.....	64
Figura 22 - Representação do Diagrama de Nyquist.....	65
Figura 23 - Representação Diagrama de Bode. (A) logaritmo do módulo de impedância ($\log Z $ versus $\log \omega$); (B) Ângulo de Fases ($-\Phi$ versus $\log \omega$).....	66
Figura 24 - Desenho esquemático para interpretação dos resultados.....	69
Figura 25 - Máscara de medição utilizada para a realização das medidas de espessura de camada seca	73
Figura 26 - Célula eletroquímica	74
Figura 27 - Embutimento para MEV/EDS.....	76
Figura 28 - Teste de Aderência pull-off	77
Figura 29 - Valores de média e desvio padrão da espessura seca do revestimento das amostras de aço galvanizado.....	78
Figura 30 - Curvas de polarização do aço galvanizado com e sem pré-tratamento de silano e inibidor de alho	80
Figura 31 - Diagramas de Bode ($ Z $ versus \log da frequência e ângulo de fase versus \log da frequência) para o aço galvanizado imersos em NaCl 3,5% m/v em 7 dias, na ausência e na presença de silano e inibidor de corrosão	82
Figura 32 - Diagramas de Bode ($ Z $ versus \log da frequência e ângulo de fase versus \log da frequência) para o aço galvanizado imersos em NaCl 3,5% m/v em 15 dias, na ausência e na presença de silano e inibidor de corrosão.....	83
Figura 33 - Diagramas de Bode ($ Z $ versus \log da frequência e ângulo de fase versus \log da frequência) para o aço galvanizado imersos em NaCl 3,5% m/v em 30 dias, na ausência e na presença de silano e inibidor de corrosão.....	84
Figura 34 - Diagramas de Bode ($ Z $ versus \log da frequência e ângulo de fase versus \log da frequência) para o aço galvanizado imersos em NaCl 3,5% m/v em 60 dias, na ausência e na presença de silano e inibidor de corrosão.....	85

Figura 35 - Diagramas de Bode (IZI versus log da frequência e ângulo de fase versus log da frequência) para o aço galvanizado imersos em NaCl 3,5% m/v em 90 dias, na ausência e na presença de silano e inibidor de corrosão.....	86
Figura 36 - Amostras de aço galvanizado após 90 dias de imersão NaCl 3,5% a) sem pré-tratamento b) monosilano sem lixa c) monosilano lixada d) com silano e inibidor lixada e) com silano e inibidor sem lixa	90
Figura 37 - Amostras de aço galvanizado com revestimento orgânico à base de resina epóxi após 90 dias de imersão em NaCl 3,5% a) sem pré-tratamento b) com silano e inibidor c) monocamada de silano.	91
Figura 38 - Imagens obtidas por MEV da região antes (a) e depois (b) da imersão em NaCl 3,5% do aço galvanizado sem pré-tratamento.....	92
Figura 39 - Imagens obtidas por MEV com pré-tratamento de silano + inibidor lixado da região antes (a) e de depois da imersão (b) em NaCl 3,5% e do aço galvanizado com pré-tratamento de silano + inibidor sem lixar antes (c) e depois (d) da imersão.....	93
Figura 40 - Imagens obtidas por MEV do aço galvanizado com monocamada de silano lixado da região antes (a) e depois da imersão (b) em NaCl 3,5% do aço galvanizado com monocamada de silano sem lixar antes (c) e depois (d) da imersão	94
Figura 41 - Teste de aderência pull-off (pós imersão) a) sem pré-tratamento; b) monosilano sem lixa c) monosilano lixada d) pré-tratamento sem lixa; e) pré-tratamento lixada;	96
Figura 42 - Teste de aderência pull-off (antes da imersão) a) sem pré-tratamento; b) monosilano sem lixa c) monosilano lixado d) pré-tratamento sem lixa; e) pré-tratamento lixada;	96

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

AISI - American Iron and Steel Institute;

BRANCO - Aço galvanizado SAE 1008;

CP - Corpo de prova;

E_{corr} - Potencial de corrosão;

EDS - Espectroscopia de Energia Dispersiva;

EIE - Espectroscopia de Impedância Eletroquímica;

FV - Fotovoltaico

GPTMS - 3-(glicidoxipropil)trimetoxissilano;

MEV - Microscopia Eletrônica de Varredura;

SEM - Scanning Electron Microscopy;

EDS - Energy Dispersive System;

OCP - Open Circuit Potential;

R_p - Resistência à polarização linear;

TEOS - Tetraetoxissilano;

|Z| - Módulo de impedância;

ANEEL - Agência Nacional de Energia Elétrica;

ABSOLAR - Associação Brasileira de Energia Solar Fotovoltaica.

SUMÁRIO

1. INTRODUÇÃO	17
2. OBJETIVOS	20
2.1. GERAL	20
2.2. ESPECÍFICOS	20
3. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	21
3.1. CORROSÃO METÁLICA	21
3.1.1. Corrosão atmosférica.....	21
3.2. AÇO GALVANIZADO	22
3.3. PAINÉIS FOTOVOLTAICOS	25
3.3.1. Corrosão em painéis fotovoltaicos	28
3.4. MÉTODOS DE PRÉ-TRATAMENTO	28
3.4.1. Processo de fosfatização	29
3.4.2. Processo de cromatização.....	30
3.4.3. Processo de silanização	31
3.4.3.1. Caracterização dos silanos	32
3.4.3.2. Silanos contendo inibidores de corrosão sintéticos	36
3.4.3.3. Silanos contendo inibidores de corrosão naturais	39
3.5. REVESTIMENTOS ORGÂNICOS.....	46
3.5.1. Composição dos revestimentos orgânicos.....	47
3.5.1.1. Veículo.....	47
3.5.1.2. Aditivos	48
3.5.1.3. Pigmentos.....	48
3.5.1.4. Resina epóxi	49
3.5.2. Mecanismos de proteção	51
3.5.2.1. Mecanismo de proteção por barreira.....	51
3.5.2.2. Mecanismo de proteção catódica	51
3.5.2.3. Mecanismo de proteção anódica.....	52

3.5.3. Sistema de pintura sobre silanos	52
3.6. TÉCNICAS ELETROQUÍMICAS.....	60
3.6.1. Potencial de Circuito Aberto.....	60
3.6.2. Resistência à polarização linear (Rp).....	61
3.6.3. Curvas de polarização potenciodinâmica.....	62
3.6.4. Espectroscopia de impedância eletroquímica (EIE)	65
3.7. TÉCNICAS DE CARACTERIZAÇÃO FÍSICO-QUÍMICA	68
3.7.1. Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)	68
3.7.2. Ensaio de aderência, Pull-off	69
4. MATERIAIS E MÉTODOS.....	70
4.1. MATERIAIS	70
4.2. MÉTODOS	70
4.2.1. Obtenção do inibidor de corrosão natural.....	70
4.2.2. Preparação da síntese sol-gel para produção do silano.....	71
4.2.3. Preparação do substrato de aço galvanizado	72
4.2.4. Aplicação do revestimento	72
4.2.5. Determinação da espessura das camadas secas de tinta.....	73
4.2.6. Ensaio eletroquímico.....	73
4.2.7. Caracterização físico-química das placas de aço galvanizado.....	75
4.2.7.1. Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) e Espectroscopia de Energia Dispersiva (EDS)	75
4.2.7.2. Teste de aderência, pull-off.....	76
5. RESULTADOS E DISCUSSÃO.....	78
5.1. Espessura	78
5.2. MEDIDA DE RESISTÊNCIA DE POLARIZAÇÃO LINEAR (Rp).....	79
5.3. POLARIZAÇÃO POTENCIODINÂMICA.....	80
5.4. ESPECTROSCOPIA DE IMPEDÂNCIA ELETROQUÍMICA (EIE).....	81
5.5. CARACTERIZAÇÕES MORFOLÓGICAS.....	89
5.5.1. Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)	91

5.5.2. Ensaio de aderência- pull-off	94
6. CONCLUSÕES	99
7. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	101

1. INTRODUÇÃO

No Brasil, foram gastos cerca de R\$ 261 milhões, o que corresponde a aproximadamente 3% do valor do último PIB calculado no ano de 2021 (R\$ 8,7 trilhões), com questões relacionadas à corrosão, evidenciando assim a importância de se trabalhar na proteção e prevenção desse fenômeno, conforme aferiu o último censo do IBGE em 2021 (INSTITUTO BRASILEIRO DE GEOGRAFIA E ESTATÍSTICA, 2022).

Por isso, deve-se investir no uso de produtos e em técnicas de alta qualidade para a conservação das estruturas metálicas, a fim de se evitarem os danos causados pela corrosão. Sendo assim, uma das técnicas mais promissoras utilizadas para proteção contra a corrosão na indústria é a galvanização cuja sua aplicação estende-se aos setores da indústria automotiva, petroquímica, na construção civil, eletrodomésticos (linha branca), e diversas outras aplicações industriais (PLOYPECH e colab., 2013).

O processo de galvanização atua com a finalidade de evitar e/ou amenizar a deterioração causada em chapas de aço carbono, dando à peça uma proteção contra a corrosão causada pela umidade do ar e água. Esta técnica se dá pela imersão do aço carbono em um banho de zinco fundido o qual reagindo com o oxigênio do ar constitui uma camada de óxido na chapa, proporcionando uma proteção ativa contra a corrosão atmosférica (PARANHOS; LINS; ALVARENGA, 2011).

Atualmente, são utilizados na indústria os pré-tratamentos de superfícies como fosfatização e cromatização após o processo de galvanização devido as suas vantagens funcionais de proteção, a fim de se garantir uma maior vida útil do material (GENTIL, 2022). Porém, estes métodos são amplamente desfavoráveis devido à sua alta produção de resíduos tóxicos ao meio ambiente e à saúde humana. Por isso, têm sido estudadas, cada vez mais, técnicas substitutas para esses pré-tratamentos, sendo essas menos agressivas e ambientalmente amigáveis, como os pré-tratamentos à base de silanos (OLIVEIRA et al., 2015).

Uma aplicabilidade dos aços galvanizados é na estrutura de painéis solares e com aumento da demanda energética mundial, sua utilização será cada vez mais frequente, levando a diminuição do uso de combustíveis convencionais, assim como seus grandes impactos ambientais. Logo, as pesquisas globais recentes têm buscado alternativas de fontes de energias sustentáveis e ambientalmente amigáveis (NATHANIEL e IHEONU, 2019; YURTKURAN, 2021).

Devido a essa tendência de aumento da procura em energia fotovoltaica e o aumento também da busca pelo controle da corrosão, estudos vêm sendo

acompanhados por inovações tecnológicas e sustentáveis, como o aumento da eficiência das células de silício, pela implementação de revestimentos anticorrosivos aplicados na estrutura do módulo fotovoltaico.

Neste contexto, o monitoramento da degradação destes módulos se torna necessário já que esta deterioração afeta diretamente a potência de saída do painel, a produção, desempenho e confiabilidade do sistema.

Pré-tratamentos à base de silanos estão sendo desenvolvidos como uma tecnologia promissora para modificação de superfícies e proteção anticorrosiva de muitos substratos metálicos como potenciais substitutos destes processos convencionais de cromatização e fosfatização nas indústrias de metais (DA COSTA e colab., 2019; DOS SANTOS, Tarcilla Silva e colab., 2020; OLIVEIRA, M. F, 2006; QIAN e colab., 2009; SOUZA, Kleber Gustavo Da Silva e colab., 2020; TOORANI e colab., 2020)

De acordo com Phanasgaonkar e seus colaboradores (2009), uma característica neste pré-tratamento de superfície à base de silanos é a formação de um filme denso e aderente ao substrato para impedir que a entrada de íons e de outros agentes agressivos se difundam para o substrato metálico, agindo como uma barreira hidrofóbica. No entanto, quando a água e íons agressivos atingem a superfície do metal, as camadas de silano não são capazes de garantir uma inibição ativa do processo de corrosão tão bem quanto o cromato e fosfato (FEDEL e colab., 2009).

Para que ocorra uma melhor proteção é fundamental que a rede siloxano (Si-O-Si) seja densa e hidrofóbica e pode-se fazer a incorporação de inibidores de corrosão na síntese da rota sol-gel. (DA COSTA et al., 2019; DA SILVA et al., 2019). Métodos como o uso de inibidores de corrosão estão entre os procedimentos comuns utilizados para prevenir a corrosão de metais, seja adicionando essas substâncias em eletrólitos ou na formulação de revestimentos (SARASWAT e YADAV, 2020).

Devido à natureza não tóxica, a presença de heteroátomos, ligações duplas conjugadas, grupos polares e anéis aromáticos, os extratos de plantas são considerados inibidores ecologicamente corretos e altamente eficazes em diferentes meios para se usar no combate à corrosão (ASFIA; REZAEI; BAHLAKEH, 2020). A utilização dos revestimentos orgânicos também é um procedimento de proteção para evitar que os agentes de degradação entrem em contato com o substrato metálico de interesse, a fim de se aumentar a vida útil do metal (JUSTINA e BASTOS, 2020). Porém, um dos problemas encontrados nos revestimentos é a falta de adesão junto ao substrato metálico levando o material à corrosão e ao deslocamento devido à exposição do

substrato ao clima ao qual está exposto. O deslocamento é um problema que deve ser analisado em diferentes perspectivas, podendo ser por mal preparo da superfície e também por essa baixa área de contato entre o substrato e o revestimento.

Dessa forma, os silanos são empregados atualmente como promotores de aderência nos revestimentos orgânicos (tintas, vernizes e adesivos) (RAHIMI e colab., 2011). Por isso é importante ressaltar que os filmes híbridos de silano não são projetados para interagir diretamente com uma solução corrosiva, mas para ser realmente um agente de acoplamento (FEDEL et al., 2009).

As misturas de silanos são largamente utilizadas para unir interfaces inorgânico-orgânicas, formando fortes ligações tornando-a mais estável possível, porém, a interação do silano com o substrato metálico depende das condições que estão submetidas a superfície do metal. Devido a essa viabilização de condições de superfícies torna-se necessário tratamentos iniciais de superfície para remover previamente os filmes de óxidos formados no aço devido à oxidação espontânea em sua superfície em contato com a atmosfera, pois os filmes de óxidos são pouco aderentes e impedem a aplicação posterior dos revestimentos protetores, prejudicando a sua adesão à superfície.

Diante desta circunstância, o presente trabalho tem como objetivo avaliar o desempenho de um sistema de pintura à base de resina epóxi com um pré-tratamento à base de silano Tetraetoxissilano (TEOS) + γ -glycidoxipropiltrimetoxissilano (GPTMS) modificado com o pó da casca de alho (*Allium sativum L.*) aplicado sobre a superfície do aço galvanizado, visando melhorar suas propriedades anticorrosivas, aplicando este sistema para estruturas de painéis solares.

A resistência à corrosão foi avaliada por técnicas eletroquímicas como a espectroscopia de impedância eletroquímica (EIE), resistência à polarização linear (R_p) e curvas de polarização potenciodinâmicas. A caracterização dos grupos funcionais presentes nas diferentes amostras foi realizada por microscopia eletrônica de varredura (MEV) acoplada a espectroscopia de dispersão de energia de raios X (EDS). Com o teste de aderência, *pull-off*, foi determinada a resistência interfacial de placas de aço pré-tratadas na superfície em contato com um revestimento orgânico à base de uma resina epóxi.

2. OBJETIVOS

2.1. GERAL

- Avaliar a compatibilidade do revestimento orgânico à base de resina epóxi com pré-tratamento à base de silano (TEOS + GPTMS) modificado ou não com inibidor de corrosão do pó da casca de alho na concentração de 1,77g/L.

2.2. ESPECÍFICOS

- Realizar ensaios eletroquímicos de espectroscopia de impedância eletroquímica (EIE) para as amostras de aço galvanizado contendo o revestimento à base de resina epóxi para avaliar a resistência à corrosão dos sistemas de recobrimentos silano/inibidor/tinta e silano/tinta sobre o substrato de aço galvanizado em diferentes tempos de imersão em NaCl 3,5% (m/v).
- Realizar ensaios de medições de resistência de polarização linear e polarização potenciodinâmica para as placas de aço galvanizado puro e com o pré-tratamento de aço/silano+inibidor, mas ambos sem revestimento orgânico aplicado em NaCl 3,5% (m/v).
- Caracterizar os revestimentos segundo suas propriedades morfológicas e químicas por meio das técnicas de MEV/EDS.
- Avaliar a capacidade de adesão da tinta sobre a camada de silano no substrato de aço galvanizado por meio do ensaio de *pull-off*.

3. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

3.1. CORROSÃO METÁLICA

A corrosão metálica pode ser definida pela deterioração espontânea do metal por ação química ou eletroquímica do meio ambiente aliados ou não a esforços mecânicos. A interação do meio influencia diretamente na espontaneidade da degradação do material, causando danos às suas propriedades. Essa interação ocorre quando metais e ligas reagem com o meio agressivo, formando um composto estável de produto de corrosão (GENTIL, 2022; MARULANDA CARDONA et al., 2017).

Este fenômeno causa um enorme prejuízo econômico e social no mundo, afetando as áreas industriais com graves problemas, como causar falhas e trincas em partes críticas dos equipamentos (FRAUCHES-SANTOS et al., 2014; GENTIL, 2022).

Por isso, devido aos impactos socioeconômicos que a corrosão pode causar, necessita-se do desenvolvimento de pesquisas e técnicas para investir no seu combate. Minimizar esse efeito é um dos pontos prioritários dentro das políticas de gestão industrial e empresarial no mundo, a fim de se aumentar a durabilidade dos equipamentos (PAULO GARCIA; RAMOS SANTOS, 2013; FONTANA, 1986; MCCAFFERTY, 2010).

3.1.1. Corrosão atmosférica

A corrosão atmosférica é a degradação de materiais causada pelo ar, umidade e pelos poluentes contidos nele (KOUSHIK e colab., 2021). O ar constitui o meio no qual os materiais estão mais frequentemente expostos e a oxidação do $\text{Fe}_{(s)}$ ocorre porque este elemento é termodinamicamente favorável na presença de $\text{O}_{2(g)}$ (THEODORE L. BROWN, 2016).

Por isso que a superfície do aço carbono deve ser sempre protegida da atmosfera e, caso isto não seja possível, deve-se procurar um procedimento alternativo que dificulte o progresso da reação anódica ou catódica, para diminuir a velocidade da reação de corrosão.

Bezerra e seus colaboradores (2019) mostrou que na presença do ar e umidade a corrosão do zinco se dá pelas reações 1, 2 e 3 que tem como produto final o carbonato de cálcio que por ser um filme fino e estável diminui a taxa de corrosão do zinco, como relatado nos trabalhos (CARBUCICCHIO e colab., 2008; COLOMBAN e colab., 2008; GALVINFO CENTER, 2011).



Bolger e Michaels, (1968) estudaram que uma boa aderência na interface substrato/revestimento é fundamental para a proteção contra corrosão, já que alguns revestimentos orgânicos podem falhar por causa de sua delaminação na superfície do substrato. Portanto, a proteção conferida por um revestimento a um determinado substrato depende da sua natureza química, das forças de coesão e adesão e da permeabilidade do eletrólito através desta película.

Em geral, os métodos mais comuns de proteção para isolar o metal do meio, consistem em cobrir a superfície com um revestimento metálico, inorgânico, orgânico (GENTIL, 2022).

3.2. AÇO GALVANIZADO

De acordo com o Instituto de Materiais Não Ferrosos (2010), o processo de galvanização é um processo químico, que consiste no depósito de finas camadas de revestimento de zinco na superfície do ferro ou aço, ou seja, um processo químico pelo qual se dá uma proteção superficial, com o objetivo de aumentar sua vida útil e protegê-lo da corrosão. Este zinco obtido pode ser aplicado de duas maneiras: pela imersão do mesmo em um banho de zinco fundido ou através da eletrodeposição na superfície do componente pelo uso da eletricidade.

No geral, costuma-se chamar o processo de galvanização a todo tratamento de superfície onde uma laminação de um metal menos nobre, portanto mais reativo, visa a proteção do outro metal, mais nobre, ao fenômeno de corrosão. O metal menos nobre que é fixado na parte externa da peça, é chamado de “metal de sacrifício”, porque ele se deixa ser degradado por elementos ambientais, enquanto o metal no interior se mantém preservado (GENTIL, 2022). Com isso, este recobrimento obtido no processo, apresenta uma boa resistência à corrosão atmosférica e, por essa razão, é tão empregado no revestimento de aços (CARPIO e colab., 2010), pois por meio deste processo de galvanização, consegue-se aumentar a vida útil do material.

Se a camada de zinco se mantiver contínua, sem qualquer danificação, atuará como uma barreira evitando que o oxigênio e a água entrem em contato com o aço, evitando a sua oxidação. Caso a camada apresente alguma descontinuidade que

permita a entrada do ar atmosférico com umidade, o zinco passa a atuar como ânodo, sofrendo corrosão (GENTIL, 2022).

O processo, que se dá por imersão à quente, configura camadas mais irregulares, mais espessas e com maior aderência e resistência mecânica, pois durante a imersão à quente, há a formação de fases híbridas de Fe e Zn, conferindo propriedades superiores ao aço galvanizado (INSTITUTO DE METAIS NÃO FERROSOS, 2010).

Como o zinco fundido encontra-se à uma temperatura em torno de 450°C, essas camadas intermetálicas de zinco são formadas no substrato do aço, conforme Figura 1. Essa camada de intermetálicos apresenta dureza e fragilidade ao material, fornecendo ao ferro uma proteção galvânica eficiente, uma vez que a camada externa, que é basicamente formada de zinco puro, confere ao metal uma proteção à abrasão e a impactos acidentais (INSTITUTO DE METAIS NÃO FERROSOS, 2010).

A galvanização por imersão a quente é a única em que há a reação metalúrgica entre Fe e Zn para a formação das camadas intermetálicas, pois na galvanização por imersão a quente o zinco fundido se difunde na rede cristalina da peça, fazendo com que o zinco seja parte da estrutura da superfície metálica (SILVA, I. F. R., 2018).

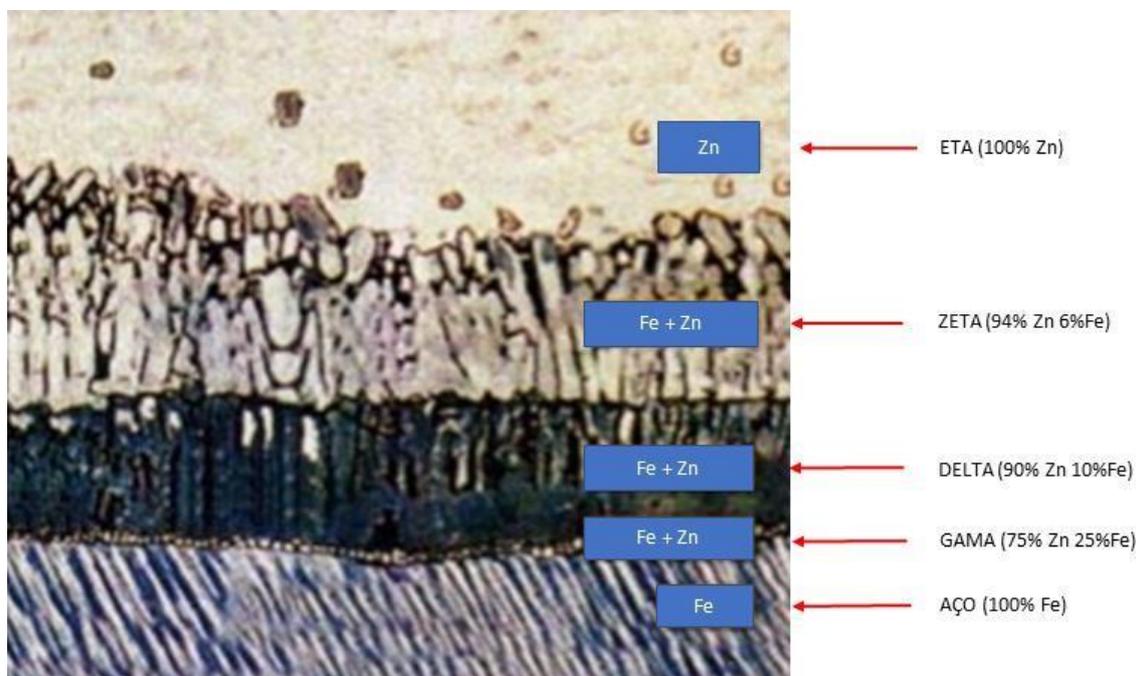


Figura 1 - Camadas de Zn e Zn-Fe obtidas na Galvanização por imersão a quente
Fonte: Adaptado de Instituto de metais não ferrosos (2010).

De acordo com o guia de galvanização por imersão a quente do Instituto de Metais Não Ferrosos (2010), assim como em todos os tratamentos de proteção de

estruturas em aço, é extremamente importante que a preparação da superfície do material seja realizada corretamente, pois somente assim se dará o processo de galvanização completo.

Iniciando o processo com a eliminação de impurezas através da limpeza da superfície metálica, é de extrema importância que esta superfície esteja livre de graxa, sujeira e também de incrustações (INSTITUTO DE METAIS NÃO FERROSOS, 2010). Para isso, esses contaminantes devem ser removidos através de uma variedade de processos que estão apresentados no Fluxograma apresentado na Figura 2.

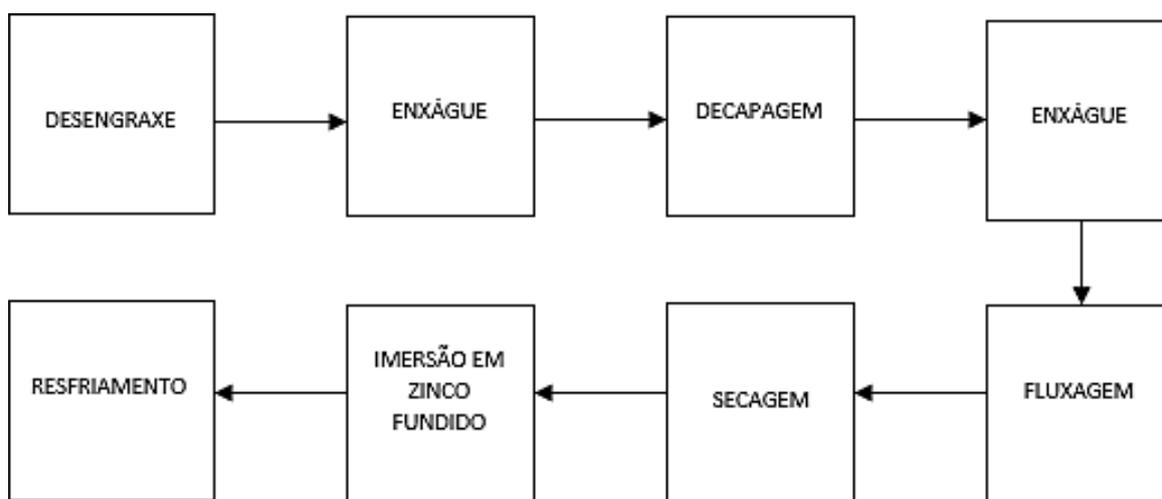


Figura 2 - Etapas do processo de galvanização por imersão a quente
 Fonte: Adaptado de Instituto de metais não ferrosos (2010)

É possível encontrar que a prática comum para o pré-tratamento de superfície se dá por retirar a graxa utilizando uma solução desengraxante alcalina ou ácida, na qual o material será mergulhado, para que a película do metal se ligue à base, evitando o problema de aderência de um metal sobre o outro. Somente a partir de então, a peça deve começar a ser lavada em água fria e imersa em ácido hidro clorídrico à temperatura ambiente, no processo de decapagem, afim de remover a oxidação e incrustações presentes em sua estrutura (INSTITUTO DE METAIS NÃO FERROSOS, 2010).

Após a etapa de enxágue, as peças passam por imersão em uma solução de fluxo usualmente composta de 30% de cloreto de amônia e de zinco entre 65°C e 80°C. A etapa de fluxagem remove os últimos resíduos de óxido da superfície, permitindo assim, uma melhor interação entre o zinco fundido e o aço no final do processo (INSTITUTO DE METAIS NÃO FERROSOS, 2010). Em seguida, a estrutura em aço é imersa no zinco fundido (450°C), durante cerca de quatro a cinco minutos, podendo ser mais extensa para peças que possuem alta inércia térmica ou quando o zinco deve alcançar áreas internas. Por fim, a peça passa pelo processo de imersão da chapa em

um tanque com água que possui a função de resfriar a peça, retardando o início da reação do zinco a altas temperaturas com o oxigênio da atmosfera e para evitar a degradação do banho de passivação (INSTITUTO DE METAIS NÃO FERROSOS, 2010).

Pelo fato de serem mais resistentes a intempéries, névoas salinas e possuírem longa durabilidade, as estruturas de painéis fotovoltaicos têm sido estudadas e projetadas a partir de perfis metálicos galvanizados a fogo como alternativas para a proteção contra corrosão.

3.3. PAINÉIS FOTOVOLTAICOS

Devido ao aumento da importância da geração de energia fotovoltaica a nível mundial e à sua crescente demanda energética, tem-se verificado uma contínua aposta cada vez maior nessa fonte de energia.

No Brasil observou-se essa grande expansão na capacidade de painéis fotovoltaicos instalados nos últimos dois anos, com os primeiros gigas watts (GW) de usinas fotovoltaicas de energia entrando em operação. De acordo com a Agência Nacional de Energia Elétrica (ANEEL), em fevereiro de 2021, a potência outorgada dos sistemas fotovoltaicos em operação no país é de aproximadamente 3,3 GW sendo que estão previstos cerca de 1,2 GW de potência em empreendimentos já em construção e 13,9 GW em obras não iniciadas (ANEEL, 2021).

O gráfico da Absolar, (2022) apresentado na Figura 3, ilustra o aumento do uso da energia solar fotovoltaica no Brasil ao longo dos últimos anos. É evidente que, recentemente, foram alcançados vários marcos significativos que consolidam a importância desse setor no país.

Evolução da Fonte Solar Fotovoltaica no Brasil

Fonte: ANEEL/ABSOLAR, 2022.

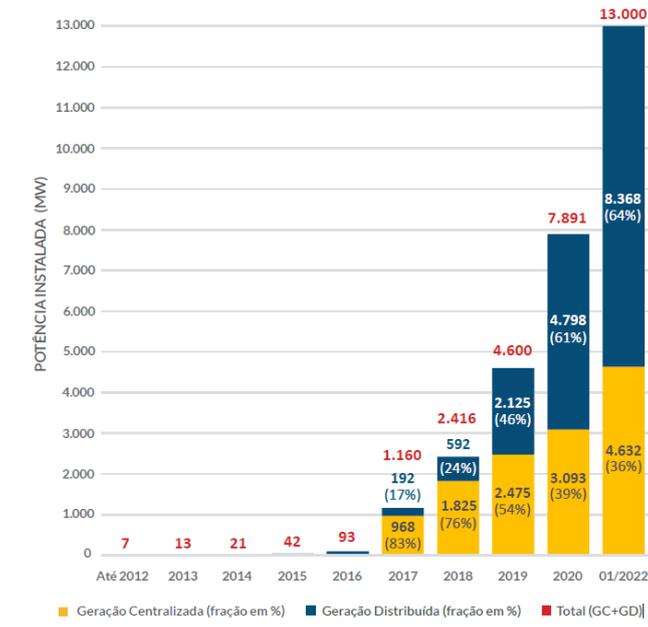


Figura 3 - Produção de células fotovoltaicas no Brasil
Fonte: Aneel/Absolar (2022)

Mediante os estudos do processo de galvanização supracitados e das análises presentes no Instituto de Metais Não Ferrosos, (2018), o aço galvanizado pode ser uma ótima alternativa para proteção contra corrosão de estruturas de painéis fotovoltaicos, já que o processo de galvanização reduziria os custos dos produtos e aumentaria a sua durabilidade, com o recobrimento total do zinco nas estruturas dos painéis fotovoltaicos.

A energia solar fotovoltaica torna-se uma opção viável devido a sua natureza limpa e renovável e por ser uma fonte de energia amplamente disponível (HEREHER; EL KENAWY, 2020; MAGAZZINO; MELE; SCHNEIDER, 2021). A energia é obtida através da irradiação solar por meio da conversão direta da luz em eletricidade, sendo que a unidade fundamental para este processo de conversão são os módulos constituintes de células fotovoltaicas (ASSUNÇÃO. H. D, 2014; GOMES et al., 2018).

Assunção (2014) afirma que a energia solar fotovoltaica se consolida como uma importante fonte alternativa no mercado de energia renováveis, devido a suas inúmeras vantagens que a torna viável, pelo fato de sua tecnologia ser bastante difundida, ambientalmente sustentável e com o retorno de investimento atrativo, incluindo os custos em relação à sua manutenção (CHEN e colab., 2019).

O efeito fotovoltaico possui um funcionamento onde faz com que fótons da luz estimulem elétrons a saltar para camada de condução originando uma tensão e corrente elétrica, gerando uma diferença de potencial elétrico (BARRETO; PERES et al., 2016; CARVALHO; CAPELOSSI, 2018)

Na placa, várias células solares sobrepostas em lâminas delgadas de silício cristalino são interconectadas apropriadamente a fim de se obter a tensão e corrente desejadas. Quando a placa estiver exposta à luz (Figura 4), ela então produzirá eletricidade conectada a um inversor para converter corrente contínua (CC) em corrente alternada (CA) para poder ser usada diretamente ou ainda para ser utilizada posteriormente quando a luz solar não estiver disponível, ficando armazenada em sistemas de baterias (PERES e colab., 2016; SHAIKH, 2017).

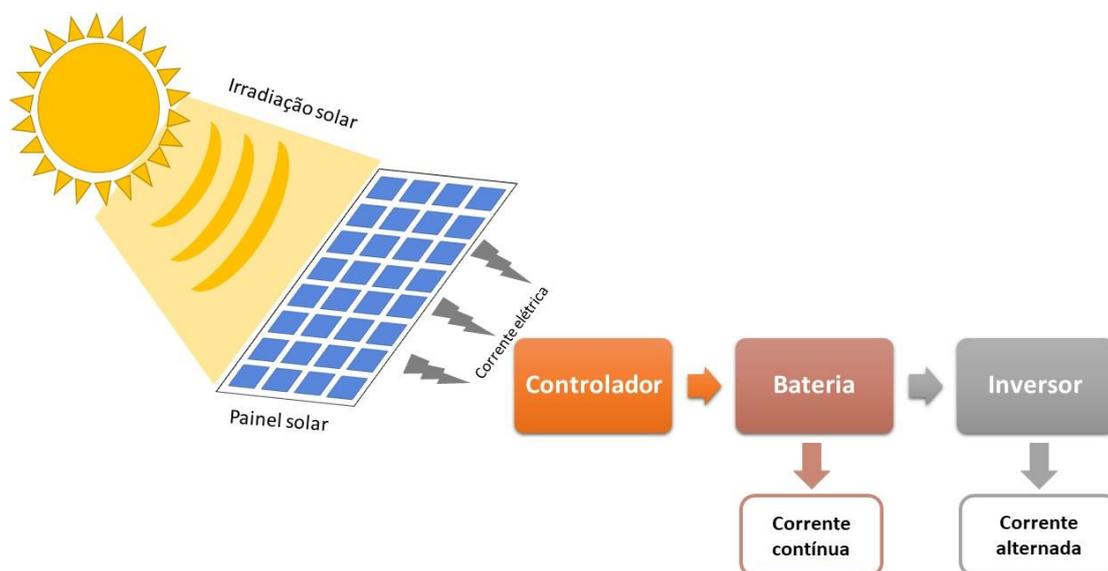


Figura 4 – Funcionamento da energia solar
Fonte: Adaptado de Shaikh (2017)

A principal desvantagem dos painéis solares segundo Wilberforce e seus colaboradores (2019), é que essa estrutura de painel solar está sujeita a exposições diferentes de variações climáticas, acarretando em falhas na rede, nos inversores e causando a degradação do módulo, necessitando da instalação de um sistema de armazenamento de energia.

Existem diversas causas que provocam as reduções no desempenho deste sistema, por exemplo: o descasamento de módulos (mismatch), perdas nos condutores e conectores, sobretudo a degradação de módulos provocados pela corrosão, descoloração e degradação induzida por potencial ou pela luz (RUVIARO et al., 2018).

3.3.1. Corrosão em painéis fotovoltaicos

O desempenho de um sistema fotovoltaico está diretamente ligado às condições ambientais e climáticas do qual é submetido, como a irradiação solar, a incidência ultravioleta, penetração de água e umidade. Enquanto fatores como progressivas falhas no mecanismo afetam o desempenho e a confiabilidade do sistema fotovoltaico como um todo, a longo prazo (MAKRIDES et al., 2010).

De acordo com o número crescente da instalação de painéis fotovoltaicos no país, aumenta-se também a necessidade de novos métodos para garantir a confiabilidade e o desempenho das usinas (OLIVEIRA et al., 2020).

O afastamento da estrutura metálica faz com que a umidade e a água entrem na borda do material laminado dos módulos, causando o principal motivo de risco elétrico, degradações químicas e físicas entre a célula e a armação metálica que podem acelerar o processo de corrosão (SKOCZEK e colab., 2008). Além disso, o elemento químico sódio, presente na composição do vidro é reativo com a umidade, sendo essa reação o fator responsável pela corrosão nas bordas dos módulos (NDIAYE et al., 2013).

Levando em consideração este fator corrosão, é importante considerar qual é o tipo de material que a moldura das placas é elaborada, sendo esta a parte externa estruturante do módulo, pois é através desta moldura que é feita a fixação deste módulo (PORTARIA, 2023).

De acordo com Silva (2018), caso o suporte seja feito de um metal diferente daquele que constitui os pontos de fixação dos painéis, é necessário isolá-los uns dos outros, para que se impeça a chamada corrosão galvânica, que ocorre quando metais ou ligas com potenciais eletroquímicos diferentes são juntamente acoplados.

Por isso, afim de garantir a longevidade do projeto, os materiais como parafusos e porcas utilizados na instalação da estrutura devem ser de material compatível com todo o equipamento, considerando a resistência à corrosão e a formação de par galvânico, para que se consiga garantir a durabilidade de todos os componentes individuais.

3.4. MÉTODOS DE PRÉ-TRATAMENTO

Os tratamentos superficiais anticorrosivos que antecedem a pintura (pré-tratamentos ou tratamentos de conversão) aplicados sobre o aço galvanizado têm sido tema de inúmeras pesquisas, incluindo recentemente os pré-tratamentos que sejam ambientalmente menos agressivos do que os já utilizados.

3.4.1. Processo de fosfatização

Um pré-tratamento químico comumente utilizado nas indústrias para promover uma maior adesão da tinta na superfície do substrato, é o revestimento de conversão à base de fosfato de zinco (DOERRE e colab., 2018). A maior adesão da tinta ocorre devido a formação de uma camada de conversão, que consiste em um óxido, hidróxido ou sal do metal formado através de reações eletroquímicas proveniente do ataque do metal por um oxidante presente na solução (DONOFRIO, 2003; ZEBHOUR e ALMEIDA, 2002).

De acordo com Aquino (2006), as principais propriedades existentes na película de fosfato são: baixa porosidade; alto poder isolante; grande aderência à superfície metálica; boa afinidade pelos óleos e vernizes e baixo custo de aplicação. A desvantagem deste processo está na menor resistência à corrosão quando comparada com a camada de cromo. A proteção à corrosão propiciada pela camada de fosfato, sem um revestimento de selagem, é de baixa ordem, mas quando em conjunto com películas de pintura, é consideravelmente grande.

Por isso a maior aplicação da fosfatização é na forma de pré-tratamento em sistemas de pintura, já que este pré-tratamento proporcionará um aumento da aderência entre o substrato metálico e a camada de tinta. O aumento da aderência se dá através de fatores físicos, como o aumento dos sítios de ancoragem, e também fatores químicos, como a reação dos fosfatos solúveis com resinas insaturadas (SOUZA, 2010).

As camadas fosfatizadas utilizadas como base para pintura são geralmente submetidas a um tratamento (passivação ou selagem) em uma solução contendo íons de cromo (hexa ou trivalente). Esta prática proporciona um aumento na resistência à corrosão (ZEBHOUR; ALMEIDA, 2002).

Uma configuração básica do processo de fosfatização se dá em torno de sete etapas para todo o processo, dependendo da necessidade: desengraxe, enxágue, refinador, fosfato, enxágue, passivação e enxágue. Além deste elevado número de etapas exigido também se tem como desvantagem o alto consumo de energia requerido no aquecimento dos banhos, o aumento da massa das peças após a fosfatização com consequente aumento de suas dimensões e os resíduos gerados no processo que contém metais pesados (SOUZA, 2010).

3.4.2. Processo de cromatização

O cromo é o 7º elemento mais abundante na Terra (P. e colab., 2018), que se distribuiu para águas subterrâneas e superficiais, devido às suas extensas aplicações industriais como a mineração, indústria têxtil, siderurgia, entre outros (TUMOLO e colab., 2020)

O cromo pode existir em diferentes formas: divalente (Cr (II)), trivalente (Cr (III)) e hexavalente (Cr (VI)), das quais o Cr (III) e o Cr (VI) são as formas mais estáveis e predominantes (BAKSHI e PANIGRAHI, 2018; SARAVANAN e colab., 2021). O Cr (VI) está entre os 14 mais significativos produtos químicos que representam uma ameaça para os seres humanos (AIGBE e OSIBOTE, 2020), mesmo em concentrações na ordem de parte por bilhão (PRADHAN e colab., 2017). Ele é listado pela Agência de Proteção Ambiental dos Estados Unidos (USEPA) entre os dezessete produtos químicos que representam maior ameaça aos humanos, identificando-o como um contaminante do grupo A (SINHA e colab., 2018).

Placas de aço revestidas com zinco e cromatização são exemplos de revestimentos que buscam melhorar a resistência ao fenômeno de corrosão, como um acabamento para as superfícies metálicas (COOK, 1998). São muito utilizados convencionalmente nas indústrias com o objetivo de diminuir a ação da corrosão, porém, deve-se levar em consideração para a utilização do processo de cromatização, as exigências de tratados internacionais vigentes, tendo em vista que estes processos possuem algumas desvantagens, como a elevada toxicidade dos sais de cromo hexavalente ao meio ambiente. Estes íons são cancerígenos e tóxicos o que faz com que se incentive a procura de metodologias alternativas (JAZBINSEK L. A. R., 2014; REGINA e TOCCHETTO, 2004; ZANDI ZAND e colab., 2014)

Por isso, muitas questões também são discutidas atualmente sobre estes processos, principalmente em termos do cumprimento de normas ambientais levando em consideração a dificuldade de se encontrar algum lugar adequado para o descarte dos resíduos destes compostos, o que vem inviabilizando a aplicação desses revestimentos e promovendo, assim, o incentivo ao desenvolvimento de alternativas que sejam ecologicamente corretas (DOERRE e colab., 2018).

Devido à grande exposição do aço em diferentes meios agressivos, susceptível ao fenômeno de corrosão, as pesquisas focam na melhoria de suas propriedades mecânicas e superficiais, como o uso de pré-tratamentos, aplicações de revestimentos e inibidores de corrosão. Por isso, novas linhas de pesquisas estão sendo abordadas a

fim de se produzir pré-tratamentos de superfícies não tóxicos ao meio ambiente (BENEDICTO MAINIER; RITA DE CASSIA MOREIRA DA SILVA, 2004; PARANHOS, 2010; MARULANDA CARDONA et al., 2017;; MACHADO, 2019).

Nesse sentido, tendo em vista a redução dos riscos causados à saúde do ser humano, a diminuição à ação da corrosão no substrato e dos impactos ambientais gerados, busca-se desenvolver estudos sobre novas tecnologias ambientalmente amigáveis, controlando este fenômeno por meio do desenvolvimento de técnicas que possam então monitorar sua evolução (OLIVEIRA et al., 2015).

Com isto, estão sendo estudados os filmes de silano como alternativa de pré-tratamento de superfície, por aumentarem a compatibilidade das superfícies metálicas com os sistemas de pintura e proporcionar menor custo, facilidade de aplicação e ainda produzirem resíduos tóxicos de baixo impacto para o ambiente, afim de se promover a substituição destes processos poluentes por processos ecologicamente limpos em um mercado no qual as questões ambientais têm se apresentado como um significativo diferencial competitivo (AL-SAAD; BANERJEE; RAMAN, 2017; DA COSTA et al., 2019; DOS SANTOS; COTTING; CAPELOSSI, 2020; SOUZA et al., 2020; TOORANI et al., 2020).

Busca-se então, empregar os filmes de silanos como excelentes promotores de aderência nos revestimentos orgânicos (tintas, vernizes e adesivos), quando aplicados em superfícies metálicas, tornando-as o mais estável possível para receber a pintura e favorecer assim a ligação metal/silano dificultando a ação do processo de corrosão (RAHIMI e colab., 2011).

3.4.3. Processo de silanização

Os estudos realizados a partir de pré-tratamentos com base na deposição de filmes de silano sobre muitos metais são considerados potenciais substitutos ambientalmente amigáveis dos pré-tratamentos baseados nos processos de cromatização.

Devido a sua boa relação ao meio ambiente e por oferecerem uma boa compatibilidade com interfaces orgânicas-inorgânicas do material e proteção no mínimo igual àquelas fornecidas pelos fosfatos e cromatos a fim de se melhorar as propriedades de interface do material, os filmes de silanos têm apresentado um ótimo desempenho quando aplicados em superfícies metálicas, já que os silanos são moléculas híbridas e apresentam em sua estrutura grupos funcionais orgânicos, como metoxi ou etoxi ligados a átomos inorgânicos de silício, que conferem a esses compostos grande flexibilidade e

compatibilidade de adesão com tintas ou outros revestimentos orgânicos (HANSAL et al., 2006; KONG; LU; WU, 2009; OLIVEIRA et al., 2015; SETH et al., 2007; ZHU; VAN OOIJ, 2003; OOIJ et al., 2005).

3.4.3.1. Caracterização dos silanos

Os silanos são moléculas cujo elemento central é o átomo de silício com mais quatro ligantes. Quando um dos seus ligantes for do tipo orgânico, essa molécula é chamada de organosilano, que podem ser divididos de acordo com a quantidade de silício presente em seu monômero, por exemplo, são monossilanos quando possuem um elemento de silício e bissilanos quando possuem dois elementos de silício (ASTAKHOVA et al., 2019). Estas estruturas químicas podem ser representadas conforme Figura 5.

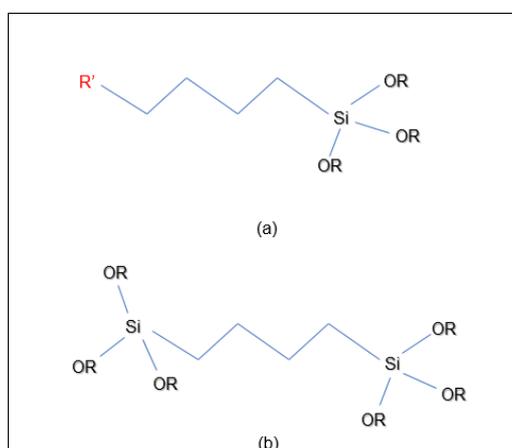


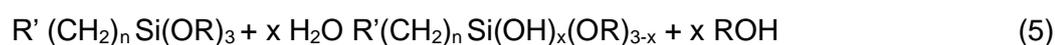
Figura 5 - Estrutura de um monossilano (a) e um bissilano (b).
Fonte: Adaptado Maisonnave (2010).

Os organosilanos são descritos como compostos de estrutura química representada por $X_3Si(CH_2)_nR$, onde R é um grupo organofuncional (vinil (-C=C), amino (-NH₂)) capaz de reagir com uma película orgânica e X representa um grupo alcoxi hidrolisável, como um etóxi (-O-C₂H₅) ou metóxi (-O-CH₃) (NAZEER; MADKOUR, 2018; CAPELOSSI, 2011; BEZERRA, 2019). Ou seja, uma molécula de silano é basicamente formada por uma cadeia de carbono e hidrogênio, porém os átomos de carbono são substituídos por átomos de silício.

Segundo Al-Saadi e seus colaboradores, (2017) os filmes de silano são bons mediadores que podem melhorar a compatibilidade dos revestimentos orgânicos com a superfície metálica. São os silanos que possuem grupos organo não-funcional (alquil, metóxi-, etóxi- e/ou acetóxi) ligados ao átomo de silício que permitem a formação dos grupos silanóis (Si-OH) que são responsáveis pela ancoragem da molécula do silano ao

substrato. Por esta razão são chamados de híbridos, pois apresentam estas propriedades químicas orgânicas e inorgânicas que conferem a esses compostos grande versatilidade.

A molécula de silano está ligada à superfície do metal por uma de suas extremidades através do grupo silanol (Si-OH) formado durante a hidrólise da solução de silano e por um grupo organofuncional que está ligado ao filme orgânico de silano, promovendo a adesão entre o substrato metálico e o revestimento orgânico, conforme Equação 5 (BAJAT et al., 2010).



O Tetraetoxissilano (TEOS) é um dos silanos trabalhados nesta pesquisa, caracterizado como monossilano não funcional de processamento barato e de simples adaptação em processos para formulação de filmes homogêneos em grandes áreas de substratos, funcionando como uma boa camada intermediária entre o revestimento e o substrato, podendo ser empregado para proteger aços galvanizados como revestimento final (ALVES, 2019; TOORANI et al., 2020).

Os filmes a base de TEOS são normalmente frágeis, em consequência à incorporação e evaporação de produtos químicos após o processo de cura e possuem limitações para produzir filmes com mais de 1 µm de espessura (ALVES, 2019; HERNÁNDEZ-BARRIOS et al., 2017). Para superar esse problema, são produzidos os filmes híbridos pela incorporação de organossilanos via síntese sol-gel (EL-HADAD et al., 2014).

Segundo os autores Kunst e seus colaboradores, (2014, 2015), Sakai e seus colaboradores, (2012) um filme híbrido baseado em TEOS forma uma barreira física homogênea, compacta e resistente, protegendo e garantindo a integridade dos substratos metálicos em meios corrosivos.

O outro silano utilizado o 3-(glicidoxipropil) trimetoxissilano (GPTMS) é um monossilano bifuncional com três grupos metoxi em um lado da estrutura e um grupo epóxi do outro, com a vantagem de ser espontaneamente hidrolisável (SOUZA, 2017).

Uma vantagem significativa da funcionalização deste silano é aprimorar a aderência das tintas que são aplicadas posteriormente no substrato metálico (CENDRON, 2016).

Estes filmes de silano vão reduzir a velocidade de contato da água, eletrólitos e oxigênio até a superfície do metal, postergando as reações de oxirredução, pelo fato de

serem bons agentes de acoplamento que acabam formando ligações fortes entre o metal e a camada de pintura. Sendo assim, as propriedades mais importantes dos filmes de silano, que proporcionam essa proteção à corrosão, devem-se ao grau de hidrofobicidade do filme e à formação de fortes ligações covalentes Me-O-Si (OOIJ et al., 2005; PALANIVEL; ZHU; VAN OOIJ, 2003).

Porém, antes da deposição de qualquer revestimento em uma superfície metálica é de extrema importância que seja realizada uma preparação eficiente da superfície, porque muitos defeitos encontrados em revestimentos são decorrentes de falhas deste tratamento preliminar de preparação da superfície metálica para receber as propriedades protetoras do revestimento (Z. PANOSSIAN, 1993).

A seleção do pré-tratamento empregado depende do metal de trabalho. No entanto, de maneira geral, o processo de polimento da superfície proporciona uma maior uniformidade na área a ser revestida, enquanto o aumento da rugosidade da superfície afeta a adesão mecânica do revestimento de silano ao metal (GALVELE, 1979).

Segundo Titz e seus colaboradores (2010), preparar uma superfície metálica significa executar operações que permitam obter limpeza e características necessárias para se ter uma boa adesão do revestimento. O pré tratamento tem como objetivo tornar esta superfície do metal o mais estável possível, de modo que se torne uma base para receber a pintura e favorecer a ligação do silano com o substrato.

Os silanos são então introduzidos como promotores de adesão entre dois materiais para fornecer proteção superior à superfície do metal e poder ser aplicado nesta superfície em um processo sol-gel, combinando propriedades inorgânicas (estabilidade térmica e química) e orgânicas (processabilidade e flexibilidade) para agregar as melhores propriedades de cada composto, além de possuírem a vantagem de produzir filmes finos sobre as superfícies (moléculas auto-organizáveis), conferindo uma resistência equivalente à corrosão aos filmes de cromatos (DARIVA; GALIO, 2016; EL-LATEEF; ABU-DIEF; MOHAMED, 2017; SOUZA, 2017).

A velocidade da reação de hidrólise e condensação num processo sol-gel é diretamente influenciada pelo pH, pois as reações desses fenômenos ocorrem simultaneamente e são catalisadas por ácido ou base, influenciando a taxa de atuação das reações (BEZERRA, 2019).

No trabalho de Dos Santos e seus colaboradores (2020), foi avaliada a corrosão do aço galvanizado em NaCl 0,1 mol/L, tratado com diferentes concentrações de filme

de silano viniltrietoxissilano (VS) e com distintos tempos de hidrólise da solução (30 min, 45 min e 60 min).

Foi observado que dentro das condições de preparo a melhor concentração de silano (VS) na formação de um filme com boa eficiência na proteção à corrosão para o aço galvanizado foi a condição que continha 4% de silano (VS) com o tempo de hidrólise de 60 min., pois nesta concentração foi observado que o aumento do tempo de hidrólise proporcionou um aumento gradativo no desempenho anticorrosivo do filme.

Os silanos não sofrem reações eletroquímicas em solução ou em seu estado puro, ou seja, as moléculas de silano não podem ser reduzidas ou oxidadas, a não ser que o grupo funcional presente no silano possua atividade eletroquímica. Entretanto, a maioria dos grupos organofuncionais não apresenta atividade eletroquímica (VAN OOIJ et al., 2005).

Deste modo, os filmes de silano agem principalmente como uma camada do tipo barreira (OOIJ e colab., 2005), funcionando pelo bloqueio do acesso do eletrólito com a peça metálica, como apresentado na Figura 6.

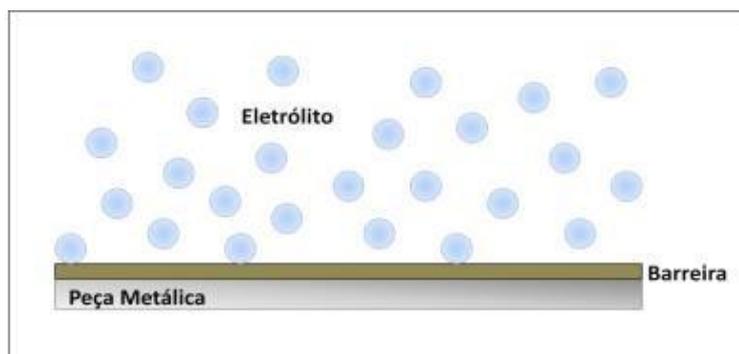


Figura 6 - Representação do mecanismo de proteção por barreira
Fonte: Gabbardo (2011)

Assim, quanto mais homogêneo for o filme, melhor será o efeito barreira. Mas deve ser levado em conta que filmes muito espessos, também são muito quebradiços, limitando a espessura do filme para que a barreira seja de fato, eficiente (OOIJ et al., 2005).

Os sistemas de filmes sol-gel híbrido têm maior flexibilidade, temperaturas de cura mais baixas, maior espessura, melhores propriedades morfológicas e são menos suscetíveis a rachaduras do que os filmes de base alcóxi convencionais (HERNÁNDEZ-BARRIOS et al., 2017).

Cada vez mais nos últimos anos, o estudo do uso de silanos vem sendo feito por muitos pesquisadores antes da aplicação do revestimento orgânico sobre a superfície metálica, justificando sua eficiência na proteção contra diferentes formas de corrosão, que se dá principalmente pela boa adesão do filme ao substrato por meio das ligações Me-O-Si e Si-O-Si, protegendo o metal da corrosão atmosférica por um período de 6 meses a 1 ano. (PALANIVEL; ZHU; VAN OOIJ, 2003; VIGNESH MARUDHANAYAGAM PALANIVEL; ENGINEERING, 2000).

3.4.3.2. Silanos contendo inibidores de corrosão sintéticos

Os silanos então, de forma geral, demonstram eficiência em relação a resistência à corrosão e de adesão a um sistema de pintura aplicado posteriormente. Uma maneira de buscar a melhora dessas interações é a incorporação de uma segunda camada na superfície do filme com objetivo de explorar uma melhor proteção à corrosão do substrato metálico (SANTOS, S. L. B. S., 2021).

Porém, mesmo com a utilização de uma dupla camada do filme, alguns problemas ainda podem levar ao ataque corrosivo, como a presença de pequenos poros ou microfissuras que facilitam a difusão do eletrólito e o acúmulo de espécies agressivas na interface do filme/substrato. Por isso, as excelentes propriedades anticorrosivas e mecânicas dos filmes de silano podem ser adaptadas e melhoradas ainda mais pelo fortalecimento dos revestimentos através de algumas modificações (ALIBAKHSHI et al., 2018a; TOORANI et al., 2020).

O objetivo dessas modificações é aperfeiçoar os possíveis problemas que os filmes de silano depositados sobre superfícies metálicas apresentam em comparação aos processos de cromatização (MAISONNAVE, 2010), como áreas com baixa reticulação favorecendo o contato do eletrólito com o substrato, de forma a substituir completamente as camadas de cromatização pelos filmes modificados de silano.

Essas modificações estão centradas na adição em concentrações adequadas de micropartículas e inibidores de corrosão aos filmes de silano com o objetivo de atrasar ou de minimizar o processo corrosivo, aumentando a resistência à corrosão dos substratos metálicos pré-tratados, por influenciarem na cinética das reações químicas, atuando como uma camada de barreira, reduzindo o acesso das espécies agressivas e, geralmente é eficaz em pequenas concentrações (OOIJ et al., 2005; OGUIZE et al., 2004; ALIBAKHSHI et al., 2018; TOORANI et al., 2020; MONTICELLI, 2017; SUEGAMA et al., 2008; TRABELSI et al., 2005; MONTEMOR et al., 2006; MAISONNAVE, 2010).

Uma definição de inibidor de corrosão é dada por Vichessi e seus colaboradores, (2016), que o representa como uma substância química ou como uma combinação de substâncias que ao serem acrescentadas em concentrações muito baixas em um meio agressivo, vão ser eficazes na redução ou prevenção da corrosão sem que ocorra reação significativa com o meio imerso.

Os inibidores de corrosão comumente utilizados são compostos químicos sintéticos que se caracterizam por elevados custos e toxicidade à saúde humana (EDOZIUNO et al., 2020).

Segura e seus colaboradores (2012), analisou o efeito de diferentes tratamentos da superfície do aço carbono, antes da aplicação do revestimento híbrido TEOS/GPTMS/Ce. Onde foi observado que a modificação no filme melhorou as propriedades protetoras dos filmes híbridos de silano e concluiu mostrando que o tratamento superficial é um fator de extrema relevância para analisar o revestimento híbrido aplicado.

D. Li e seus colaboradores (2021), apresentou estudos sobre os nano contêineres rGO/SiO₂ sintetizados e carregados com benzotriazol (BTAH) adicionados ao filme de silano sintetizados, preparados como revestimentos de proteção contra corrosão. Os resultados mostraram que os nano contêineres rGO/SiO₂ funcionalizados com silano apresentaram excelente capacidade de dispersão e carga, além de reduzir defeitos e micro poros, proporcionando resistência à permeabilidade aprimorada e conseqüentemente resistência à corrosão.

Peng, Man (2009), utilizou o sal de lantânio de terras raras e o *trimethoxy(vinyl)silane* em substituição do processo de cromatização para o aço galvanizado. Os resultados obtidos pelas técnicas de espectroscopia de impedância e câmara de névoa salina demonstraram que o inibidor de terras raras e o silano aplicados, proporcionaram um desempenho anticorrosivo mais eficaz do que o obtido pelo tratamento à base somente de cromo.

Diversos trabalhos relatam a respeito da adição de íons cério aos pré tratamentos de silanos no aço galvanizado: Kong, Lu, Wu (2009) compararam a proteção da corrosão para o filme de silano incorporado ou não com o cério e os resultados eletroquímicos mostraram que a presença desses íons no revestimento de zinco prejudicou na ocorrência da reação de corrosão, reduzindo a taxa de reação anódica e catódica de acontecer, efeitos comprovados no maior valor encontrado de resistência a polarização e na impedância eletroquímica.

Montemor e Ferreira (2008), também modificaram os filmes de silano com nano partículas de cério e observaram que as propriedades de barreira do filme dependem da concentração destas nano partículas. Foi observado que os substratos que foram tratados com o revestimento de silano com os íons cério (CeO_2) revelaram melhor resistência à corrosão comparado com os filmes que não continham o inibidor.

Phanasgaonkar e Raja (2009), pesquisou o desenvolvimento de revestimentos híbridos orgânicos-inorgânicos à base de silano (TEOS) e (MTES), modificados com nano partículas de SiO_2 e Cério para melhorar o desempenho de estruturas de aço submetidas à corrosão marinha. Quando comparados os resultados de polarizações e das técnicas eletroquímicas, foi observado que os filmes híbridos que estavam modificados com SiO_2 e Cério exibiram desempenho superior aos filmes híbridos que não continham estas nano partículas.

Outros trabalhos relatam bons resultados ao modificarem o filme de silano com diversos tipos de inibidores de corrosão, como sais de terras raras (MONTEMOR e colab., 2006) cério (SEGURA e colab., 2012), mas também com materiais orgânicos, como: menta silvestre (NIKPOUR e colab., 2018) e tanino (PIENIS GARCIA, 2017). Ou seja, o estudo de um filme híbrido capaz de aperfeiçoar as propriedades corrosivas de um aço altamente empregado no mercado, é fundamentalmente viável.

Para se ter uma boa eficiência na adição desses inibidores deve-se relacionar alguns aspectos como a compatibilidade e permeabilidade do inibidor em relação ao silano, porém também existe uma grande preocupação no sentido de minimizar os efeitos nocivos gerados pelo seu uso. Assim sendo, recorrem-se aos produtos não tóxicos e às novas tecnologias limpas direcionadas aos inibidores de corrosão por apresentarem baixo impacto ambiental e serem produzidos a partir de matérias primas prontamente disponíveis (PANOSSIAN Z.; ALMEIDA, 2008; ALIBAKHSHI et al., 2018; TOORANI et al., 2020; WANG LEI et al., 2012; BALAN et al., 2014; NADERI et al., 2013).

Como os inibidores de corrosão sintéticos existentes mais utilizados são tóxicos, caros e potencialmente poluidores eles estão sendo substituídos por estes chamados inibidores verdes, de modo a melhorar a proteção fornecida por esses filmes de silanos, que são substâncias orgânicas encontradas em extratos de produtos naturais como matéria ativa em sua formulação que apresentam grupos funcionais em suas cadeias, sendo possível promover uma melhor adsorção na superfície do metal, protegendo-o contra o fenômeno de corrosão e descrever uma boa interação destes materiais com as superfícies metálicas (RANI; BASU, 2012; DE OLIVEIRA RAMOS; BATTISTIN; GONÇALVES, 2012; ALIBAKHSHI et al., 2018; TOORANI et al., 2020).

3.4.3.3. Silanos contendo inibidores de corrosão naturais

Os inibidores de corrosão podem ser classificados como: surfactantes, orgânicos (DAMEJ e colab., 2016, 2020) e inorgânicos (ZHU et al., 2018). No entanto, os inibidores orgânicos continuam sendo os mais utilizados devido à sua rentabilidade e facilidade de aplicação (OBOT et al., 2017).

Os inibidores naturais são também conhecidos como inibidores verdes, que surgiram devido à preocupação com o meio ambiente na procura de inibidores que não fossem tóxicos (PALANISAMY, 2019).

De acordo com a literatura, geralmente, os inibidores naturais são adsorvidos na superfície do metal pelo deslocamento das moléculas de água (RODRIGUEZ-CLEMENTE e colab., 2014) e a eficiência da ligação é aumentada pela presença de funções polares com átomos de S, O ou N, compostos heterocíclicos e elétrons π na molécula que são altamente capazes de funcionar como eficientes inibidores de corrosão, promovendo sua adsorção na superfície do substrato metálico reduzindo o ataque corrosivo nos aços (FERNANDES et al., 2019; HSISSOU, 2021; MARULANDA CARDONA et al., 2017; (BARRETO, Lhaira Souza e colab., 2017; CARVALHO e CAPELOSSI, 2018; DEVIKALA e colab., 2019a)

Nesse contexto, alguns dos resíduos vegetais apresentam grande variedade de compostos químicos que podem atuar como inibidores naturais da corrosão e que se torna financeiro e ambientalmente vantajoso, pois reduziria o número de produtos químicos utilizados, garantindo melhores condições e descarte desses compostos. (MARZORATI; VEROTTA; TRASATTI, 2019).

Existem diversas pesquisas relatadas na literatura na área de corrosão que têm se concentrado no uso de inibidores naturais de corrosão extraídos de extratos de plantas (casca, flores, folhas, frutos e raiz) e de seus resíduos (casca da laranja, bagaço da uva, malte, semente do mamão papaia, casca do alho, casca do fruto do cacau, caroço do abacate), pois são substâncias biodegradáveis, sustentáveis, facilmente disponíveis e renováveis, além de não possuírem compostos tóxicos (SAXENA et al., 2018; MARZORATI; VEROTTA; TRASATTI, 2019; O. KOLAWOLE et al., 2019; PALANISAMY, 2019; ABBOUT, 2020; BARRETO et al., 2017; , 2019; DEVIKALA et al., 2019; PARTHIPAN et al., 2018; JESUS et al., 2020; ;ROCHA, 2013; SANTOS, 2015; TORRES et al., 2016).

Os estudos da eficiência desses extratos de plantas no combate à corrosão, se justificam devido à presença dos compostos orgânicos, com propriedades antioxidantes,

além de alcaloides, bases nitrogenadas, aminoácidos, flavonoides, carboidratos, celulose, compostos policíclicos, pigmentos, proteínas e taninos em sua estrutura (DA ROCHA; GOMES, 2017; MARZORATI; VEROTTA; TRASATTI, 2019; O. KOLAWOLE et al., 2019; PALANISAMY, 2019).

Os inibidores verdes irão atuar auxiliando a ligação entre os grupos silanol e o substrato metálico, além de permanecer na ligação e auxiliar os grupos silanol restantes que não reagem com a superfície do metal em ligações de hidrogênio (BRINKER; SCHERER, 2013; MONTEMOR et al., 2006; SOUZA et al., 2020).

Nikpour e seus colaboradores (2018), investigou a incorporação do extrato de *Mentha longifolia* no filme de silano híbrido (MTES/GPS/TEOS), no qual notou-se uma concentração ótima (200ppm) para o inibidor estudado, onde um aumento acima do valor dessa concentração acarretaria em um efeito negativo na reação de cura levando a diminuição na proteção contra a corrosão, fator que pôde ser comprovado pelo resultado obtido na análise de FTIR.

Ou seja, a adição de inibidor no filme híbrido de silano acarreta em uma melhora no valor da impedância, como foi observado por Segura, Aoki e Martins, (2012). Na qual observou que a modificação no filme híbrido de TEOS/GPTMS/Ce, melhorou as suas propriedades protetoras com um melhor desempenho anticorrosivo.

O uso bem sucedido de substâncias naturais para atuar como inibidor de corrosão em metais têm-se intensificado em muitas pesquisas de maneira positiva, como as pesquisas relatadas nos resultados do extrato obtido do cacau (BARRETO, Lhaira Souza e colab., 2018), biodiesel de palma (JAKERIA e colab., 2014), e na casca de alho (BARRETO, Lhaira Souza e colab., 2017) para diferentes metais e meios.

Para isso, a adição eficiente dos inibidores deve se relacionar com alguns aspectos como a relação do silano com a compatibilidade e permeabilidade do inibidor e, sobretudo, a solubilidade e lixiviabilidade dos inibidores (BRINKER e SCHERER, 2013; PERES e colab., 2016; SOUZA, Kleber Gustavo Da Silva e colab., 2020).

Dessa forma, a introdução de um inibidor de corrosão no silano tende a melhorar o desempenho do filme. Um exemplo que pode ser utilizado amplamente e será estudo nesse caso é o pó da casca de alho, que além de ter propriedades anticorrosivas é um composto orgânico e amigo do meio ambiente (DOS SANTOS; COTTING; CAPELOSSI, 2020; SANTOS, 2021; CAPELOSSI, 2011).

3.4.3.5.1 Inibidor do pó da casca de alho

A *Allium sativum* L. é uma planta herbácea da família das espécies Liliaceae caracterizada por um bulbo (cabeça) dividido em bulbilhos (dentes) com características de sabor e odor (FONSECA e colab., 2014)

Estudos de Satapathy e seus colaboradores (2009), mostram que a composição química do alho é rica em amido, substâncias aromáticas e derivados de enxofre, que podem melhorar sua adsorção em superfícies metálicas, desempenhando assim, um papel fundamental na inibição da corrosão.

Quando esses compostos são adicionados ao silano para ser utilizado como revestimento, o mecanismo que ocorre é a adsorção do filme na superfície relacionado ao oxigênio do siloxano que adere à superfície do metal, enquanto o alho melhora a reticulação do filme (NIKPOUR; NADERI; MAHDAVIAN, 2018).

Os principais constituintes presentes na *Allium sativum* L. são compostos como alicina e poucos traços de flavonoides, taninos, glicosídeos e esteroides (LITO e colab., 2016) e a estrutura molecular da alicina pode ser apresentada pela Figura 7.

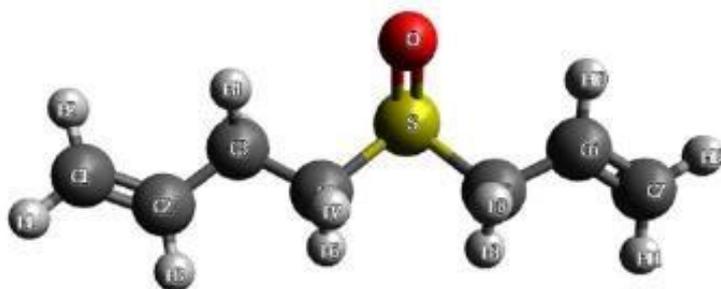


Figura 7 - Estrutura e fórmula molecular Alicina C₆H₁₀OS₂
Fonte: Harish (2021)

O alho contém uma concentração mais alta de compostos de enxofre do que qualquer outra espécie de *Allium*. Esses compostos de enxofre são os responsáveis tanto pelo odor pungente do alho quanto por muitos de seus efeitos medicinais. O odor é formado pela ação da enzima alinase sobre o composto sulfuroso aliina (DEVIKALA et al., 2019).

Alguns pesquisadores usaram extrato de alho como inibidores de corrosão para o controle da corrosão ácida. Esses estudos demonstraram a presença de compostos contendo enxofre, como um fator responsável por um papel fundamental na atividade de inibição da corrosão (RAJAM; RAJENDRAN; SARANYA, 2013; AL-MHYAWI, 2014; RODRIGUEZ-CLEMENTE; GONZALEZ-RODRIGUEZ; VALLADARES-CISNEROS, 2014). A inibição da corrosão de cobre e aço carbono em meio ácido foi superior a 70-96% na presença de extrato de alho na concentração de 400 ppm.

No trabalho apresentado por Silva e seus colaboradores (2021), foi avaliada a resistência à corrosão do filme de silano obtido por viniltrióxissilano (VS) com γ -glicidoxipropiltrimetoxissilano (GPTMS) modificado com o pó da casca de alho em diferentes concentrações como inibidor de corrosão natural.

A Figura 8 mostra como resultado as curvas potenciodinâmicas que foram medidas para avaliar o comportamento eletroquímico das amostras deste filme de VS + GPTMS sem inibidor e da amostra com inibidor nas concentrações pré-estabelecidas.

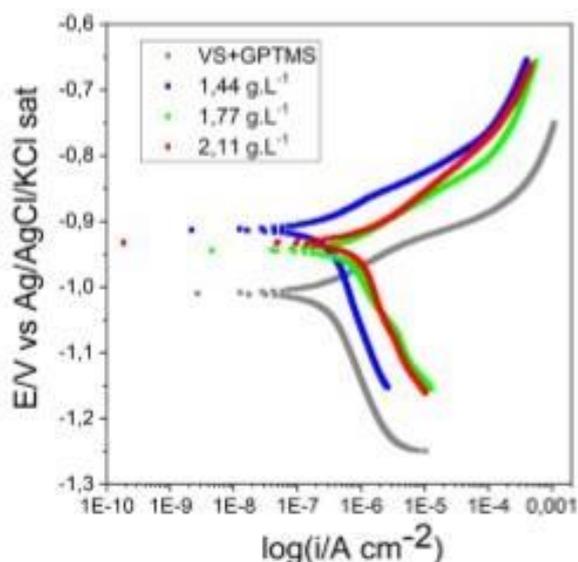


Figura 8 - Curvas de polarização potenciodinâmicas obtidas para as amostras com filme de silano na ausência do pó da casca de alho para diferentes concentrações adicionadas no filme. Fonte: Silva (2021)

Foi relatado pelos autores que, observando as curvas de polarização, a amostra que não foi modificada com o pó da casca de alho apresentou correntes de corrosão anódicas maiores do que os sistemas contendo o pó da casca de alho nos filmes de silano.

Com isto, os autores afirmaram que os filmes de silano contendo o inibidor possuíam uma resistência à polarização anódica superior ao filme sem inibidor em toda faixa de potencial aplicado, comprovando a propriedade inibidora desse material (RAJAM; RAJENDRAN; SARANYA, 2013).

Essa melhoria pôde ser apresentada na Figura 9, na qual foram apresentados os resultados nos diagramas de Bode. Para o módulo de impedância (Figura 15(a)), é possível observar que a amostra do filme de silano VS+GPTMS modificado com a concentração de $1,44 \text{ g.L}^{-1}$ do inibidor e a amostra de filme VS+GPTMS sem inibidor apresentaram o valor do módulo de impedância muito próximos em toda faixa de frequências analisada (SILVA et al., 2021).

No diagrama de Bode ângulo de fase (Figura 9(b)), observou-se que todas as amostras contendo o inibidor de corrosão não apresentaram a constante de tempo relativa aos fenômenos interfaciais metal/eletrólito na região de baixas frequências (< 10Hz). Comprovando assim, que todos os sistemas contendo o inibidor de corrosão em diferentes concentrações apresentaram um resultado satisfatório, melhorando as propriedades de resistência à corrosão do filme, pois não permitiram o contato do eletrólito com o substrato no tempo estudado (SILVA et al., 2021).

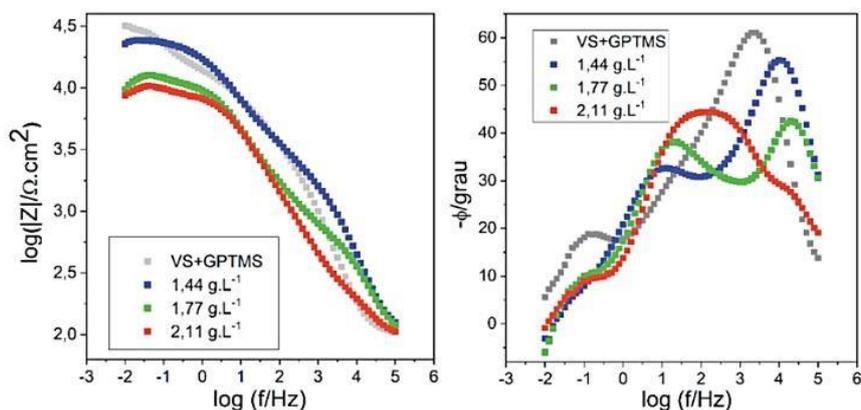


Figura 9 - Diagramas de Bode módulo de impedância (A) e Bode ângulo de fase (B), para amostras na ausência e presença das diferentes concentrações de pó da casca de alho no filme de silano VS+GPTMS.

Fonte: Silva (2021)

O estudo de Santos e seus colaboradores (2021), analisou a adição do pó da casca de alho e/ou o pó da casca do fruto do cacau como inibidor de corrosão natural no filme de silano híbrido TEOS/GPTMS, utilizado como pré-tratamento para o aço carbono SAE 1008.

Os melhores valores apresentados nos ensaios eletroquímicos de impedância e polarização como uma efetiva melhora no combate à corrosão foram relacionados com os filmes com dupla camada contendo o inibidor da casca de alho.

Na Figura 10, é possível observar os gráficos de Nyquist e de Bode, em 31mHz, onde todos os filmes com monocamada apresentaram valores superiores em comparação ao branco, com destaque para o filme de silano com o inibidor da casca de alho com concentração de 1,77 g/L.

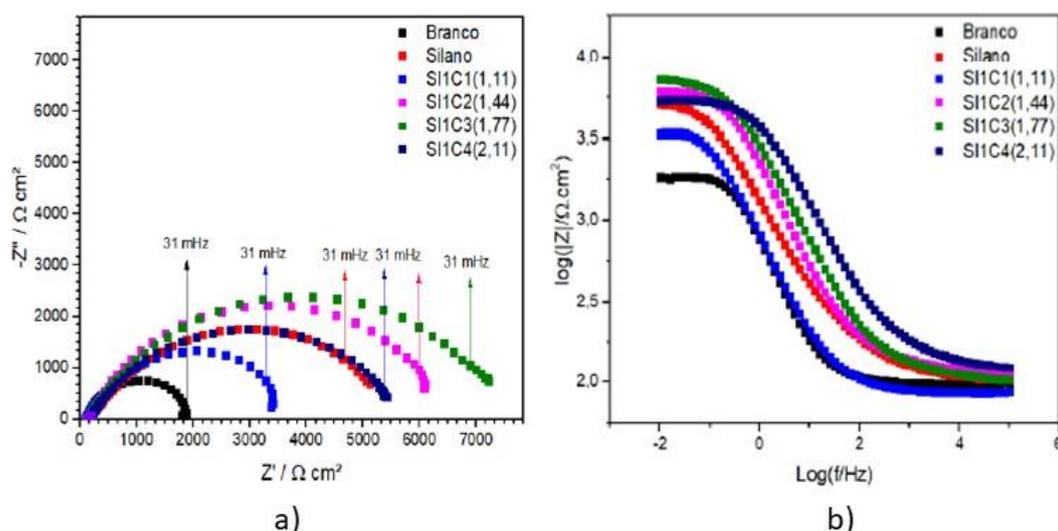


Figura 10 - Diagramas de EIE obtido para o aço carbono SAE 1008 com e sem o filme de silano (TEOS/GPTMS) na ausência e na presença da casca de alho em solução de NaCl 0,1 mol.L⁻¹

Fonte: Santos (2021)

Observa-se no diagrama de Nyquist (Figura 10(a)) um arco capacitivo achatado para todas as condições estudadas. Comparando o branco com o filme de silano nota-se um aumento do diâmetro do arco capacitivo o que remete a uma diminuição da atividade corrosiva e esse aumento no arco capacitivo é ainda maior quando se adiciona a casca de alho ao filme de silano, com exceção da concentração de 2,11 g.L⁻¹.

Ou seja, pode-se destacar assim, que existe um valor de concentração ótima para a adição do inibidor no filme, como fora estudado por Nikpour e seus colaboradores (2018) onde um aumento acima de determinado valor de concentração acarretou em um efeito negativo no combate à corrosão.

Para o módulo de impedância (Figura 10(b)), as amostras pré-tratadas com silanos na presença do inibidor apresentaram uma inibição efetiva à corrosão, ou seja, houve um aumento no módulo de impedância ($|Z|$) indicando que o filme está adsorvido na superfície metálica formando uma camada protetora, corroborando com os resultados apresentados por Silva e seus colaboradores (2021).

Segundo Ji e seus colaboradores (2007), a presença de poros e defeitos acabam facilitando a difusão do eletrólito e o acúmulo de espécies agressivas na interface do filme/substrato facilitando o ataque corrosivo, assim, os filmes de silano com uma camada pode apresentar defeitos que conseguem ser melhorados ao utilizar uma dupla camada do filme.

Por isso, está sendo demonstrado que o tratamento de superfície de metais por uma combinação de dois silanos pode proporcionar um bom desempenho de proteção contra corrosão.

Wang Lei e seus colaboradores (2012), investigou o efeito da mistura de dois silanos, γ -aminopropiltrióxido de silano e γ -glicidoxipropiltrimetoxido de silano na resistência à corrosão do aço galvanizado. Foi constatado pelos resultados dos experimentos que a combinação dos dois silanos com uma estrutura de densidade reticulada pode fornecer melhor inibição de corrosão do que um revestimento que estava composto apenas de um único silano.

Santos (2021) deu continuidade aos estudos, analisando uma dupla camada do filme e observou que a dupla camada promoveu um aumento superior no valor de impedância de 20 vezes na resposta para o inibidor da casca de alho, mostrando que as imperfeições da monocamada podem ter sido reduzidas, e o filme então formado na superfície do aço demonstrou ser mais homogêneo e com menores quantidades de defeitos.

Os resultados obtidos pela EIE para as amostras revestidas com o filme de silano TEOS/GPTMS sem a presença da casca de alho, são inferiores às amostras tratadas com a presença do inibidor de alho, isso se dá provavelmente devido à formação de um filme de silano não homogêneo, que possibilita o contato do eletrólito com o substrato nas regiões menos homogêneas do filme, o que acarreta no aumento da corrosão no metal (SANTOS, 2021).

De acordo com Santos (2021) quando se adiciona o inibidor de corrosão em pó no filme de silano, pode acontecer que algumas partículas do inibidor se precipitem nesses defeitos da chapa e comecem a atuar como retardadores do processo corrosivo, protegendo de maneira mais efetiva o substrato metálico.

Porém, é preciso lembrar que existe uma concentração ótima do inibidor de corrosão no filme de silano, assim como fora destacado por Montemor e seus colaboradores (2006) e Nikpour e seus colaboradores (2018), pois um aumento exacerbado da concentração do inibidor no filme acarreta em uma diminuição da efetividade no combate à corrosão, devido à possibilidade de ocorrer a precipitação do inibidor que tem potencial de causar um aumento das regiões defeituosas (não homogêneas) do filme de silano (SANTOS, 2021).

Com o intuito de controlar a corrosão estuda-se métodos de proteção que podem agir no metal, no meio corrosivo ou também no contato metal-eletrólito (LOBO e

NUNES, 2007). Dentre os métodos mais utilizados estão os revestimentos, que podem ser revestimentos metálicos, como por eletrodeposição de cobre e/ou níquel; não-metálicos inorgânicos, como a fosfatização ou ainda os revestimentos orgânicos, por exemplo, as tintas.

Zheludkevich e seus colaboradores (2005), observou que a incorporação de um componente orgânico em materiais inorgânicos abriria uma ampla gama de possibilidades de funcionalização e customização do material final. Além disso, uma outra propriedade chave que poderia então ser ajustada usando a modificação desta funcionalidade orgânica, seria a análise da compatibilidade e adesão das películas híbridas protetoras de sol-gel para os melhores sistemas de tintas orgânicas.

Para dar continuidade a este estudo, serão considerados, entre os métodos de proteção contra a corrosão atmosférica mais utilizados em estruturas metálicas, os revestimentos orgânicos, que permitem a criação desta barreira física impermeável entre o substrato metálico e o ambiente (LAZORENKO; KASPRZHITSKII; NAZDRACHEVA, 2021; MORCILLO et al., 2019).

3.5. REVESTIMENTOS ORGÂNICOS

Uma das técnicas mais utilizadas para se conseguir isolar o aço carbono do meio corrosivo é por meio do uso de um revestimento orgânico. Quanto maior for a aderência da tinta com a superfície do metal, maior será a eficiência da conservação desse material (ALVES, 2019).

Uma formulação simplificada de tinta contém como componentes os solventes (orgânicos ou água), resina (ou ligante), os pigmentos que podem ser funcionais ou não, as cargas e os aditivos (LOBO e NUNES, 2007) e é a combinação destes elementos que confere as propriedades protetoras ao revestimento (JONES e colab., 2017).

Os revestimentos orgânicos bem alinhados com um pré-tratamento de superfície, apresentam um excelente custo-benefício como método de proteção contra a corrosão de estruturas metálicas (NGUYEN; LE; NGUYEN, 2020). Além de proteger o substrato metálico da corrosão, as tintas também oferecem características estéticas, como cor e acabamento decorativo atraente (SONG; FENG, 2020).

Como métodos de controle da corrosão baseados na aplicação, os revestimentos são aplicados para proteger a superfície com substâncias capazes de formar uma película dificultando, ou até impedindo, o contato da superfície do substrato

com o meio corrosivo, para minimizar a degradação do substrato pela ação corrosiva do meio (SOUZA, 2010).

Como as tintas são consideradas uma barreira física entre o substrato e o meio, elas influenciam diretamente no fluxo iônico que pode ocorrer entre essas fases. Para assegurar essa proteção, é essencial verificar a presença de óxidos/hidróxidos metálicos, sais e óleos, bem como garantir a uniformidade da superfície metálica. Sem uma limpeza adequada da superfície, a aderência do revestimento orgânico ao metal é reduzida, resultando em uma diminuição da durabilidade da camada de pintura. (ALVES, 2019; LYON; BINGHAM; MILLS, 2017).

Por meio desse processo de pré-tratamento de superfície, torna-se possível aplicar um revestimento que assegure uma adesão adequada da tinta à superfície do aço, sem a presença de impurezas (GENTIL, 2022).

3.5.1. Composição dos revestimentos orgânicos

Os revestimentos orgânicos anticorrosivos podem variar os componentes em sua composição. Os constituintes fundamentais simplificados de uma tinta líquida contêm em sua composição, o veículo volátil, como os solventes (orgânicos ou água) e a resina (ou ligante), os pigmentos (veículo fixo ou não volátil) que podem ser funcionais ou não e os aditivos (LOBO e NUNES, 2007), como mostra a Figura 11 e é a combinação destes elementos que confere as propriedades protetoras ao revestimento (JONES; NICHOLS; PAPPAS, 2017).

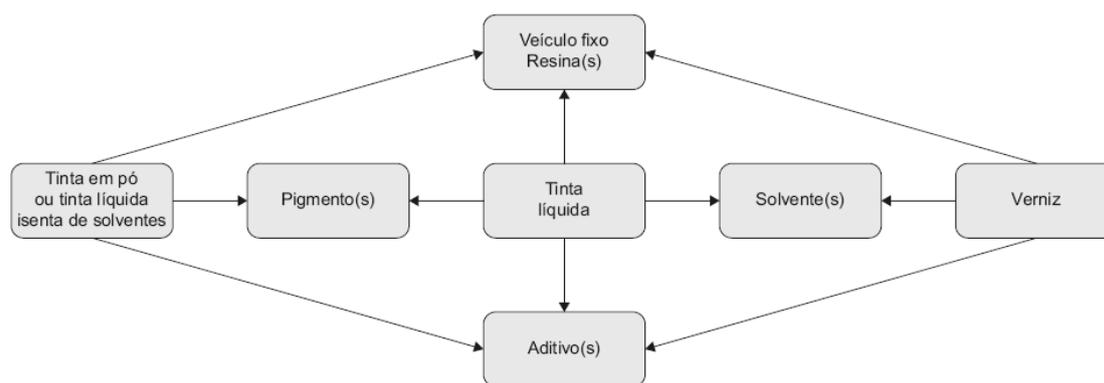


Figura 11 - Constituintes das tintas
Fonte: Gentil (2022)

3.5.1.1. Veículo

O veículo fixo é o responsável por aglomerar as partículas da formulação do pigmento e o responsável pela continuidade e formação da película de tinta. Deste

modo, são os responsáveis pela formação de filme polimérico sobre o material metálico. Pode ser constituído por um ou mais tipos de resina, que, em sua maioria, são de natureza orgânica. Portanto, as características das tintas, em termos de resistência, dependem muito dos tipos de resina empregados na sua composição, por exemplo constituídos por resinas e óleos secativos (GENTIL, 2022; JONES; NICHOLS; PAPPAS, 2017).

O veículo volátil, como os solventes e diluentes, são substâncias puras utilizadas tanto para fabricação das tintas, na solubilização da resina quanto no controle de sua viscosidade, facilitando sua aplicação e controle de espessura (GENTIL, 2022).

3.5.1.2. Aditivos

Os aditivos são compostos que são empregados em pequenas concentrações na composição das tintas, objetivando conferir determinadas características às tintas, que lhes seriam inexistentes. Os aditivos mais comuns empregados nas formulações são: secantes, antisedimentantes, antipele, plastificantes, nivelantes, antiespumantes, agentes tixotrópicos e antifungos (GENTIL, 2022; JONES; NICHOLS; PAPPAS, 2017)

3.5.1.3. Pigmentos

Os pigmentos são materiais sólidos, finamente divididos e geralmente insolúveis no veículo não-volátil do revestimento. Eles têm a função garantir, melhorar ou controlar as características físicas da película, como a resistência à corrosão, proporcionando melhor aderência e resistência à umidade (GENTIL, 2022; JONES; NICHOLS; PAPPAS, 2017). Podendo ser classificados como, anticorrosivos, cargas e opacificantes coloridos.

Os pigmentos podem ser classificados como de natureza inorgânica ou orgânica. Os pigmentos inorgânicos, em geral, possuem melhor resistência à radiação química e à luz solar, em especial aos raios ultravioleta, do que os orgânicos (FURTADO, 2010; GENTIL, 2022).

O método de adesão das tintas se dá de acordo com o seu tipo de resina, cargas e pigmentos que a compõem. Neste estudo iremos concentrar nas resinas à base epóxi e resina epóxi rico em zinco, que são os primers mais comuns utilizados para aplicação de manutenção industrial como tintas de fundo em estruturas metálicas, para ambientes de média a alta corrosividade, segundo a norma ISO 12944.

3.5.1.4. Resina epóxi

As resinas epóxi são polímeros de baixo peso, com alta estabilidade química, boa adesão e termo fixos frágeis que precisam ser temperados em campos que exigem alta resistência ao impacto e à fratura, como plásticos reforçados, resinas de matriz para compósitos e revestimentos (JANSEN et al., 1999; AHMADI, 2019; WEI et al., 2020).

Os revestimentos epóxi à base de solvente são amplamente utilizados como revestimentos em ambientes agressivos, pois eles apresentam excelentes propriedades como adesão a metais, resistência e baixo custo (ALAMRI; LOW, 2012).

A maioria das tintas fabricadas com resinas que possuem o mecanismo de formar a película por meio de uma reação química de polimerização por condensação é fornecida normalmente em dois ou mais componentes, que deverão ser misturados, para aplicação da tinta, na proporção (em massa ou volume) recomendada pelo fabricante, apresentando ao final um aspecto uniforme (GENTIL, 2022).

A reação pode-se dar à temperatura ambiente e os endurecedores mais comumente empregados são as poliaminas e as poliamidas. Depois da mistura, a tinta tem um tempo, *pot-life*, durante o qual a sua aplicação pode ser feita e, após esse tempo, a tinta endurece, não sendo mais possível utilizá-la (GENTIL, 2022).

A tinta à base de epóxi é constituída por dois componentes (resina e endurecedor), que devem ser misturados no momento da aplicação da tinta, para que reajam produzindo uma melhor cobertura de superfície como produto, tendo como característica uma excelente aderência ao metal e de resistência à corrosão, devido à sua natureza macromolecular. Seus grupos funcionais polares periféricos, de acordo com Verma e seus colaboradores (2020) atuam como centros de adsorção durante as interações com o metal.

Graças a estas excelentes combinações de propriedades mecânicas superiores como boa resistência, rigidez e capacidade de isolamento e estabilidade, além da alta aderência e força coesiva a resina epóxi tem sido amplamente utilizada na indústria em áreas de aplicação em constante expansão para revestimentos em grandes áreas industriais como aeroespacial, automotiva e eletrônica (LIU et al., 2018, Verma et al., 2020).

O grupo epóxi tem muitas reações importantes na química da resina, característico daquelas com carboxila, amina, hidroxila, fenol, nas quais estas reações, que não requerem altas temperaturas, são exotérmicas. A Figura 12 mostra a reação

de condensação entre o difenilol propano (bisfenol A), diol de alto peso molecular, com a epiclorigidrina, representando a sintetização da resina epóxi anticorrosiva (JONES e colab., 2017).

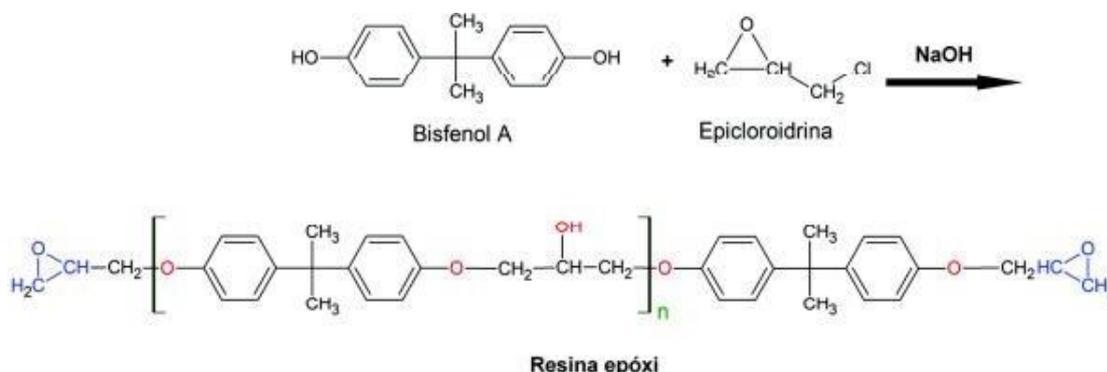


Figura 12 - Reação química para obtenção de uma resina epóxi a partir do Bisfenol A e da Epiclorigidrina
Fonte: Cotting (2017)

Azadi e seus colaboradores (2020), estudou o comportamento eletroquímico de tintas epóxi incorporadas com carbonato de cálcio modificado, em solução de 3,5% em massa de NaCl. Foram utilizadas as técnicas de espectroscopia de impedância eletroquímica (EIE), testes de polarização e método *pin-on-disk* para determinar as propriedades de proteção das tintas epóxi em substratos de aço carbono.

Como resultado, eles obtiveram que as partículas de carbonato de cálcio moído foram mais eficazes do que as partículas de carbonato de cálcio precipitado, no aumento da resistência à corrosão da tinta epóxi, aumentando a resistência do revestimento em cerca de 99% após 3 dias de imersão.

Não somente a deterioração do revestimento, mas também a destruição das ligações de adesão pode influenciar as propriedades de barreira e inibição dos revestimentos epóxi em longos tempos de exposição, por isso, é preciso aprimorar o desempenho de proteção contra corrosão do revestimento por vários métodos (IZADI; SHAHRABI; RAMEZANZADEH, 2018).

Por esse motivo, os revestimentos orgânicos, além de fornecer proteção através da barreira física entre o metal e o meio, podem também conter inibidores de corrosão ou outros aditivos para retardar o processo de corrosão (ROBERGE; PIERRE R, 2008).

Estes pré-tratamentos de superfícies que antecedem a pintura têm sido tema de muitas pesquisas, sobretudo a estes aplicados sobre aço carbono e aço galvanizado.

Devido aos impactos ambientais causados pelas indústrias, existe a necessidade de que o desenvolvimento de sistemas de pré-tratamento para substratos metálicos seja ambientalmente menos agressivo do que os já utilizados (SOUZA, 2010).

Pesquisas recentes de Guo e seus colaboradores (2020), revelaram que os revestimentos epóxi podem ser aplicados como revestimentos anticorrosivos hidrofóbicos em vários meios eletrolíticos, incluindo nas soluções salinas simuladas.

3.5.2. Mecanismos de proteção

Existem três mecanismos de proteção anticorrosiva ao aço, conferidos por uma tinta ou por um sistema de pintura: barreira, inibição (passivação anódica) e eletroquímico (proteção catódica).

3.5.2.1. Mecanismo de proteção por barreira

Ao se aplicar uma camada de tinta, espera-se que a película formada seja contínua, de modo que o material consiga ficar isolado do meio que está inserido. Esse isolamento, proporciona uma proteção efetiva ao substrato metálico, devido à falta de contato entre o metal e o meio corrosivo, impedindo que as reações entre eles aconteçam. Porém, como todos revestimentos são parcialmente permeáveis, com o tempo, o eletrólito irá alcançar o substrato metálico, dando início ao processo corrosivo. Neste tipo de mecanismo, a eficiência da proteção depende da espessura do revestimento curado e da resistência/impermeabilidade das tintas ao meio corrosivo (JONES; NICHOLS; PAPPAS, 2017).

No trabalho de Bolger e Michaels (1968) é observado que a proteção contra a corrosão está diretamente relacionada com o mecanismo de atuação do sistema, pois para um sistema que atua apenas como barreira, o substrato fica menos protegido, permitindo que o eletrólito alcance a superfície metálica. De outra maneira, se além da proteção por barreira houver proteção por inibição catódica ou anódica, a vida útil do revestimento se prolonga e a velocidade de oxidação do metal diminui.

3.5.2.2. Mecanismo de proteção catódica

Esse mecanismo se baseia na proteção eletroquímica catódica da superfície metálica, por meio da adição de elevados teores de pigmentos metálicos, que se comportam como anodo, em comparação ao metal base. Um exemplo para essa proteção, são as tintas com alto teor de zinco metálico, entre 80 e 93% em peso. Quando o zinco é aplicado sobre o aço, ele desempenha um papel importante não apenas como

uma camada de proteção por barreira, mas também como um ânodo de sacrifício, proporcionando proteção catódica. Essa combinação de efeitos protege o substrato metálico contra a oxidação (JONES; NICHOLS; PAPPAS, 2017).

3.5.2.3. Mecanismo de proteção anódica

Neste tipo de mecanismo de proteção, as tintas de fundo são incorporadas por determinados pigmentos inibidores de corrosão, dando origem à formação de uma camada passivante anódica sobre a superfície do metal, impedindo que o metal corra (JONES; NICHOLS; PAPPAS, 2017).

3.5.3. Sistema de pintura sobre silanos

O termo adesão refere-se ao estado em que dois corpos diferentes estão ligados por contato interfacial de modo que a força mecânica ou de trabalho seja transferida por meio da interface (EBNESAJJAD e LANDROCK, 2014).

Diferentes tipos de ligação química podem ocorrer entre um revestimento e determinado substrato. De acordo com Ebnesajjad e Landrock (2014), a adesão ocorre devido aos efeitos eletrostáticos entre o adesivo e o aderente.

A qualidade da ligação interfacial entre o metal e o revestimento desempenha um papel crucial no efeito anticorrosivo do revestimento em ambientes corrosivos (ALAM et al., 2013). Portanto, um pré-tratamento adequado da superfície pode melhorar significativamente a adesão entre o substrato e o revestimento, fortalecendo esta ligação interfacial. Essa etapa é fundamental para garantir a eficácia e a durabilidade do revestimento na proteção contra a degradação.

A proteção efetiva dos substratos só pode ser estabelecida se o revestimento for aderido suficientemente. Uma das maneiras em que a adesão pode ser melhorada é através da utilização dos chamados promotores de aderência, que melhoram a força adesiva entre os materiais (BIELEMAN, 2000).

Os pré-tratamentos de superfícies exercem papel fundamental no sistema de proteção contra a corrosão de uma estrutura metálica, seja por meio da formação de uma camada protetora sobre o metal, agindo como barreira física contra o meio ou pela aplicação de tinta no substrato promovendo uma proteção através de sua adesão, retardando o início do processo corrosivo (ZARO; FERREIRA, 2012).

Segundo Zaro e seus colaboradores (2012), esses tratamentos de superfície também são chamados de revestimentos ou de camadas de conversão, pois consistem

na conversão de um metal em um óxido, hidróxido ou sal do metal, através de reações eletroquímicas. Após esse processo de conversão, o metal deixa de ser uma superfície ativa e se torna uma superfície não ativa, ficando protegida pela camada de conversão e não disponível para o ataque de agentes oxidantes.

Um dos principais tipos de tratamentos de conversão utilizados é a cromatização, que apesar da eficiência demonstrada desse pré-tratamento, os processos de aplicação associados a eles possuem muitas desvantagens do ponto de vista ambiental e de saúde, fomentando o desenvolvimento de pré-tratamentos alternativos mais sustentáveis e menos tóxicos, como fora explicitado no item 3.4.2 deste trabalho.

Outro tipo de tratamento de conversão com uma grande aplicação para revestimentos e proteção aos materiais metálicos a fim de se evitar a corrosão são os silanos, pois eles atuam como agentes eficazes de ligação cruzada (*crosslinking*) para diversos materiais, podendo funcionar também como promotores de aderência, melhorando a compatibilidade entre diversas resinas e substratos de difícil adesão, como o próprio aço galvanizado (PETRIE, 2007).

Os tratamentos de superfície organofuncionais são amplamente empregados para melhorar não apenas as propriedades de corrosão de vários substratos metálicos, mas também para promover uma adesão mais eficaz entre o revestimento e a superfície, mesmo em condições ambientais adversas, tais como altas temperaturas e exposição à radiação UV. Quando aplicados corretamente, esses tratamentos contribuem significativamente para aprimorar as características de aderência do revestimento, garantindo sua durabilidade e desempenho em ambientes desafiadores (MONTEMOR; FERREIRA, 2007; LU et al., 2012; MATERNE; BUYL; WITUCKI, 2012).

Neste caso, a aplicação da camada de silano por meio da tecnologia sol-gel desempenha um papel crucial, pois não apenas funcionaliza a superfície, mas também melhora a compatibilidade entre a superfície metálica e a camada polimérica. Essa camada de silano promove uma forte ligação entre o substrato metálico e o revestimento orgânico por meio de ligações covalentes de grupos silicatos hidrolisáveis. Essa abordagem aprimora significativamente o desempenho protetor do revestimento, tornando-se uma alternativa promissora aos processos tradicionais de fosfatização (HU et al., 2010; DALMORO et al., 2015).

O desempenho protetor do revestimento epóxi tem sido amplamente limitado devido à sua baixa resistência às intempéries, alta fragilidade e porosidade. Além disso, a fraca ligação de interface entre o epóxi e o aço, resultando em baixa aderência, também contribui para essa limitação.

A Figura 13 descreve possíveis maneiras de se obter uma melhor compatibilidade química de um revestimento orgânico à base epóxi ou contendo um sistema de pintura amino para um pré-tratamento sol-gel funcionalizando o componente orgânico do filme híbrido com grupos epóxi. Nela observa-se os alcóxi-silanos organofuncionais que podem reagir com polímeros orgânicos da tinta, ligando-se o grupo triacoxi-silil na estrutura principal do polímero.

Com isso, o silano efetua ligações cruzadas formando as estruturas de siloxano tridimensionais estáveis. Através deste mecanismo de ligações estruturais do silano na tinta, pode-se fazer ligações cruzadas de plásticos, especialmente polietileno, e outras resinas orgânicas, atribuindo durabilidade, resistência à água e ao calor para as tintas e revestimentos (CAPIOTTO, 2006).

É amplamente aceito que a interação entre revestimentos orgânicos e metais ocorre por meio da interação de grupos hidroxila. Quando um filme de silano é formado, uma grande quantidade de grupos hidroxila se acumula na superfície do aço carbono. Os grupos silanol presentes no silano e os grupos hidroxila na superfície do aço carbono são então adsorvidos através de ligações de hidrogênio. Essa interação fortalece a adesão entre o revestimento e o metal, proporcionando uma ligação química estável e duradoura (GENG et al., 2022).

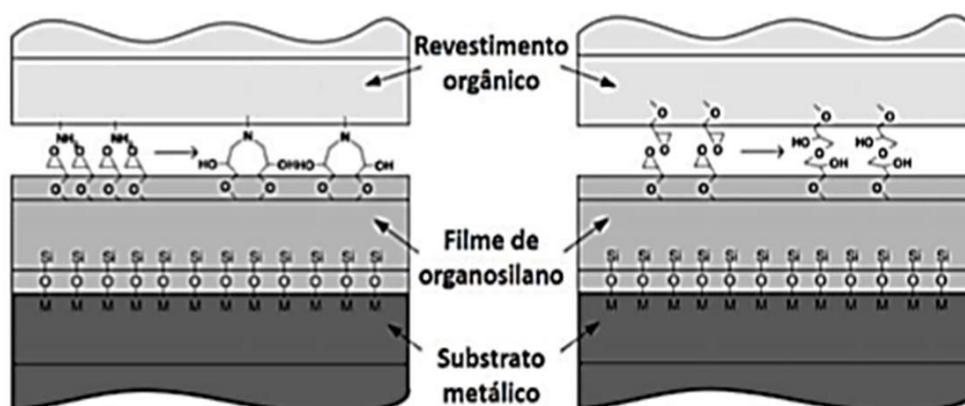


Figura 13 - Representação das possíveis reações entre um epoxissilano e revestimentos orgânicos

Fonte: Adaptado de Zheludkevich (2005)

Mediante a isto, Hofacker e seus colaboradores (2002), observa que a utilização dos silanos organofuncionais podem melhorar as propriedades mecânicas e a adesão a sistemas específicos de tintas orgânicas em comparação com materiais sol-gel baseados em organosilanos não funcionais, pois os revestimentos derivados de sol-gel com grupos organofuncionais (epóxi, vinil, etc.) têm uma densidade de reticulação mais alta e melhores propriedades mecânicas por causa de sua reticulação adicional dos

grupos orgânicos em comparação com materiais sol-gel baseados em organosilanos não funcionais (HOFACKER e colab., 2002).

Devido à alta concentração de grupos hidroxila gerados durante o processo de eletrodeposição, o silano forma uma aderência sólida à superfície de aço carbono, resultando na formação de uma estrutura densa de Si-O-Si. As hidroxilas remanescentes nos grupos silano reagem com as hidroxilas presentes no revestimento epóxi, promovendo uma ligação entre o silano, o substrato metálico e o revestimento epóxi. Essa combinação fortalece a reticulação na área de interface entre o aço carbono e o revestimento epóxi, proporcionando maior estabilidade e durabilidade (GENG et al., 2022).

Este mecanismo de adesão das propriedades do silano em contato com o revestimento orgânico à base de resina epóxi fora relatado no trabalho de Geng e seus colaboradores (2022) e pode ser observada na Figura 14. O mecanismo ilustra a interação das hidroxilas presentes no filme híbrido de silano com as hidroxilas do revestimento orgânico à base de resina epóxi e com o substrato metálico (Figura 20(a)). Esse processo aumenta o grau de reticulação na região da interface entre o aço e o revestimento epóxi, como demonstrado no estudo mencionado.

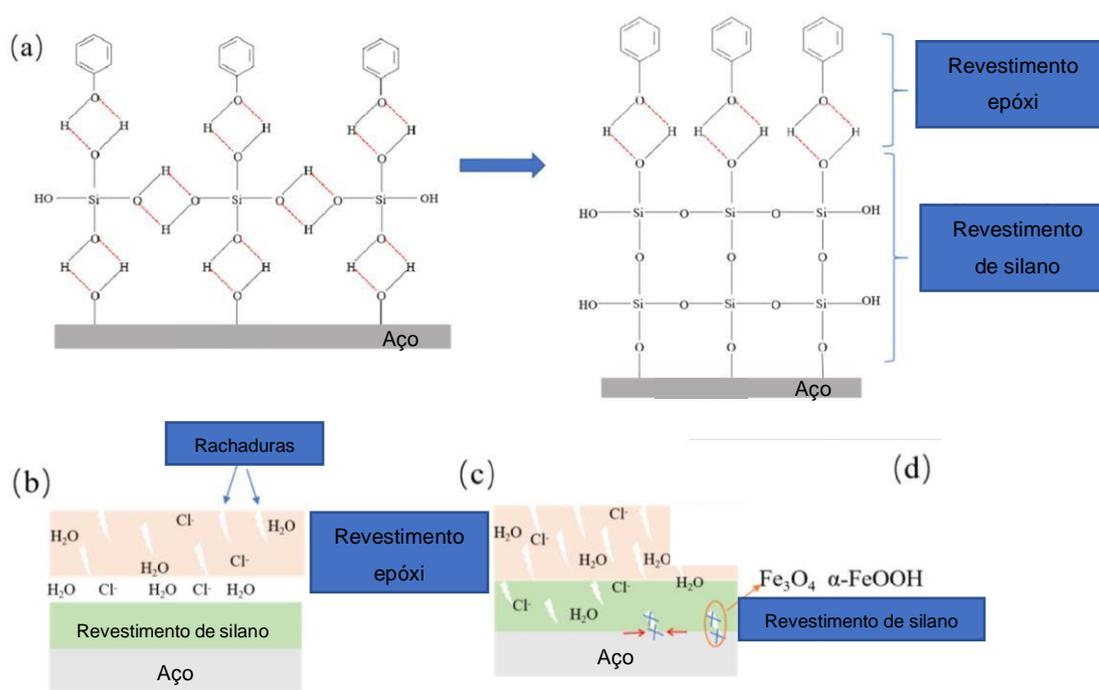


Figura 14 - Mecanismo anticorrosivo do revestimento silano-epóxi.
Fonte: Adaptado de Geng (2022)

A análise da Figura 14 (b) e (c) revela que ao longo do tempo de exposição, o revestimento de silano se torna saturado de água e o efeito hidrofóbico é enfraquecido.

Isso permite que a solução corrosiva atinja a superfície do aço carbono, levando à formação de produtos de corrosão localizados na superfície do material. No entanto, é importante ressaltar que, quando a camada de silano está adequadamente aplicada e cobre completamente a superfície, ela atua como uma barreira eficaz, inibindo a propagação adicional da corrosão ao longo da chapa metálica (GENG et al., 2022).

No trabalho de Fedel e seus colaboradores (2009), foram abordadas as propriedades anticorrosivas de um sistema de proteção aplicado sobre aço galvanizado, formado por um pré-tratamento à base da combinação de três filmes de silano (γ -GPS, TEOS e MTES) com a utilização de um revestimento orgânico utilizado por cima, uma tinta em pó base epóxi-poliéster, variando o tempo de cura do sistema. A técnica utilizada foi a espectroscopia de impedância eletroquímica, após imersão em solução 0,3% de Na_2SO_4 .

Na Figura 15 estão apresentados os resultados obtidos após 2 e 48 horas de imersão, sendo possível observar no diagrama de Bode e módulo de impedância que os sistemas revestidos com silano e revestimento orgânico possuem maiores valores de impedância do que as amostras que não estavam revestidas com o filme de silano.

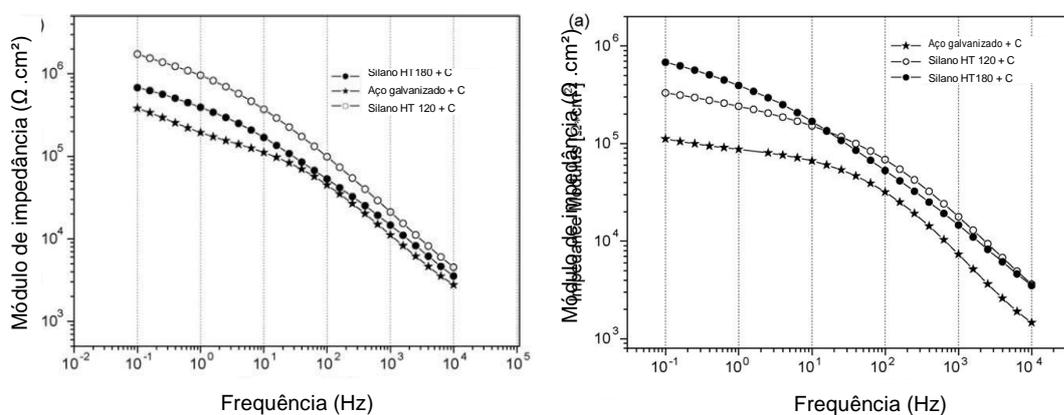


Figura 15 - Diagrama de Bode, módulo de impedância de corpos de prova revestidos com silano e tinta em pó após (a) 2 horas (b) 48 horas de imersão em solução de Na_2SO_4
Fonte: Fedel (2009)

De acordo com Francisco e seus colaboradores (2014), uma outra aplicação ligada à indústria de revestimentos e proteção contra a corrosão que vem sendo estudada é o pré-tratamento de superfícies metálicas.

Neste estudo, foi realizado um pré-tratamento de superfície em corpos de prova utilizando o aço “galvannealed”. O estudo incluiu o aço “galvannealed” puro (sem pré-tratamento) como referência negativa, e também foi empregado o aço com fosfatização e o outro com a aplicação de um filme fino de sulfossilano sonificado. Todos os materiais

foram submetidos à aplicação de diferentes pinturas industriais, incluindo uma tinta de fundo alquídica e uma tinta de acabamento epóxi à base de água.

Para avaliar e comparar o desempenho dos materiais, foram realizadas medidas de impedância eletroquímica ao longo de até 30 dias de imersão em uma solução de NaCl 3,5%. Posteriormente, as diferentes tintas foram aplicadas nas superfícies dos corpos de prova. As Figuras 16 e 17 apresentam os gráficos de Bode correspondentes à tinta de fundo alquídica.

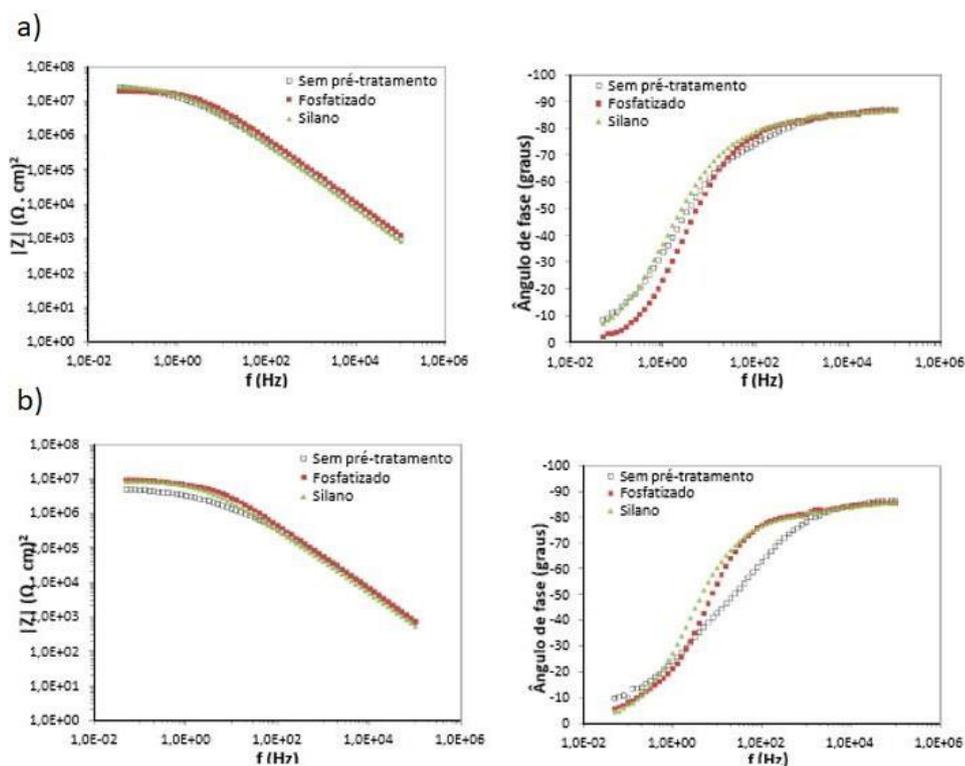


Figura 16 - Diagramas de bode e módulo de impedância para os sistemas inibidos com tinta de fundo alquídica com diferentes pré tratamentos após (a) 3 horas (b) 95 horas de imersão em solução de 3,5% em massa de NaCl

Fonte: Francisco (2013)

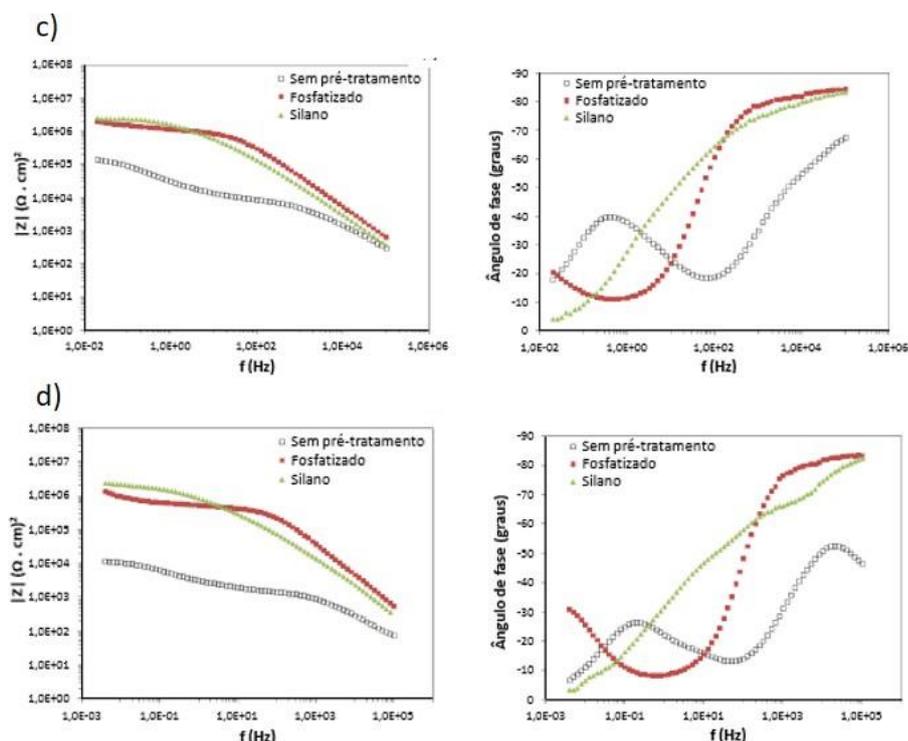


Figura 17 - Diagramas de bode e módulo de impedância para os sistemas inibidos com tinta de fundo alquídica com diferentes pré tratamentos após (c) 530 horas (d) 727 horas de imersão em solução de 3,5% em massa de NaCl

Fonte: Francisco (2013)

No primeiro ensaio apresentado, os valores iniciais de módulo de impedância não apresentam diferença significativa entre os sistemas, isso provavelmente se deve ao fato das amostras terem ficado expostas por apenas 3 horas de imersão (Fig. 16a) e o filme de revestimento orgânico ainda estar intacto. Com 95 horas de imersão (Fig. 16b), já é possível verificar uma diferença entre as amostras tratadas e não tratadas. Nos últimos dois gráficos (Fig. 17 c e d) nota-se o comportamento distinto entre todos os pré-tratamentos avaliados, porém com destaque para a alteração mínima de comportamento do corpo de prova com pré-tratamento de superfície com o filme de sulfossilano sonificado quando comparados aos outros sistemas, sugerindo a superioridade do filme de silano na proteção contra a corrosão.

De maneira diferente, as medidas de impedância iniciais dos sistemas com tinta epóxi base água apresentaram diferenciação entre si desde o primeiro ensaio eletroquímico com apenas 3 horas imersão (Fig. 18a). O aço “galvannealed” sem pré-tratamento já apresentava nitidamente mais de uma constante de tempo e no final, após 530 horas (Fig. 18b), os três sistemas já se apresentavam bastante deteriorados, conforme é apresentado na Figura 18.

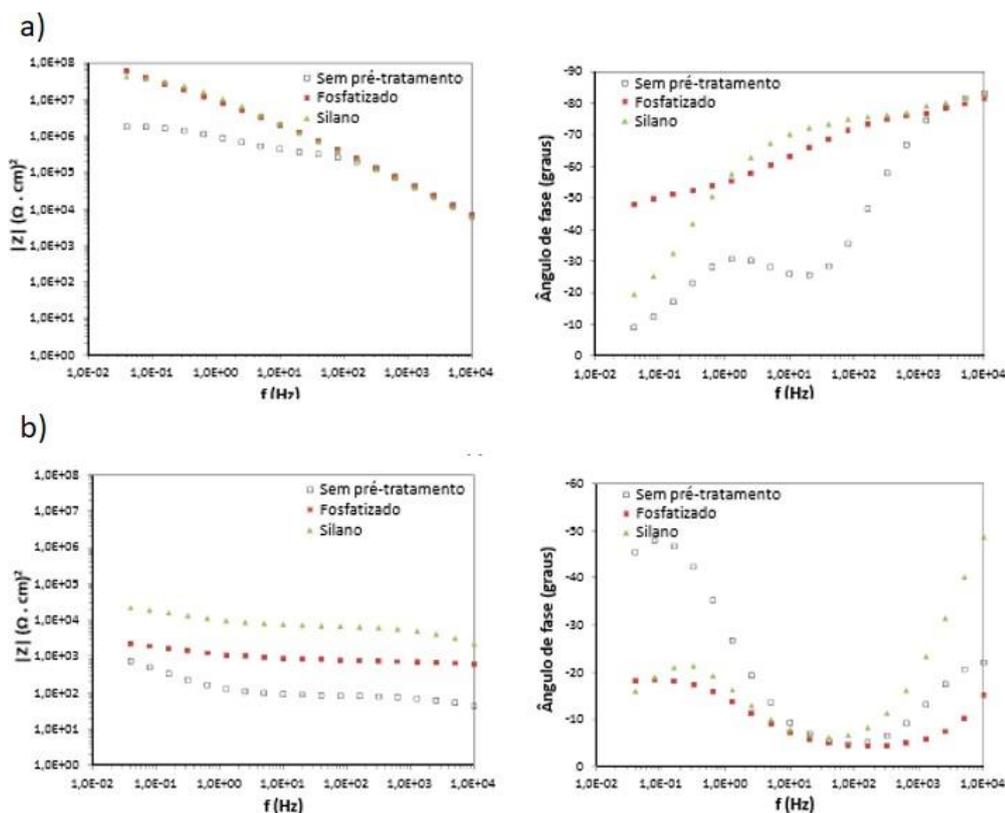


Figura 18 - Diagramas Bode de impedância eletroquímica para os sistemas revestidos com tinta epóxi base água com diferentes pré-tratamentos após em solução de 3,5% de imersão em massa de NaCl (a) 3hs (b) 530hs de imersão em massa de NaCl
Fonte: Francisco (2013)

Comparando-se as diferentes tintas anticorrosivas e pré-tratamentos entre si, foi possível notar que através das medidas eletroquímicas realizadas, a amostra com pré-tratamento de silano conferiu ao sistema de pintura uma maior resistência à penetração do eletrólito, tendo como principal causa a forte adesão do filme de silano com o revestimento aplicado, caso não diagnosticado quando foi comparado com o sistema pré-tratado com fosfato já que foi observado o início de corrosão do metal. Este fenômeno não foi percebido no sistema com silano, evidenciando a superioridade desse pré-tratamento frente ao tratamento clássico, por formar uma barreira mais hidrofóbica e efetivamente protetora ao substrato (FRANCISCO; CAPELOSSI, 2014; PHANASGAONKAR; RAJA, 2009).

Mediante as análises apresentadas por este estudo, pode-se concluir que os sistemas com pré-tratamento de silano de fato apresentam desempenho muito superior de proteção conferida quando comparados aos tratados apenas com a fosfatização, para os revestimentos orgânicos aplicados posteriormente no metal, reforçando a efetiva promoção da adesão do filme de silano junto à superfície metálica, mas também ao revestimento orgânico (FRANCISCO; CAPELOSSI; AOKI, 2014).

3.6. TÉCNICAS ELETROQUÍMICAS

As técnicas mais utilizadas para avaliar sistemas de pinturas anticorrosivas são as técnicas eletroquímicas e os ensaios acelerados de corrosão. Neste estudo, foram utilizadas técnicas eletroquímicas de espectroscopia de impedância eletroquímica (EIE) e curvas de polarização linear e potenciodinâmica para avaliar o comportamento e desempenho dos corpos de prova de aço galvanizado.

3.6.1. Potencial de Circuito Aberto

Quando um metal sofre corrosão ao estar imerso em uma solução eletrolítica de baixa resistividade elétrica ele adquire um potencial característico chamado de potencial de corrosão (E_{corr}). O valor do E_{corr} depende da natureza dos processos anódicos e catódicos envolvidos e das atividades das espécies envolvidas, por isso, o valor de E_{corr} depende das reações interfaciais que estão acontecendo ao longo do tempo na superfície do metal (WOLYNEC, 2003).

Dessa forma, para realizar a medição da variação do potencial com o tempo na interface metal/eletrolito, junto a um eletrodo de referência é utilizado a mensuração do potencial de circuito aberto, em inglês: *Open Circuit Potential (OCP)*, tendo como resultado uma curva de potencial em relação ao tempo (BARRETO et al., 2017; CAPELOSSI, 2011).

O conhecimento do potencial de circuito aberto é fundamental para se observar se formou ou não a camada protetora de óxido sobre o metal, pois quando o aço passa a demonstrar um caráter mais nobre, ou seja, quando ocorre uma melhora nas suas propriedades corrosivas, o OCP mostra valores mais positivos e crescentes com o passar do tempo e o contrário, se o aço apresentar caráter menos nobre, o OCP mostra valores mais negativos relacionado ao tempo que podem estar relacionados a dissolução da camada existente sobre o metal (CAPELOSSI, 2011; CARVALHO; CAPELOSSI, 2018).

No trabalho de Ramezanzadeh e seus colaboradores (2015) isto pôde ser verificado, já que as amostras revestidas com o silano TEOS isoladamente tiveram valores de OCP maiores (mais positivos) do que o aço que estava polido. Confirmando que os revestimentos de silano podem formar uma camada de barreira na superfície de aço, restringindo as espécies de corrosão, favorecendo as propriedades anticorrosivas de proteção ao substrato metálico.

3.6.2. Resistência à polarização linear (Rp)

A resistência à polarização linear é uma técnica que em sua medição aplicam-se pequenos potenciais entre -10 a +10 mV nas proximidades do potencial de circuito aberto, pois, afastado desta faixa a relação do potencial em função da intensidade da corrente de polarização (IE) torna-se pouco linear. A resistência à polarização de um sistema corrosivo é calculada pelo declive da curva de polarização do potencial elétrico do substrato metálico (E) pela intensidade da corrente de polarização ao potencial de corrosão do substrato (E_{corr}) de maneira não destrutiva (CAPELOSSI, 2011; KUNST et al., 2014).

A Rp é aplicada em análises de processos corrosivos e deve ocorrer onde o meio ou os produtos de corrosão contenham alguma condutividade, pois qualquer mudança que ocorrer na interface metal/eletrólito acarretará em respostas instantâneas desta técnica (OLIVEIRA, 2006; DOS PEREIRA et al., 2018).

Este valor de Rp está diretamente relacionado com a taxa de corrosão podendo ser obtido através do coeficiente angular da reta ajustada por regressão linear aos pontos do gráfico de E x i, com unidade expressa em $\Omega \cdot \text{cm}^2$, como pode ser observado na Figura 19.

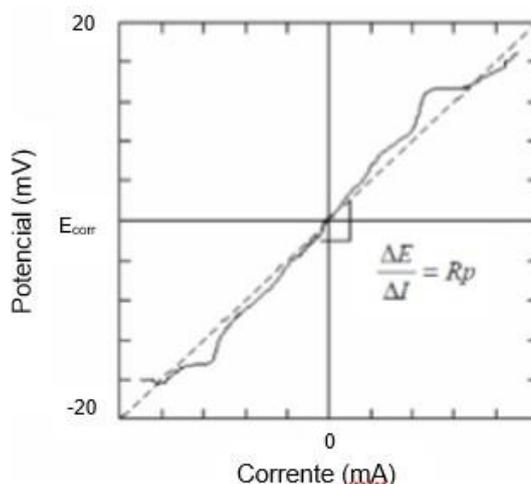


Figura 19 - Representação gráfica do Rp, mostrando a relação linear entre a densidade de corrente e o potencial.

Fonte: Adaptado de Núñez (2020)

De acordo com Dolabella (2016), essa caracterização de Rp não visa a correlação com velocidade de corrosão dos materiais, mas sim uma caracterização que valida as medidas de impedância em baixas frequências.

Souza (2017), em seu estudo realizou a técnica de resistência a polarização linear a uma taxa de varredura de 0,0167 mV/s, de -20 mV a 20 mV, utilizando Ag|AgCl|KCl_{sat} como eletrodo de referência. Nesta análise verificou-se que os valores de R_p para as amostras do aço “*galvannealed*” revestidas com o filme híbrido de silano APTES/GPTMS foram superiores a amostra que estava sem filme, confirmando que o pré-tratamento melhorou as propriedades anticorrosivas do substrato metálico quando foi comparado ao substrato sem o filme.

3.6.3. Curvas de polarização potenciodinâmica

De acordo com Dolabella (2016), a polarização potenciodinâmica é uma técnica empregada para obter informações sobre o comportamento eletroquímico que acontece na interface eletrodo/eletrólito numa extensa faixa de potencial e que tem sido utilizada em conjunto com outras técnicas eletroquímicas que permitem avaliar a corrosão de forma acelerada em diferentes ligas metálicas.

O conhecimento do comportamento eletroquímico de um metal em um potencial de eletrodo aplicado diferente do potencial de corrosão auxilia na obtenção de informações importantes ao se determinar as curvas de polarização, como por exemplo, a morfologia dos processos que ocorrem na interação do eletrólito com a superfície metálica (BARRETO et al., 2017; CARVALHO; CAPELOSSI, 2018).

Neste tipo de varredura, o potencial conduz a reação no ânodo ou cátodo e o que se pode observar é a mudança geral na velocidade da reação (a corrente). Ou seja, o potenciostato registra a corrente aplicada na célula que fornece o aumento de potencial e o resultado gráfico que se obtém é expresso em log de corrente versus potencial.

De acordo com Fontana (1986), a extrapolação de Tafel é obtida considerando-se o trecho linear para os pontos da curva com sobre tensões catódicas acima de 50 mV do potencial de corrosão aplicado.

Uma das formas de retratar as curvas de polarização é num diagrama E vs. log |i| (Figura 20), onde é possível encontrar por meio da extrapolação das regiões anódicas e catódicas a densidade de corrente de corrosão (I_{corr}) e o potencial de corrosão (E_{corr}). Apesar de ser um método destrutivo e de em algumas situações reais não ser conveniente utilizar as extrapolações de Tafel para calcular a I_{corr} , pelo fato da não linearidade das curvas, este método possui como vantagem a facilidade em sua execução, e realizar análises qualitativas de acordo com o deslocamento nas curvas de polarização geradas (OKONKWO et al., 2021; PAPA VINASAM, 2008)

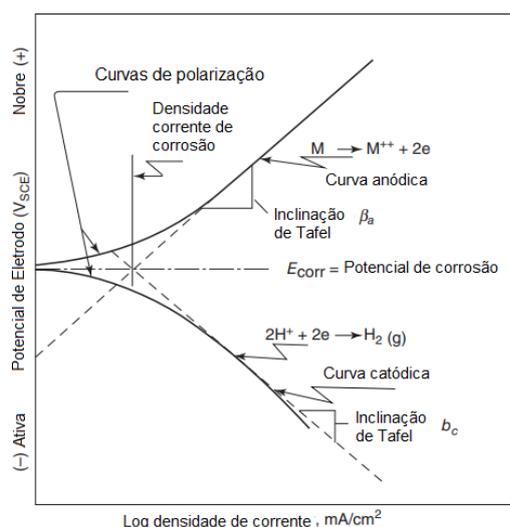


Figura 20 - Curva polarização potenciodinâmica
 Fonte: Adaptado de Papavinasam (2008)

No trabalho apresentado por Silva e seus colaboradores (2021), foi avaliado o comportamento do filme de silano obtido por Tetraetoxissilano (TEOS) com γ -glicidoxipropiltrimetoxissilano (GPTMS) modificado com o pó da casca de alho e/ou do pó da casca do cacau, como inibidores de corrosão. Os resultados das curvas de polarização por Tafel foram obtidas após o ensaio de Rp e 110 min de imersão em solução de NaCl 0,1 mol. L⁻¹.

A partir da observação da Figura 8, podem-se inferir algumas conclusões. Nota-se que o valor do potencial de corrosão para as amostras com o filme híbrido de silano em conjunto com o inibidor apresenta um deslocamento para valores mais elevados em comparação com a amostra sem o inibidor. Esse deslocamento anódico dos potenciais indica uma maior resistência à corrosão nas amostras com o filme híbrido de silano e o inibidor (SEGURA; AOKI; MARTINS, 2012; SOUZA, 2017).

Ademais, as densidades de corrente são menores para as amostras que estão revestidas com o filme híbrido e inibidor do que para a amostra sem o pré-tratamento aplicado, predominando assim a reação anódica devido ao efeito barreira provocado pelo filme híbrido e, conseqüentemente uma maior resistência à corrosão pelo retardo das reações anódicas (CAPELOSSI, 2011).

É possível analisar pela Figura 21 (D) que os filmes híbridos que estão revestidos com dupla camada estão com menores valores de densidade de corrente anódica e catódica e mais deslocados para maiores valores de potencial de corrosão, destacando-se o melhor resultado para a amostra com dupla camada de inibidor do pó da casca de alho que revelou uma maior resistência à corrosão devido ao maior efeito barreira do

filme com o inibidor, dificultando a penetração do eletrólito no substrato metálico, retardando o processo de corrosão (SOUZA, 2017; ZHAO et al., 2017; CAPELOSSI, 2011; SEGURA; AOKI; MARTINS, 2012).

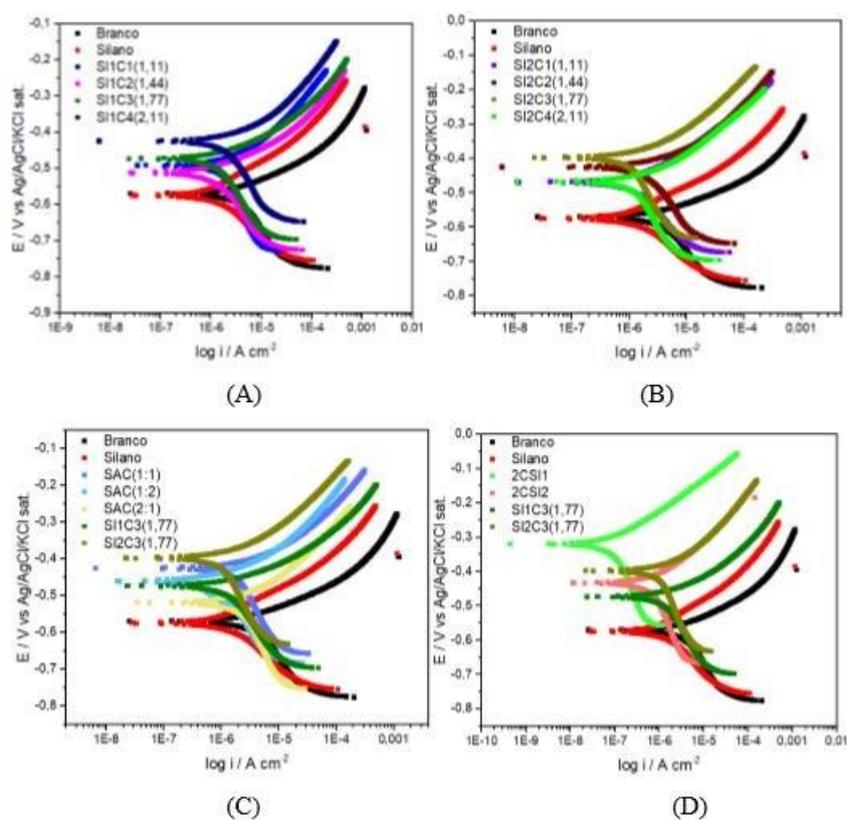


Figura 21 - Curvas de Tafel para o aço carbono sem e com filme de silano na ausência e na presença dos inibidores, após 110 min de imersão em solução de NaCl 0,1 mol.L⁻¹. Sendo: (A) Silano com o Inibidor da casca de alho; (B) Silano com o Inibidor da casca do fruto do cacau; (C) Mistura dos inibidores; (D) Dupla camada das melhores concentrações dos inibidores. Fonte: Santos (2021)

Souza (2017), estudou o filme híbrido dos silanos APTES/GPTMS modificados com sais de cério para a proteção do aço “*galvannealed*” e constatou através da análise das curvas de polarização potenciodinâmica que todas as amostras pré-tratadas com filme híbrido estavam deslocadas para potenciais mais positivos quando comparada com as que estavam sem o pré-tratamento. Da mesma forma, ao analisar as densidades de corrente catódica e anódica para as amostras pré-tratadas com filme híbrido, foi observado que estas apresentaram um valor menor do que para o aço que estava sem o filme, revelando uma maior resistência à corrosão para as chapas modificadas devido ao maior efeito barreira que dificulta a penetração do eletrólito.

3.6.4. Espectroscopia de impedância eletroquímica (EIE)

A técnica de espectroscopia de impedância eletroquímica (EIE) é uma técnica muito empregada no estudo de corrosão com substratos metálicos 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 em potencial, que fornece características da interface eletrodo/solução (RIBEIRO; ABRANTES, 2016; TEIXEIRA et al., 2021). É a única técnica que mede a relação entre a corrente e a diferença de potencial aplicada no domínio da frequência (CIUCCI, 2019).

A impedância consiste na perturbação do sistema com um pequeno sinal senoidal (de amplitude de 5 a 20 mV), normalmente utilizando um eletrodo em um intervalo de frequências de 10 mHz a 100 kHz, sobreposto ao potencial existente entre o eletrodo de referência e o de trabalho (CARVALHO e CAPELOSSI, 2018); SOUZA, 2017).

A resposta a essa perturbação pode ser recebida por duas representações gráficas para ajustes de dados, que pode ser o Diagrama de Nyquist, Figura 22, que estabelece a curva do negativo da impedância imaginária em função da impedância real em diferentes pontos que correspondem aos valores de frequência utilizados, com cada ponto representando a grandeza e a direção do vetor de impedância para determinada frequência (BARSOUKOV; MACDONALD, 2005 RIBEIRO; ABRANTES, 2016; CIUCCI, 2019; SÁ, 2017).

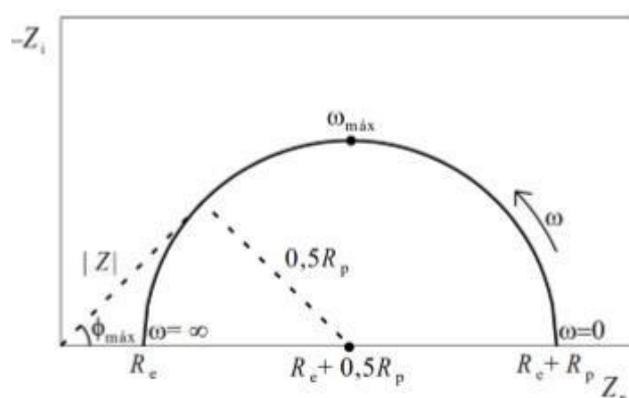


Figura 22 - Representação do Diagrama de Nyquist.

Fonte: Wolyneec (2003)

A segunda representação gráfica é o Diagrama de Bode (Figura 23) que pode representar os valores da magnitude da impedância de duas formas, como $\log |Z|$ e do ângulo de fase (θ), onde ambos são plotados em relação do logaritmo da frequência

aplicada ($\log f$) tornando-se especialmente notáveis quando estão presentes processos que ocorrem em escalas de tempo muito diferentes, compreendendo todos os fatores que caracterizam a impedância (BARSOUKOV; MACDONALD, 2005; CAPELOSSI, 2011; RIBEIRO; ABRANTES, 2016; SÁ, 2017; SOUZA, 2017; CIUCCI, 2019).

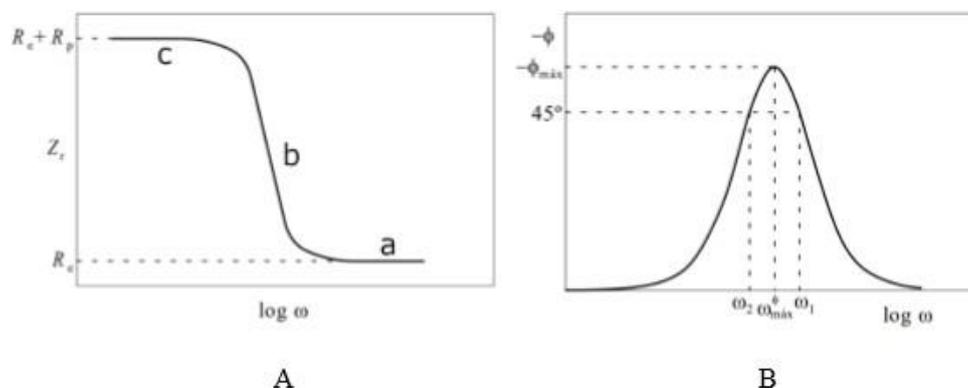


Figura 23 - Representação Diagrama de Bode. (A) logaritmo do módulo de impedância ($\log |Z|$ versus $\log \omega$); (B) Ângulo de Fases ($-\Phi$ versus $\log \omega$).

Fonte: Santos (2021)

Na representação do Diagrama de Bode (Figura 23 (A)), pode-se identificar a região “a” como uma região de alta frequência que está relacionado com a presença da película de passivação e também com o revestimento sobre o substrato metálico, a região “b” é a região de frequência média, correlacionada com a mudança de condutividade elétrica do revestimento quando sujeito ao meio corrosivo, e a região “c” é identificada como a região de baixa frequência, onde ocorre a reação de corrosão na interface substrato/revestimento (SOUZA, 2017).

No estudo de substratos metálicos com revestimentos orgânicos, colocados em longo tempo de imersão, a análise dos diagramas de Bode é mais conveniente do que a análise observada pelo diagrama de Nyquist (ZHU, Dong Yu e colab., 2015), pois pela representação dos diagramas de Bode todos os pontos medidos são apresentados em escala equivalente e a contribuição de cada elemento do sistema eletroquímico é mais fácil de ser visualizada ao longo do tempo.

Zhang e seus colaboradores (2018), elaboraram uma estratégia eficaz combinando cargas inorgânicas com organosilanos que foi usada para aumentar a dispersão do nitrato de silício em resina epóxi. O desempenho anticorrosivo do nitrato de silício modificado com silano (KH570) foi investigado por espectroscopia de impedância eletroquímica (EIS) e a resistência à corrosão em comparação com o revestimento não modificado de nitrato de silício aumentou significativamente.

Esse excelente desempenho de resistência à corrosão pode ser atribuído às interações químicas entre os grupos funcionais do silano junto com os pós de nitreto de silício, que vieram principalmente através da formação das ligações Si-O-Si.

Além disso, o revestimento de nitreto de silício modificado aumentou as possíveis interações químicas com a resina epóxi e formou uma forte barreira ao eletrólito corrosivo devido a esse pó modificado hidrofobicamente, o que garantiu um retardo maior da corrosão, tornando as vias de difusão do eletrólito mais tortuosas.

Ji e seus colaboradores (2006), reportam que o revestimento epóxi modificado com o γ -glicidoxipropiltrimetoxisilano (GPTMS) reduziu notavelmente a adsorção de água para a superfície, comprovando a eficácia desta barreira hidrofóbica como característica do silano.

A propriedade de adesão, o desempenho anticorrosivo e o mecanismo de proteção dos revestimentos epóxi modificados com silano foram investigados por Jiang e seus colaboradores (2015), que não apenas reforçaram a reticulação dos revestimentos epóxi modificados, mas também fortaleceram a característica marcante da ligação na interface revestimento/metalo, que vão levar a uma melhor adesão, menor absorção de água e, conseqüentemente, maior resistência à corrosão dos revestimentos.

Silva (2013), estudou os filmes híbridos de TEOS-MPTS/TEOS-GPTMS aditivados com íons cério como pré-tratamentos contra a corrosão do aço carbono. Neste estudo a EIE pôde ser utilizada analisando os revestimentos com o passar do tempo, onde foi possível identificar um maior valor de impedância real para as amostras que continham o pré tratamento no filme híbrido em comparação com o material de aço carbono sem o pré-tratamento, retardando a corrosão na superfície do material.

No estudo de Su e seus colaboradores (2016), foi reportado também a investigação de revestimentos sol-gel dopados com organosilano e cério afim de se melhorar as propriedades do aço galvanizado. Os resultados da EIE revelaram que para os revestimentos, quase todos os espectros de impedância exibiram dois arcos de capacitância, onde o primeiro foi associado ao pré-tratamento sol-gel e o segundo foi relacionado ao processo de transferência de carga na superfície do revestimento de zinco. Foi observado com os resultados de impedância uma melhor resistência à corrosão das amostras que estavam com o pré-tratamento de silano e íons cério adicionados.

Diante dos estudos analisados, conclui-se que os testes eletroquímicos, de maneira especial, a técnica de espectroscopia de impedância eletroquímica são métodos valiosos na avaliação do desempenho de tintas protetivas, associadas ou não a outros pré-tratamentos, como será abordado neste trabalho.

3.7. TÉCNICAS DE CARACTERIZAÇÃO FÍSICO-QUÍMICA

3.7.1. Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)

A Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV / SEM - *Scanning Electron Microscopy*) é uma das técnicas de caracterização micro estrutural mais empregadas no meio científico, tem como princípio a emissão e interação de finos feixes de elétrons focalizados sobre a amostra a ser analisada, proporcionando a caracterização da sua morfologia. Estes sinais dos elétrons com a amostra dão origem a sinais que revelam características como, a morfologia externa da amostra, sua estrutura cristalina e também a orientação dos materiais na amostra (LAWES; JAMES, 1987; KAHN, 2005; CAPELOSSI, 2011; SOUZA, 2017).

Nikpour e seus colaboradores (2018), avaliou a morfologia das amostras de aço carbono, de modo que as imagens se apresentaram de forma justa e com uma camada uniforme na presença de silano com 200 ppm do inibidor utilizado (ML), enquanto a que foi exposta à solução salina sem a presença do inibidor apresentou forte ataque de corrosão e acúmulo de produtos de corrosão nas imagens.

É importante ressaltar que essa análise é para um valor controlado da quantidade de inibidor de corrosão acrescentado, pois o mapa de distribuição elementar mostrou um alto teor de oxigênio na área de risco na amostra que estava com 400 ppm do extrato do inibidor ML acrescentado na composição do revestimento, elucidando o ataque de corrosão severa, afetando esta uniformidade do revestimento, como foi constatado na análise MEV.

No estudo de Alibakhshi e seus colaboradores, (2018) foi analisado o desempenho de proteção contra corrosão do aço macio revestido com revestimento de silano sol-gel híbrido, no qual fora relatado que a mistura de 50% de silano (TEOS/TMOMS: 50/50 p/p) com 24 h de tempo de hidrólise apresentou um menor grau de hidrofobicidade com ótimas propriedades anticorrosivas comparadas com as amostras em outras condições, devido às suas melhores interações químicas com o aço carbono, também com um valor ótimo de concentração aplicado, levando a formação

de um filme estável, denso e livre de trincas na superfície, conforme confirmado por MEV.

3.7.2. Ensaio de aderência, Pull-off

O método de resistência à tração *pull-off* é um dos testes existentes para medir a aderência de revestimentos orgânicos. Este ensaio consiste em fixar um pino metálico perpendicular à superfície do revestimento utilizando um adesivo de base epóxi. Após a cura do adesivo, o pino metálico é acoplado ao dispositivo de tração do equipamento e aplica-se uma força trativa para arrancá-lo (COTTING, 2017).

Essa força aplicada é monitorada e aumentada gradativamente, até que ocorra o desprendimento de material ou até que se chegue a um limite de força. O resultado do teste se dá em função da força aplicada (tensão de ruptura) e do tipo de falha que se observa após o desprendimento do revestimento, podendo ser de dois tipos: falha coesiva (rompimento dentro da mesma camada) e falha adesiva (rompimento entre as diferentes camadas) (COTTING, 2017).

A força de adesão está relacionada à capacidade de adesão entre diferentes superfícies e depende das interações interfaciais, bem como das forças de adesão e coesão. Quando essas forças são insuficientes, podem ocorrer falhas no revestimento durante a sua aplicação. Por isso, é fundamental garantir uma adesão adequada entre as superfícies para garantir a durabilidade e a eficácia do revestimento (AWAJA et al., 2009).

Como existem diferentes instrumentos com diferentes áreas de exposição, as características instrumentais deste ensaio serão ditas, pois os resultados obtidos entre diferentes equipamentos podem divergir. Para se observar, qualificar e quantificar a falha de acordo com sua natureza utilizou-se como base a imagem apresentada pela Figura 24. O aço galvanizado (corpo de prova) é representado pela letra A, a camada da tinta epóxi pela letra B, a camada do adesivo epóxi pela letra Y e o pino metálico pela letra Z.

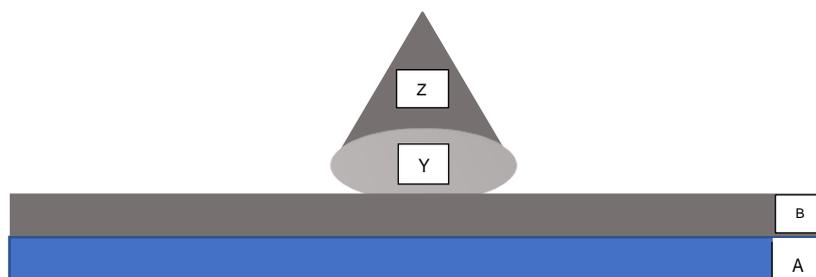


Figura 24 - Desenho esquemático para interpretação dos resultados

4. MATERIAIS E MÉTODOS

4.1. MATERIAIS

No contexto deste estudo, foram utilizados como corpos de prova placas de aço galvanizado puro, placas de aço galvanizado com revestimento de silano, e placas de aço galvanizado com revestimento de silano e inibidor de corrosão. As dimensões dos corpos de prova foram de 50 mm x 70 mm x 1 mm.

Esses corpos de prova foram fornecidos pelo Laboratório de Materiais e Eletroquímica do Departamento de Engenharias e Computação da Universidade Estadual de Santa Cruz (UESC), localizada em Ilhéus-BA.

Para o preparo da solução para os ensaios eletroquímicos foi utilizado como eletrólito o cloreto de sódio (NaCl) om grau de pureza P.A da marca Êxodo Científica, em uma solução com concentração de 3,5% (m/v). Para enxágue, lavagem e limpeza de amostras: água destilada, álcool etílico 99,8% P.A (Etanol Absoluto P.A.) e acetona PA ACS.

A tinta comercial utilizada foi uma tinta epóxi com alto teor de sólidos, curada com poliamina da marca Flexcor Tintas Anticorrosivas®.

4.2. MÉTODOS

4.2.1. Obtenção do inibidor de corrosão natural

O filme híbrido de silano incorporado ou não ao inibidor de corrosão do pó de alho foi preparado pelo Laboratório de Materiais e Eletroquímica na UESC (Universidade Estadual de Santa Cruz) e aplicados às chapas de aço galvanizado pelo processo indicado pelos estudos de Santos e seus colaboradores (2021) e foram enviados para a realização dos testes as chapas de aço galvanizado já com o filme de silano e o inibidor de corrosão aplicados.

O processo se deu inicialmente pela lavagem das cascas de alho em água corrente e secas em estufa da marca De Leo equipamentos laboratoriais (Modelo DL SE 42L) na temperatura de 70 °C por 1 h. Para reduzir a granulometria, o material seco foi triturado em um moinho de facas e tiveram suas partículas separadas através do sistema de peneiras Tyler acoplado a um agitador eletromagnético durante 20 minutos e o pó utilizado como inibidor foi o retido na peneira de fundo após a peneira de 170 mesh (88µm) (SANTOS et al., 2023).

4.2.2. Preparação da síntese sol-gel para produção do silano

Da mesma forma, os filmes de silano foram preparados a partir do trabalho de Santos e seus colaboradores (2021), pela rota sol-gel através da metodologia proposta por Capelossi e seus colaboradores (2014), por meio da adição 20,0 mL de TEOS e 10,0 mL de GPTMS em uma mistura de 58 mL de água e 10 mL etanol.

Essa solução alcoólica teve seu pH ajustado entre 2,3-2,5 com ácido acético glacial, em seguida a solução é levada à hidrólise sob agitação magnética por 120 min. Após o tempo de hidrólise, os corpos de prova foram imersos por 2 min na solução de silanos na ausência e presença do inibidor pelo processo de “*dip-coating*”, e depois levados para cura em estufa à temperatura de 150 °C por 60 min. Posteriormente, as placas foram retiradas da estufa, embaladas, identificadas e armazenadas em dessecador para ensaios de 24 horas (CAPELOSSI et al., 2014).

Uma maneira de buscar a melhora das interações em um filme híbrido é a incorporação de uma segunda camada na superfície do filme com objetivo de explorar uma melhor proteção à corrosão do substrato metálico. Para os filmes que estavam com duas camadas, foi acrescentado à primeira camada o inibidor da casca de alho na concentração de 1,77g/L⁻¹ e a segunda apenas o filme híbrido.

A Tabela 1 descreve a codificação das amostras nas legendas utilizadas nos gráficos apresentados neste trabalho.

Tabela 1 – Legenda das curvas apresentadas nos gráficos

Amostras	Legenda
Aço galvanizado puro sem pré-tratamento com revestimento epóxi	PURO
Aço galvanizado com monocamada de silano sem lixa	MONO-SL
Aço galvanizado com monocamada de silano lixado	MONO-LX
Aço galvanizado com dupla camada de silano + inibidor de corrosão do pó da casca de alho sem lixa com revestimento epóxi	DUPLO-SL
Aço galvanizado com dupla camada de silano + inibidor de corrosão do pó da casca de alho lixado com revestimento epóxi	DUPLO-LX

Fonte: Autor (2022)

4.2.3. Preparação do substrato de aço galvanizado

Foi realizado o processo de preparo de superfície para os corpos de prova que não continham o pré-tratamento do filme de silano aplicado lavando-os com água destilada para remover as partículas de abrasivo e as impurezas na superfície. Em seguida, deu-se continuidade para desengordurar as chapas com acetona e, posteriormente foram secas com jato de ar, a fim de se garantir que a superfície metálica estivesse limpa. Após este processo, os corpos de prova foram armazenados em uma estufa à temperatura de 50 °C.

Já para as placas que continham o silano e inibidor natural, o preparo de superfície com os corpos de prova se basearam de duas formas: uma delas foi passar vagarosamente uma lixa de carbeto de silício (SiC) de grana #800 em único sentido, a fim de não se desgastar o filme e promover uma melhor ancoragem mecânica da tinta à base de resina epóxi sobre a superfície. E a outra maneira foi simplesmente aplicar o revestimento orgânico sobre a superfície metálica sem que houvesse algum preparo de superfície adicional.

4.2.4. Aplicação do revestimento

A pintura das placas foi realizada utilizando uma tinta ecologicamente correta, sem solventes em sua formulação, anticorrosiva FlexCor de coloração cinza à base de resina epóxi com alto teor de sólidos brilhante curada com poliamina, que atende a norma PETROBRAS N-2680 em um sistema com dois componentes, o componente A (tinta) e o componente B (endurecedor).

Os componentes A e B foram misturadas por meio de agitação mecânica conforme indicava o fabricante (na proporção de mistura em volume 3:1) até completa homogeneização, respeitando a relação de mistura.

A aplicação da camada de revestimento foi realizada utilizando uma trincha, seguindo o tempo de indução da tinta, que ocorreu aproximadamente 15 a 20 minutos após a mistura dos componentes.

Em seguida, a tinta foi aplicada em uma única camada com a espessura úmida final controlada por um pente calibrado em 203 µm com o objetivo de se obter uma espessura média similar para todos os corpos de prova de um mesmo sistema. Os corpos de prova ficaram expostos à temperatura ambiente por 16 dias para que houvesse a cura completa da tinta e, em seguida se deu início aos ensaios de imersão em solução de NaCl 3,5% para 7, 15, 30, 60 e 90 dias.

4.2.5. Determinação da espessura das camadas secas de tinta

As espessuras das camadas de tinta seca foram determinadas utilizando um medidor de espessura de camada MCT – 301 da marca Minipa, pelo método de atenuação do campo magnético, segundo ABNT NBR 10443.

Para realizar a medida destas espessuras, foi desenvolvida uma máscara de medição, para que fossem realizadas sempre as mesmas medidas em todas as placas a serem investigadas, pegando sempre os mesmos pontos de análise, de modo que cada corpo de prova seria submetido a nove medidas, conforme apresentado na Figura 25.

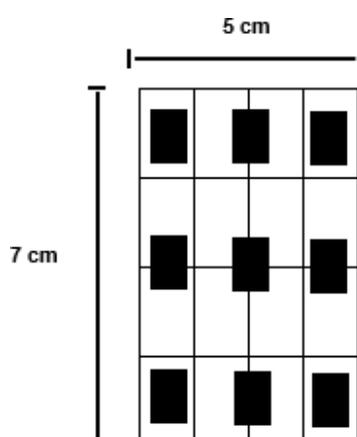


Figura 25 - Máscara de medição utilizada para a realização das medidas de espessura de camada seca.

Fonte: Autor (2022)

Vale ressaltar que foram desconsideradas a maior e a menor medida para cada um dos corpos de provas para se obter o valor médio e o desvio padrão de espessura encontrado.

4.2.6. Ensaios eletroquímicos

O desempenho anticorrosivo dos corpos de prova de aço galvanizado com o pré tratamento de silano com e sem inibidor natural de corrosão foram comparados com o aço galvanizado revestido apenas com o filme híbrido de silano e também com o aço galvanizado sem nenhum pré-tratamento de superfície.

Os ensaios eletroquímicos de todos os corpos de prova foram realizados no Laboratório de Corrosão e Engenharia de Superfície (LABCOR – UFMG) em triplicatas em uma célula eletroquímica apresentado na Figura 26, tendo como eletrólito o NaCl

3,5% (m/v) e três eletrodos: o eletrodo de trabalho (ET), aço galvanizado com $\sim 8 \text{ cm}^2$ de área exposta (delimitada por cano PVC colado com cola silicone de cura neutra); o eletrodo de referência (ER) o Ag | AgCl | KCl sat (prata-cloreto de prata em solução saturada de cloreto de potássio), e um contra eletrodo (CE) de platina.

As medidas eletroquímicas de todas as amostras citadas foram feitas com o auxílio de um potenciostato/galvanostato da marca Gamry, modelo Reference, conectados a um computador. Para tratamento dos dados utilizou-se o Origin® 8.0. Todos esses ensaios foram realizados em uma gaiola de Faraday para evitar interferências externas no sinal.

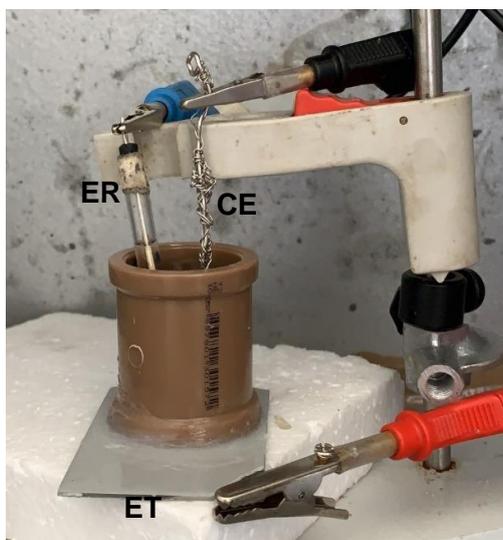


Figura 26 - Célula eletroquímica

Fonte: Autor (2022)

Todos os corpos de prova com revestimento orgânico à base de resina epóxi preparados foram avaliados através das técnicas eletroquímicas:

- Medida de potencial de circuito aberto (OCP), durante 5400s para estabilização do potencial de eletrodo;
- Medidas de espectroscopia de impedância eletroquímica (EIE), em um intervalo de frequência de 100 kHz a 10 mHz com 10 pontos por década e amplitude de perturbação de 20 mV (rms), à temperatura ambiente.

Já para as amostras de aço puro e com pré-tratamento de silano e inibidor de corrosão que não possuíam revestimento orgânico à base de resina epóxi foram realizados os testes de:

- Potencial de circuito aberto (OCP) em 5400s;

- Espectroscopia de impedância eletroquímica (EIE), no intervalo de 100 kHz a 10 mHz com 10 pontos e amplitude de perturbação de 20 mV (rms), à temperatura ambiente;
- Resistência de polarização linear obtidas no intervalo de sobre tensão de -15 mV e +15 mV do OCP;
- Polarização potenciodinâmicas no intervalo de -250 mV a +250 mV em relação ao OCP, com velocidade de varredura em $0,000167 \text{ V}\cdot\text{s}^{-1}$.

É após a estabilização do potencial do metal (E_{oc} constante) que se efetua os ensaios eletroquímicos de espectroscopia de impedância eletroquímica (EIE) e, em seguida, as curvas de resistência à polarização linear (R_p) e polarização potenciodinâmicas para as chapas sem o revestimento à base de resina epóxi, pois a perturbação aplicada ao eletrodo ocorre em torno do potencial de corrosão (SOUZA, 2017; WOLYNEC, 2003).

Os filmes que apresentam elevadas espessuras, como tintas, não se é recomendada o emprego de técnicas potenciométricas como a R_p , devido à elevada resistividade destas películas (SOUZA, 2017).

4.2.7. Caracterização físico-química das placas de aço galvanizado

4.2.7.1. Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) e Espectroscopia de Energia Dispersiva (EDS)

Para a obtenção das micrografias da seção transversal, foi feito o embutimento em baquelite a frio dos corpos de prova de aço galvanizado revestidos com o revestimento orgânico à base de resina epóxi colocado entre duas amostras de cobre, todos nas dimensões de 2,5 cm x 2,5 cm e, em seguida foram lixadas e polidas em pasta de alumina da marca Teclago, utilizando a água como solvente. A Figura 27 mostra a foto da amostra preparada para a micrografia da seção transversal.

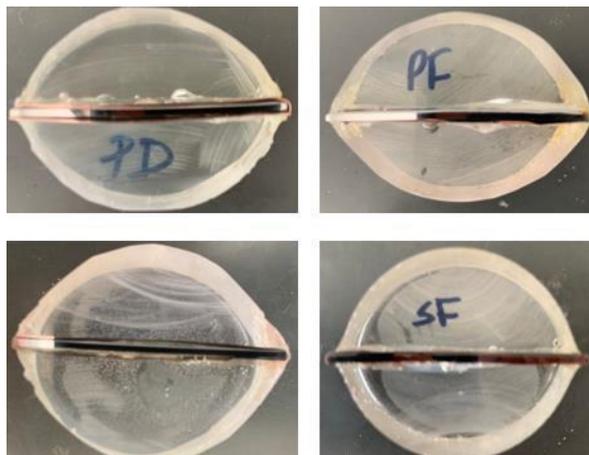


Figura 27 - Embutimento para MEV/EDS

Fonte: Autor (2022)

O microscópio eletrônico de varredura foi empregado para caracterizar a morfologia e identificar os elementos químicos presentes nos revestimentos das amostras. As análises foram realizadas no Centro de Microscopia da Universidade Federal de Minas Gerais (UFMG). A morfologia foi analisada empregando o MEV/EDS, mapa de composição com o Microscópio de Varredura, Feixe Duplo, eletrônico e iônico - FEI Quanta 3D FEG.

4.2.7.2. Teste de aderência, pull-off

As medidas de aderência pelo método de pull-off (Defelsko) foram realizadas e interpretadas conforme a norma ASTM D4541 (*Standard test method for pull-off strength of coatings using portable adhesion testers, 2017*) após o término de todos os ensaios de impedância eletroquímica, ou seja, aproximadamente 110 dias após a aplicação da última camada de tinta nos corpos de prova.

Utilizando o equipamento PosiTest® AT, as medidas foram realizadas na área da chapa que estava em imersão em NaCl a 3,5% (m/v) para realização dos ensaios de EIE e fora desta área, sendo assim realizado a comparação do desempenho de aderência entre as amostras. O adesivo utilizado foi o adesivo epóxi bicomponente da marca J-B Weld, que deve ser suficientemente forte para evitar que se rompa antes da fratura do revestimento. Os pinos (dolly) utilizados nos ensaios possuíam 2 cm de diâmetro, conforme Figura 28.

As amostras foram mantidas em temperatura ambiente certificando de que a cola foi completamente curada e o teste foi então realizado em uma taxa constante de 0,5

MPa/s até que o revestimento de epóxi fosse removido do substrato em um limite de 24,0 Mpa.



Figura 28 - Teste de Aderência pull-off

Fonte: Autor (2023)

5. RESULTADOS E DISCUSSÃO

5.1. Espessura

A Figura 29 apresenta o valor médio considerado da espessura de camada seca e também o desvio padrão para cada um dos corpos de prova com revestimento orgânico aplicado, sendo desconsideradas a maior e a menor medida para cada corpo de prova. Esses valores apresentados foram obtidos pelo cálculo dos valores medidos nos locais indicados pela máscara apresentada na Figura 25 em todas as chapas.

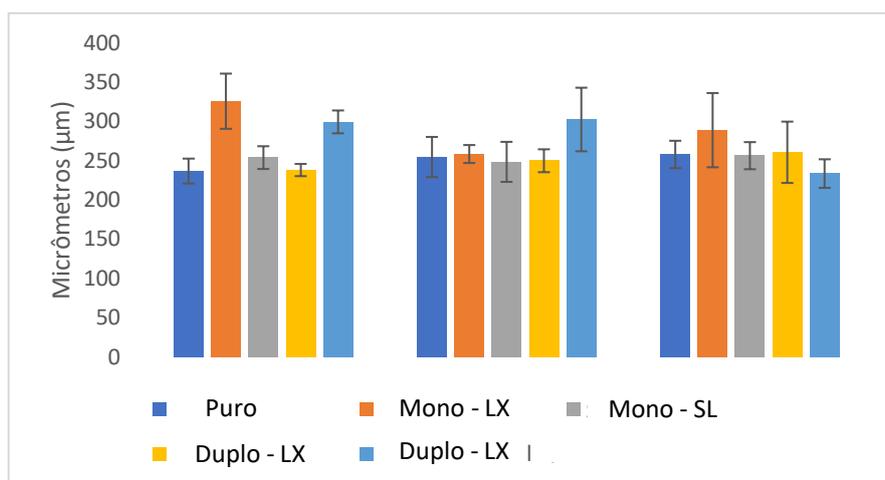


Figura 29 - Valores de média e desvio padrão da espessura seca do revestimento das amostras de aço galvanizado

Fonte: Autor (2022)

Os valores de desvio padrão apresentados mostram que a espessura das camadas aplicadas possui uma variação alta, revelando que a aplicação do sistema protetor não foi realizada de forma satisfatória.

É importante ressaltar, com base nas médias gerais de espessura das placas, que o sistema com apenas a monocamada de silano, sem o inibidor de corrosão, apresentou uma espessura maior (sem lixa = 252,62 µm e lixado = 290,66 µm). Em comparação, o aço galvanizado sem pré-tratamento teve uma espessura média de 249,43 µm, enquanto o aço galvanizado tratado completo, sem lixa, teve uma espessura média de 278,09 µm e, quando lixado, teve uma espessura média de 249,23 µm.

Para maior caracterização do efeito da mistura do filme de silano com inibidor na ação eletroquímica do aço, as medições de polarização e de impedância foram realizadas nas amostras em diferentes tempos de imersão.

5.2. MEDIDA DE RESISTÊNCIA DE POLARIZAÇÃO LINEAR (R_p)

Os resultados dos ensaios das curvas de polarização linear foram obtidos para as placas de aço galvanizado, imersos em NaCl 3,5% m/v durante 90 minutos na ausência e na presença do filme de silano e do inibidor do pó da casca de alho, sem nenhum revestimento orgânico aplicado.

Esta análise revela que o filme de silano com inibidor de corrosão ofereceu maior proteção ao aço galvanizado, uma vez que as medidas de resistência à polarização (R_p) aumentaram quando comparadas com as medidas da placa de aço galvanizado sem nenhum pré tratamento aplicado, e até mesmo da placa que continha somente o filme de silano sem inibidor, demonstrando o seu efetivo desempenho superior, conforme estabelecido na Tabela 2.

Tabela 2 – Média dos valores de R_p para o aço galvanizado com e sem pré-tratamento de superfície

Corpos de prova	R_p ($k\Omega.cm^2$)
Sem pré tratamento	272,6
Com silano	1071,6
Com silano e inibidor de corrosão	1573,0

Fonte: Autor (2022)

Os valores de R_p , também conhecido como “taxa instantânea de corrosão” (CAPELOSSI, 2011), apresentados na Tabela 2 para o aço galvanizado puro e do aço revestido somente com silano é de uma ordem de grandeza menor do que os valores encontrados para o aço galvanizado tratado com os filmes de silano e inibidor, indicando a proteção superior desse pré-tratamento.

Por meio dos resultados de polarização linear, evidencia-se que as amostras aqui estudadas podem ser comparadas com as apresentadas nos estudos de Santos e seus colaboradores (2021).

Neste estudo foi salientado que os valores de R_p para as amostras revestidas com o silano híbrido (TEOS+GPTMS) e com inibidor de alho foram maiores do que as que não continham o filme híbrido e também para a que continha somente o filme de silano certificando que para as amostras que continham a mistura filme de silano + inibidor melhoraram as características anticorrosivas do aço galvanizado.

5.3. POLARIZAÇÃO POTENCIODINÂMICA

As curvas de polarização apresentadas na Figura 31 foram obtidas após um período de 90 minutos de imersão em solução de NaCl 3,5% (m/v) nas amostras do aço galvanizado com e sem pré-tratamento de superfície com potencial crescente aplicado para todas as amostras, a fim de se avaliar e comparar com as amostras apresentadas pelo trabalho de Santos e seus colaboradores (2021) as propriedades de inibição anticorrosiva do filme de silano e do inibidor do pó da casca de alho. A medição do OCP foi realizada ao longo de 300 segundos para confirmar o equilíbrio do sistema.

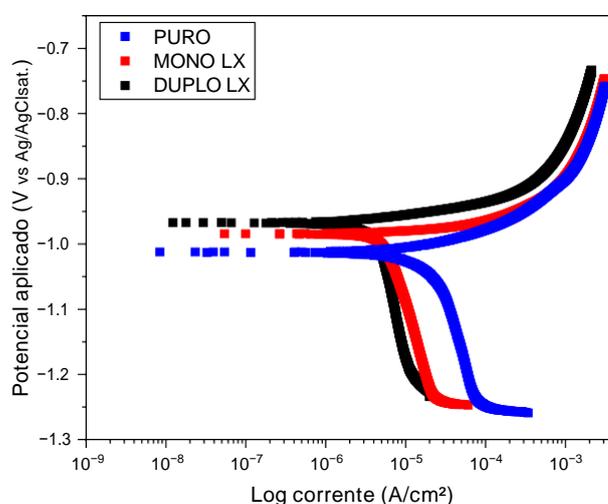


Figura 30 - Curvas de polarização do aço galvanizado com e sem pré-tratamento de silano e inibidor de alho.

Fonte: Autor (2022)

Pode-se observar pela comparação das curvas apresentadas que o corpo de prova (DUPLO) aplicados sobre as placas está mais protegido do que todas as outras opções quando (PURO) e da mesma forma, superior às amostras que continham somente o filme de silano (MONO), isso pôde ser evidenciado, pois a resposta em densidade de corrente para um dado potencial aplicado, é menor quando o aço foi tratado com o filme híbrido de silano do que quando não sofreu nenhum pré-tratamento (FRANCISCO; CAPELOSSI; AOKI, 2014).

Ainda comparando as curvas obtidas para as amostras com e sem pré-tratamento, percebe-se bastante diferença entre elas, estando o corpo de prova (PURO) menos protegido, pois pela análise gráfica se observa as curvas anódicas e catódicas nas regiões de maior densidade de corrente, do que o apresentado por ambas amostras

(DUPLO) e (MONO) lixadas, o que se relaciona com uma maior proteção do substrato metálico com o pré-tratamento completo aplicado, devido um maior efeito barreira do filme e do inibidor com o revestimento orgânico que dificulta a penetração do eletrólito retardando o processo corrosivo (CAPELOSSI, 2011; SOUZA, 2017; ZHAO et al., 2017). Esses resultados também concordam com os obtidos no trabalho de Santos (2021).

Foi possível analisar pelas curvas de polarização potenciodinâmicas que a presença do filme de silano diminuiu a densidade de corrente anódica, indicando que a reação de oxidação do aço é retardada na presença da camada de silano, se destacando as curvas com pré-tratamento de silano e inibidor aplicados, por estarem na região mais positiva do potencial, o que favoreceu ao retardo do processo de corrosão, indicando a eficácia do filme e do inibidor na proteção do substrato (SANTOS, 2021; AQUINO, 2006).

Em um outro trabalho apresentado por Dos Santos e seus colaboradores (2020), essas evidências também foram constatadas, pois em todas as condições estudadas com filme de VS, os valores das densidades de corrente anódica e catódica foram menores do que para o aço galvanizado provocando a inibição da redução do oxigênio na superfície e a dissolução do substrato.

Como consequência, pode-se dizer então que mediante a essas respostas de valores de densidade de corrente mais baixas e de potencial de corrosão mais altos obtidas para as amostras revestidas com silano e inibidor, justifica-se que estas propriedades de pré-tratamento efetivamente atuam protegendo o aço contra a corrosão e a literatura mostra que a redução da densidade de corrente anódica e catódica deve-se à barreira física formada pela presença da camada de silano, devido a ação protetora desse pré-tratamento o que reduz a área ativa disponível da superfície metálica (Zhu; van Ooij, 2003 e 2004; SOUZA, 2017; ZHAO et al., 2017).

Posteriormente, deu-se início aos ensaios eletroquímicos com os corpos de prova revestidos com revestimentos à base de resina epóxi, como parte inovadora da continuidade do trabalho de Santos (2021).

5.4. ESPECTROSCOPIA DE IMPEDÂNCIA ELETROQUÍMICA (EIE)

Com o estudo das informações prévias e após a obtenção e interpretação dos dados que serão apresentados, foi possível analisar e justificar os prováveis comportamentos dos corpos de prova frente ao fenômeno de corrosão. Essas medições de EIE foram realizadas para avaliar as propriedades de barreira e, portanto, o desempenho anticorrosivo do revestimento destes sistemas.

Como os experimentos realizados envolveram os corpos de prova aplicados com o revestimento epóxi na presença do filme de silano e inibidor de corrosão (lixadas ou não) ou sem o pré-tratamento do filme de silano e inibidor de corrosão, os resultados serão apresentados visando à comparação dos mesmos. Os diagramas de impedância foram obtidos após 7, 15, 30, 60 e 90 dias de imersão para todas as amostras.

Os espectros de impedância eletroquímica serão apresentados sob a forma de diagrama de Bode ($|Z|$ versus log da frequência e ângulo de fase versus log da frequência). A Figura 32 e 33 apresentam os diagramas de Bode para o aço galvanizado puro, na presença do silano e do inibidor de corrosão e somente aço com filme híbrido de silano após 07 e 15 dias de imersão em NaCl 3,5% m/v, respectivamente.

Pode se observar três regiões de frequência distintas: a 1ª faixa de alta frequência (10^3 - 10^5 Hz); a 2ª faixa está relacionada com a frequência intermediária (10^0 - 10^2 Hz) e a 3ª faixa na região de baixa frequência (10^{-2} Hz), onde os maiores valores de $|Z|$ devem indicar uma melhor proteção contra à corrosão (TERADA et al., 2019).

Estes valores em baixas e médias frequência trazem associação da relação filme/substrato, enquanto as medidas em altas frequências associam o comportamento capacitivo do filme sol-gel (SOUZA, 2017).

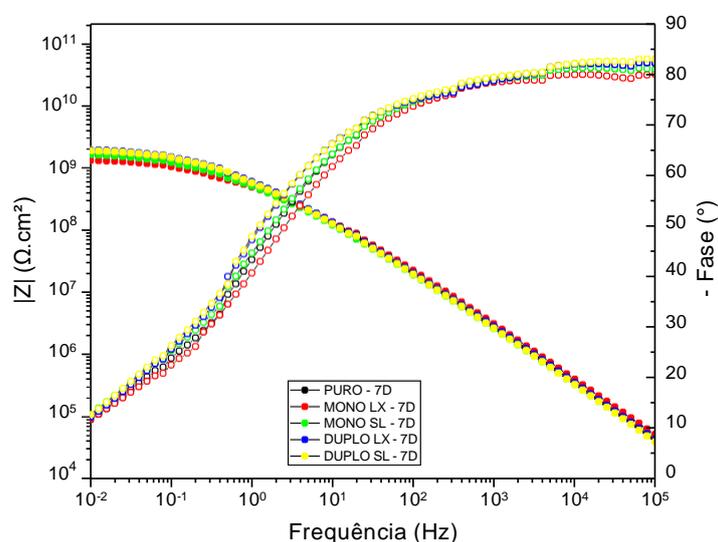


Figura 31 - Diagramas de Bode ($|Z|$ versus log da frequência e ângulo de fase versus log da frequência) para o aço galvanizado imersos em NaCl 3,5% m/v em 7 dias, na ausência e na presença de silano e inibidor de corrosão

Fonte: Autor (2022)

A partir da análise inicial destes primeiros dados, pode-se observar no gráfico de módulo de impedância que nos estágios iniciais de imersão os espectros revelaram uma resposta capacitiva em domínio de alta frequência (10^3 - 10^5 Hz), que pode estar relacionado com as propriedades de barreira do revestimento.

Na zona de baixa frequência foi apresentado um valor alto no módulo de impedância ($|Z|$) que pode estar relacionado com alta resistividade do material no início dos ensaios, apresentando valores de módulo de impedância na ordem de grandeza $|Z|_{0,01\text{Hz}} = 10^9 \Omega \cdot \text{cm}^2$ para todas as amostras avaliadas, indicando que o filme está adsorvido na superfície metálica formando uma camada protetora.

Estes resultados também corroboraram na pesquisa realizada por Geng e seus colaboradores (2022), na qual foi possível analisar que a taxa de penetração da solução corrosiva é reduzida e a corrosão do aço carbono é retardada devido a presença do filme de silano, melhorando o efeito protetor do revestimento à base da resina epóxi na superfície do aço.

Pela análise dos diagramas de ângulo de fase x frequência consegue-se identificar para as amostras uma constante de tempo bem definida na região de altas frequências, identificando esta propriedade de proteção por barreira do revestimento orgânico (PLAWECKA et al., 2014).

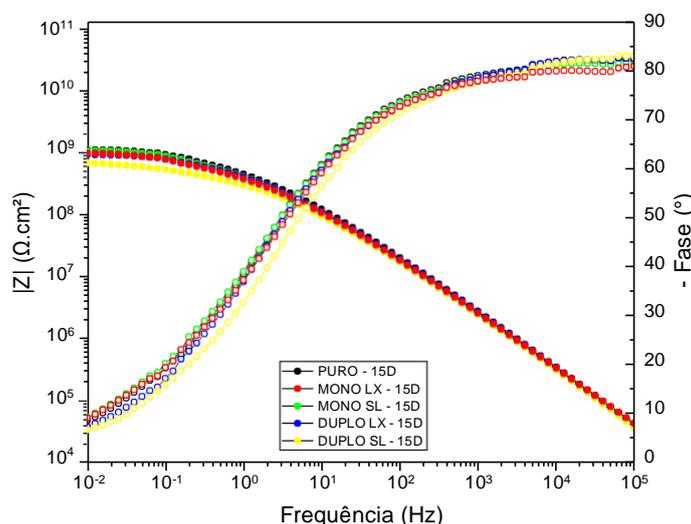


Figura 32 - Diagramas de Bode ($|Z|$ versus log da frequência e ângulo de fase versus log da frequência) para o aço galvanizado imerso em NaCl 3,5% m/v em 15 dias, na ausência e na presença de silano e inibidor de corrosão

Fonte: Autor (2022)

Dando continuidade aos ensaios, os resultados após 30 dias de imersão podem ser observados na Figura 34, onde o diagrama de Bode de módulo de impedância vs. frequência apresentado é possível observar que as amostras com filme de silano e inibidor e a amostra de aço puro sem nenhum pré-tratamento continuaram apresentando um alto valor de módulo de impedância em baixas frequências $|Z|_{0,01\text{Hz}} = 10^9 \Omega \cdot \text{cm}^2$, podendo ser ressaltado aqui a influência da eficácia do filme de silano com inibidor no acoplamento com o revestimento orgânico para as amostras em estudo, pois mesmo a amostra que não teve a superfície lixada ou com a simples monocamada de silano, apresentou um alto valor do módulo de impedância.

Ao analisar os dados obtidos, é possível observar que o valor representado pela curva azul ($|Z|_{0,01\text{Hz}} = 3,40 \times 10^9 \Omega \cdot \text{cm}^2$), que corresponde à superfície lixada vagarosamente, é maior do que os valores das demais curvas. Isso pode ser justificado pela boa adesão e ancoragem das ligações entre o filme de revestimento e o substrato, resultando em um acoplamento mais eficiente entre a tinta e o metal. Essa maior adesão é atribuída ao efeito barreira aprimorado do filme de revestimento.

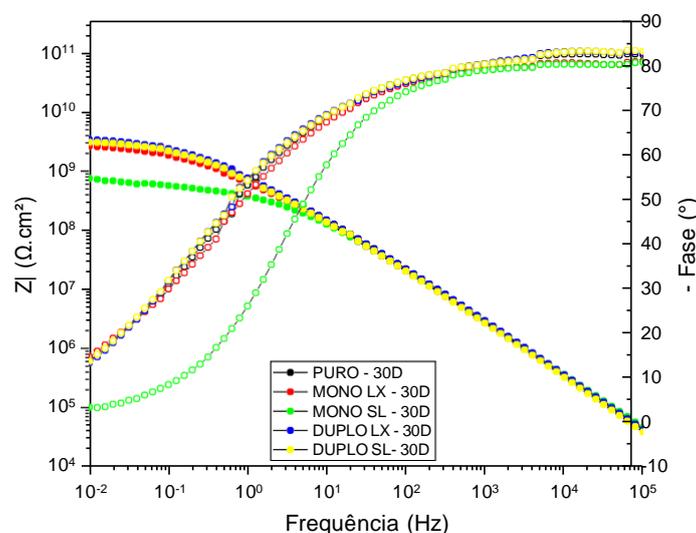


Figura 33 - Diagramas de Bode ($|Z|$ versus log da frequência e ângulo de fase versus log da frequência) para o aço galvanizado imersos em NaCl 3,5% m/v em 30 dias, na ausência e na presença de silano e inibidor de corrosão

Fonte: Autor (2022)

Agora analisando a Figura 35 para as amostras avançando o tempo de imersão para 60 dias, como fora discutido anteriormente, o comportamento em baixas frequências podem ser atribuído ao efeito de barreira formado pelo filme de silano para

a curva amarela e azul. Na região de alta frequência o comportamento desses corpos de prova pode ser devido ao efeito de área onde o filme de silano e inibidor impede que o eletrólito entre em contato com o metal base (ZANDI ZAND e colab., 2012).

Portanto, essa constante de tempo detectada está relacionada com a permeação do eletrólito na tinta, ocasionando a criação de caminhos que permitiram os íons passarem pelo revestimento e pelo filme chegando ao metal.

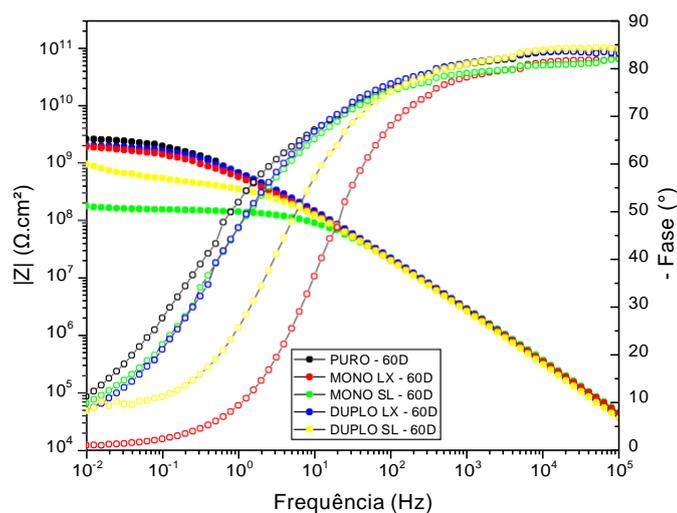


Figura 34 - Diagramas de Bode ($|Z|$ versus log da frequência e ângulo de fase versus log da frequência) para o aço galvanizado imerso em NaCl 3,5% m/v em 60 dias, na ausência e na presença de silano e inibidor de corrosão

Fonte: Autor (2022)

Após 90 dias de imersão, o teste foi encerrado e os resultados das últimas medidas de impedância estão apresentados na Figura 36, onde é possível notar que o valor da impedância da amostra de aço puro é inferior aos tratados com o filme de silano e inibidor, lixados ou não.

Esta observação confirma os resultados do OCP e das polarizações de que o filme híbrido de silano, especialmente o que continha a dupla camada de inibidor de corrosão de alho a $1,77\text{g/L}^{-1}$, aumentaram a resistência do aço no combate à corrosão mais do que a amostra sem pré-tratamento.

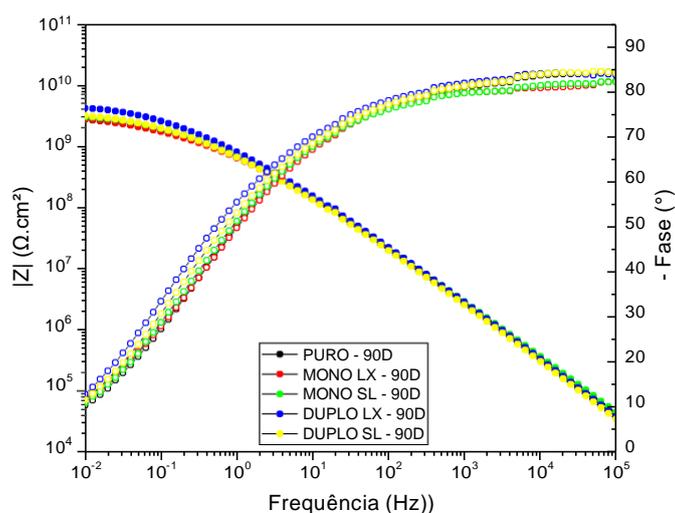


Figura 35 - Diagramas de Bode ($|Z|$ versus log da frequência e ângulo de fase versus log da frequência) para o aço galvanizado imerso em NaCl 3,5% m/v em 90 dias, na ausência e na presença de silano e inibidor de corrosão.

Fonte: Autor (2022).

Por meio das análises realizadas até o período de 90 dias de imersão, pode-se concluir que a amostra do aço galvanizado + epóxi revestida com filme de silano e inibidor lixada (azul) apresenta o maior $|Z|$ na região de baixa frequência com o valor de $|Z|_{0,01\text{Hz}} = 4,18 \times 10^9 \Omega \cdot \text{cm}^2$, podendo ser atribuído a uma taxa mais baixa dos processos eletroquímicos relacionados à corrosão na superfície da liga, demonstrando assim o efeito ativo do pré-tratamento de superfície aplicado no sistema quando é efetuado o lixamento na placa.

Assim como para a melhor resposta em módulo de impedância, a amostra apresentada pela curva vermelha e verde (somente monocamada de silano lixada ou não) também demonstrou efetiva proteção contra a corrosão na chapa em estudo, confirmando a necessidade de um pré-tratamento de superfície bem realizado nas chapas antes da deposição da camada do revestimento orgânico à base de resina epóxi.

Ademais, de maneira positiva, comparando com os resultados obtidos nesse estudo, o ângulo de fase nas amostras apresentadas está expresso próximo a 90° e os fenômenos observados na região de altas frequências, dando ênfase para indicar assim um melhor desempenho de proteção por barreira dos revestimentos contra corrosão das amostras citadas anteriormente (WANG e colab., 2020).

O ângulo de fase é considerado um parâmetro importante para caracterizar o desempenho de capacitância e impedância do filme. Este ângulo de fase maior (mais

próximo de 90) e a área de plataforma mais ampla indicam que o desempenho de capacitância do revestimento é mais forte, o que significa que a cobertura do revestimento no substrato de aço carbono é melhor, ou seja, o efeito do impedimento na penetração do meio corrosivo no substrato metálico é mais forte (GENG et al., 2022).

Para o diagrama de Bode módulo de impedância é possível determinar a impedância total do sistema e relacioná-la com o desempenho anticorrosivo do revestimento que fora aplicado, do qual pode-se dizer que pelo alto valor encontrado para todas as amostras no $|z|$, encontra-se uma boa propriedade de barreira, o que favorece o impedimento de contato entre eletrólito e metal, comprovando a alta resistência do revestimento orgânico aplicado sobre as superfícies.

Após os 90 dias de imersão, destaca-se que todas as amostras apresentaram altos valores de módulo de impedância na região de baixa frequência com valores de $|Z|_{0,01\text{Hz-PRETO}} = 2,70 \times 10^9 \text{ } \Omega \cdot \text{cm}^2$, $|Z|_{0,01\text{Hz-VERMELHO}} = 2,76 \times 10^9 \text{ } \Omega \cdot \text{cm}^2$, $|Z|_{0,01\text{Hz-VERDE}} = 2,97 \times 10^9 \text{ } \Omega \cdot \text{cm}^2$, $|Z|_{0,01\text{Hz-AMARELO}} = 3,13 \times 10^9 \text{ } \Omega \cdot \text{cm}^2$ e $|Z|_{0,01\text{Hz-AZUL}} = 4,18 \times 10^9 \text{ } \Omega \cdot \text{cm}^2$, ressaltando um valor superior da curva azul, comprovando assim o maior efeito de proteção contra a corrosão. Este fato demonstra então que este tratamento é mais eficiente quando utilizado como um agente acoplador, a fim de se melhorar a aderência da tinta ao substrato (QIAO et al., 2015).

Este comportamento melhor da curva azul pode ser atribuído a uma maior aderência da tinta epóxi ao substrato, devido sua interação mais efetiva entre as ligações cruzada pelo filme formado e os compostos da tinta, por meio do silano utilizado (POURHASHEM e colab., 2017).

Pode-se dizer também que pela comparação das figuras dos gráficos de Bode módulo de impedância observa-se que não houve grandes evoluções na degradação dos sistemas de pintura entre os dias analisados, por meio das análises de espectroscopia, devido aos valores de módulo de impedância nas regiões de baixa frequência que permaneceram praticamente inalterados.

Porém, é possível observar que os resultados da EIE para as amostras revestidas com o filme de silano TEOS/GPTMS sem a presença da casca de alho, são inferiores às amostras tratadas com a presença do inibidor provavelmente devido à formação de um filme de silano não homogêneo, ou seja, um filme defeituoso, que possibilita o contato do eletrólito com o substrato nas regiões menos homogêneas, aumentando a corrosão (SANTOS, S. L. B. S., 2021).

O maior valor de impedância associado às monocamadas do filme de silano ($|Z|_{0,01\text{Hz-VERMELHO}} = 2,76 \times 10^9 \text{ } \Omega \cdot \text{cm}^2$, $|Z|_{0,01\text{Hz-VERDE}} = 2,97 \times 10^9 \text{ } \Omega \cdot \text{cm}^2$) podem estar referidos devido à alta camada do revestimento orgânico à base da resina epóxi aplicada na chapa, em uma espessura maior do que quando comparadas às outras.

Santos (2021), apresenta em seus estudos que quando se adiciona o inibidor em pó no filme, pode acontecer de algumas partículas precipitarem nesses defeitos e atuar como retardadores do processo corrosivo. Porém, deve ser relatado que existe uma diminuição no valor do módulo de impedância quando se aumenta muito a concentração da casca de alho, indicando que existe uma concentração ótima e, acima dela, pode ocorrer a precipitação do inibidor causando um aumento das regiões defeituosas do filme (MONTEMOR et al., 2006).

Montemor e seus colaboradores (2006), em estudo do filme de silano modificado com micropartículas de SiO_2 aplicados em superfície de aço galvanizado, observou que em concentrações ótimas de SiO_2 há formação de hidróxidos/óxidos que diminuem a porosidade e a condutividade do filme, ou seja, a adição de inibidor de corrosão ao filme de silano reportaram bons resultados na resistência à corrosão, demonstrando resultados eletroquímicos aprimorados, proporcionando uma resposta superior em termos de resistência à corrosão.

Os valores do $|Z|_{31 \text{ mHz}}$ obtidos através das medidas de impedância eletroquímica são representados na Tabela 3 para todas as amostras nas diferentes condições para avaliar a cinética de degradação do sistema.

O intervalo de frequência para as medidas de impedância eletroquímica foi de 100kHz até 10mHz, conforme descrito no item de Materiais e Métodos, porém os resultados aqui apresentados estão na faixa de 31mHz devido à dispersão dos pontos experimentais nas zonas de altas e baixas frequências.

Tabela 3 - Valores de impedância real (Z') na frequência de 31 mHz

Amostra	$Z' / \Omega \cdot \text{cm}^2$
PURO	$2,3 \times 10^9$
MONO LX	$2,5 \times 10^9$
MONOL SL	$2,6 \times 10^9$
DUPLO LX	$3,7 \times 10^9$
DUPLO SL	$2,7 \times 10^9$

Fonte: Elaborado pelo Autor.

Mediante a esses dados, pode ser observado pela análise da Tabela 3 apresentada em relação ao longo do tempo de imersão (90 dias), que não são

observadas grandes diferenças entre o comportamento cinético dos sistemas avaliados, já que pode-se dizer que todos possuem um comportamento muito semelhante entre si e que não há diferenças significativas no módulo de impedância na frequência de 31 mHz, dentro do intervalo de tempo estudado em baixa frequência, pois em todas as condições avaliadas não há decaimento de ordem de grandeza nas curvas.

Porém, pode-se evidenciar a eficiência do acoplamento do filme de silano e inibidor com a tinta à base de resina epóxi, pois mediante o decorrer do tempo observa-se que, apesar de permanecerem na mesma ordem de grandeza, o corpo de prova que continha a dupla camada do filme de silano com o inibidor de corrosão aplicado em sua superfície apresentou um maior valor do módulo de impedância quando comparado com as outras amostras.

Isto evidencia uma possível atuação do silano e inibidor no combate à corrosão, de maneira ainda mais efetiva quando esta superfície é lixada antes da aplicação do revestimento à base de resina epóxi, conforme valor apresentado na Tabela 3.

Os corpos de prova que não receberam a aplicação da dupla camada do filme de silano (TEOS+GPTMS) contendo 1,77g/L do inibidor em pó da casca de alho apresentaram uma degradação inicial e também apresentaram valores menores para o módulo de impedância em comparação com aqueles que receberam o pré-tratamento aplicado. Essa diferença pode ser observada nos gráficos, evidenciando o bom desempenho de barreira dos revestimentos de silano e sua estabilidade ao longo dos períodos de imersão (ALIBAKHSHI et al., 2018).

Através destas análises é possível evidenciar a efetividade do efeito de acoplamento eficiente no filme de silano com inibidor para o revestimento orgânico utilizado à base de resina epóxi, comprovando assim sua efetividade para unir interfaces inorgânico-orgânicas, através das fortes ligações, permitindo melhorar as propriedades interfaciais do sistema (OOIJ et al., 2005; PERES et al., 2016; RAHIMI et al., 2011).

Por fim, quando se compara os valores obtidos com os documentados na literatura, o revestimento estudado apresenta uma alta resistência, pois normalmente os revestimentos orgânicos, com módulo de impedância nas zonas de baixa frequência na ordem de 10^8 oferecem uma excelente proteção (XING e colab., 2021).

5.5. CARACTERIZAÇÕES MORFOLÓGICAS

A Figura 37 ilustra todos corpos de provas em sua apresentação final após o processo de 90 dias de imersão em meio salino, evidenciando toda a justificativa

apresentada de sua maior eficiência na proteção contra a corrosão, onde ambas as amostras não apresentaram nenhum ponto sequer de corrosão, não sofrendo algum tipo de perturbação que seja perceptível durante uma avaliação visual, como foi o caso dessas amostras com camada de revestimento epóxi mais espessas após o tempo de imersão.

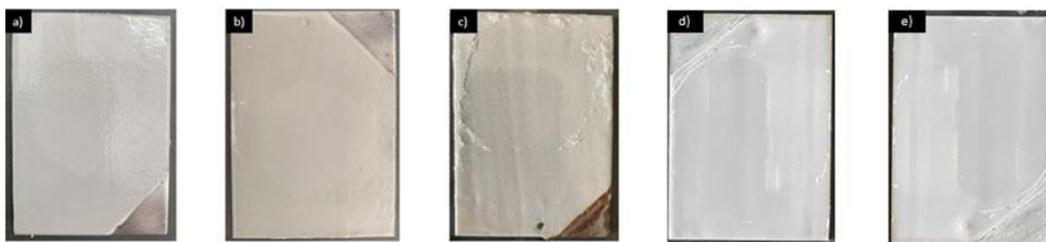


Figura 36 - Amostras de aço galvanizado após 90 dias de imersão NaCl 3,5% a) sem pré-tratamento b) monosilano sem lixa c) monosilano lixada d) com silano e inibidor lixada e) com silano e inibidor sem lixa

Fonte: Autor (2022)

No trabalho realizado por Bonora e seus colaboradores (1996), é evidenciado esta interferência da espessura do filme no substrato, pois as tintas com pigmentos anticorrosivos apresentam um comportamento diferente do convencional para filmes protetivos nas medidas de impedância.

Portanto, além dos resultados de polarização e impedâncias é possível concluir que a resistência à corrosão se relaciona não apenas com a composição do aço galvanizado pré-tratado, mas também com a espessura do revestimento orgânico aplicado.

Ao analisar o caso em questão, pode-se constatar a eficiência do pré-tratamento (silano + inibidor) quando a placa é lixada. Nas amostras com maiores valores de espessura comparáveis, é evidente nos gráficos de EIE que o corpo de prova com o sistema de silano + inibidor aplicado apresenta uma degradação mais lenta em comparação ao que não recebeu pré-tratamento e ao sistema apenas com silano. Isso se deve às fortes ligações existentes entre o metal (fase inorgânica) e a camada de pintura (fase orgânica) devido ao pré-tratamento, conforme evidenciado pela curva preta, que se degradou fisicamente antes das curvas que possuíam o pré-tratamento.

Da mesma forma, estes fatores se evidenciam nos diferentes destacamentos da tinta na superfície do aço após os 90 dias de imersão no meio salino. Para a amostra que não continha nenhum pré-tratamento aplicado (Figura 38 (a)), foi possível observar

uma camada do revestimento orgânico totalmente deslocada ao longo de toda a placa. De maneira contrária aconteceu para as amostras que continham o pré-tratamento.

A Figura 38 (b) e (c) confirma os resultados apresentados, pois para estas chapas foi evidenciado a função do acoplamento do filme de silano através das interfaces orgânico-inorgânicas, demonstrando uma maior adesão do revestimento junto à placa tanto das amostras com dupla camada ou apenas com a monocamada.

A exposição do revestimento a eletrólitos corrosivos leva à penetração de íons corrosivos e ao enfraquecimento do desempenho de barreira do revestimento orgânico aplicado, o que reduz posteriormente a adesão deste revestimento na superfície, acelerando o processo de corrosão na interface revestimento/substrato e, conseqüentemente, aumentando a sua delaminação (TOORANI et al., 2020).



Figura 37 - Amostras de aço galvanizado com revestimento orgânico à base de resina epóxi após 90 dias de imersão em NaCl 3,5% a) sem pré-tratamento b) com silano e inibidor c) monocamada de silano.

Fonte: Autor (2022)

Este comportamento pode então ser justificado a uma maior aderência da tinta epóxi ao substrato metálico, causado pela interação mais efetiva entre as ligações cruzadas pelo filme híbrido com inibidor e os compostos da tinta, ressaltando que o silano utilizado possui grupamento orgânico, porém não funcional, sendo também considerado como um formador de rede de características polares em suas extremidades (POURHASHEM et al., 2017).

5.5.1. Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)

Com o propósito de entender a interação entre o filme híbrido de silano com o revestimento orgânico aplicado e do aço galvanizado sem pré-tratamento com o revestimento epóxi, obteve-se as imagens de MEV/EDS para esta situação.

Nas imagens da Figura 39, têm-se as micrografias das amostras sem aplicação da solução de silano e inibidor de corrosão do pó da casca de alho de suas regiões transversais, nas regiões de antes e após a imersão com NaCl 3,5%, respectivamente. Através das análises dessas imagens foi possível observar que ocorre uma modificação

do aspecto da superfície quando tratadas com a solução de silano e inibidor, isto em relação a superfície sem a aplicação do pré-tratamento.

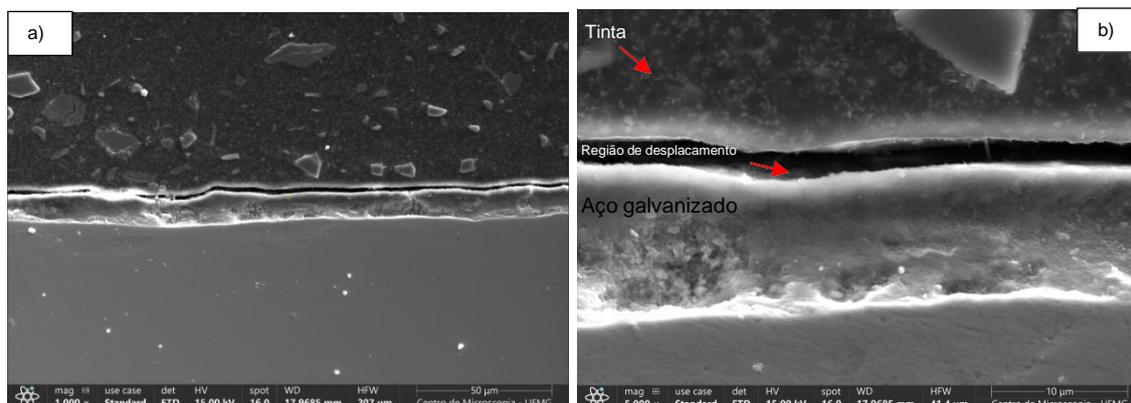


Figura 38 - Imagens obtidas por MEV da região antes (a) e depois (b) da imersão em NaCl 3,5% do aço galvanizado sem pré-tratamento

Fonte: Autor (2022)

É evidente no corpo de prova do aço galvanizado pintado sem o pré-tratamento aplicado a presença de uma área em que a tinta está totalmente afastada da superfície do metal, ou seja, deslocada, como pode ser visto tanto na região de antes quanto após a imersão, enquanto as amostras que receberam a camada do filme de silano com inibidor estão mais próximas e aderentes à superfície metálica, como mostra a Figura 40, ressaltando essa propriedade do silano de se ligar com o revestimento orgânico, promovendo assim uma melhor ancoragem mecânica da tinta e sua melhor adesão à superfície.

Nestas amostras que estavam sem o pré-tratamento aplicado na região de dentro expostas à imersão em NaCl é possível observar um ataque e acúmulo de produtos de corrosão na superfície metálica.

Estes pontos de corrosão e o deslocamento que apareceram nas amostras sem pré-tratamento aplicado fundamenta a importância da utilização do filme de silano como um agente de acoplamento de superfícies orgânica-inorgânica, já que as amostras com este pré-tratamento não apresentaram esse deslocamento visível a olho nu nem nas imagens realizadas pelo microscópio, ressaltando assim a forte ligação entre as partes do silano com o revestimento epóxi, mas também com o aço.

Da mesma forma, a adição do inibidor de corrosão natural agiu de modo a favorecer a proteção do material, impedindo o eletrólito de permear para a superfície do metal, tornando a superfície mais hidrofóbica ao ser incorporado ao filme de silano.

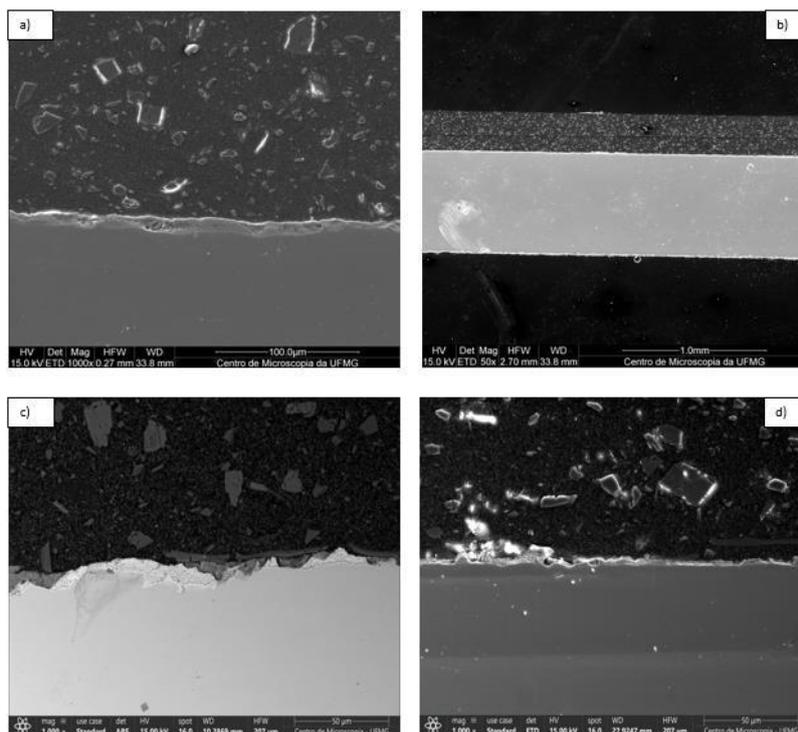


Figura 39 - Imagens obtidas por MEV com pré-tratamento de silano + inibidor lixado da região antes (a) e de depois da imersão (b) em NaCl 3,5% e do aço galvanizado com pré-tratamento de silano + inibidor sem lixar antes (c) e depois (d) da imersão

Fonte: Autor (2022)

Visando comparar a morfologia da superfície das amostras que apresentaram melhor ou piores desempenhos em relação à resistência à corrosão por meio do MEV é possível observar a diferença nítida pela adesão da tinta na chapa metálica.

Na Figura 40 nota-se que não existe destacamento da tinta em relação ao substrato metálico como aconteceu com as amostras que não continham o pré-tratamento aplicado. Aqui as amostras se mostram aderidas à superfície em sua totalidade.

Estas evidências também puderam ser observadas no trabalho de Alves (2019), na qual fora relatado a diferença explícita nas imagens da microscopia eletrônica de varredura para as amostras pintadas, sem e com pré-tratamento de silano. Onde observa-se que o corpo de prova do aço SAE 1008 pintado sem silano apresentou uma área em que a tinta estava afastada da superfície do metal, enquanto as amostras que receberam a camada com o filme de silano estiveram mais próximas à tinta, indicando a formação de uma camada heterogênea.

Para as amostras de aço galvanizado que continham somente a monocamada de silano aplicada, observou-se também uma aderência eficiente do filme híbrido junto

ao revestimento orgânico e à superfície metálica tanto para as amostras lixadas quanto as que não foram lixadas, como apresentado na Figura 41.

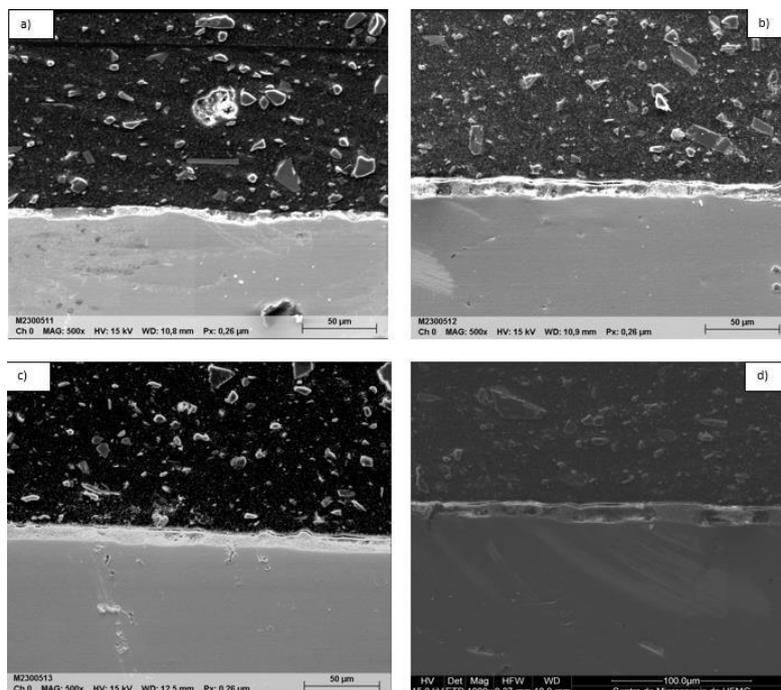


Figura 40 - Imagens obtidas por MEV do aço galvanizado com monocamada de silano lixado da região antes (a) e depois da imersão (b) em NaCl 3,5% do aço galvanizado com monocamada de silano sem lixar antes (c) e depois (d) da imersão

Fonte: Autor (2022)

5.5.2. Ensaio de aderência- pull-off

As amostras que estavam com o revestimento orgânico à base de resina epóxi aplicado foram submetidas ao ensaio de medida de aderência pelo método pull-off.

De acordo com os resultados do teste de *pull-off*, foi possível observar que as amostras do filme de silano que continham o inibidor de corrosão de alho lixadas tiveram maiores forças de adesão e aderências coesivas do que as outras amostras revestidas sem pré-tratamento e com pré-tratamento sem estarem lixadas, sobretudo nas regiões antes da imersão.

Este fator da adição de um filme híbrido de silano com inibidor de corrosão em chapa metálica pôde também ser analisado nos estudos de Montemor (2007), nos quais tratamentos de superfície organofuncionais foram usados e comprovados que além de melhorar as propriedades de corrosão de diferentes substratos metálicos, também funcionaram para uma melhor adesão do revestimento orgânico junto à superfície.

Portanto, parâmetros importantes, como estrutura do filme de silano e seus grupos funcionais são eficazes em melhorar a força de adesão do revestimento de epóxi no substrato metálico. Como é reportado nos estudos de Aliofkhazraei e seus colaboradores (2021), a reação entre o filme de silano e os grupos epóxi resultou em uma melhoria na força de adesão da camada superior nos revestimentos de filme híbrido. Isso foi comprovado por meio do teste de aderência pull-off.

De acordo com o estudo de Aliofkhazraei (2021), quando o revestimento é exposto a eletrólitos corrosivos, íons corrosivos podem penetrar na estrutura do revestimento, enfraquecendo sua capacidade de atuar como barreira protetora. Isso resulta na aceleração da corrosão na interface revestimento/substrato e na redução da adesão do revestimento. Como consequência, ocorre um aumento da delaminação do revestimento.

Os resultados visuais do teste de pull-off na região após a imersão (Fig. 42), onde ocorreu o destacamento da tinta por meio dos pinos de destacamento, revelam que todas as amostras apresentaram destacamento total do revestimento orgânico, sem diferenças significativas no tipo de falha entre os diferentes sistemas de pintura estudados.

Ao analisar os resultados na região antes da imersão, conforme demonstrado na Figura 43 a), observou-se que a amostra sem nenhum pré-tratamento obteve o pior resultado em comparação com as outras amostras. Além disso, a amostra e) apresentou maiores forças de adesão e aderência coesiva em comparação com as outras amostras revestidas.

Portanto, os resultados obtidos no teste de adesão em condição úmida para a região antes da imersão mostraram que melhorando a adesão da camada do revestimento à base epóxi na superfície metálica através do uso do filme de silano com inibidor levou à diminuição da delaminação do revestimento e a taxa de formação de produtos de corrosão sob o revestimento.

Como o revestimento orgânico à base de resina epóxi foi aplicado no substrato do aço em diferentes condições, foi possível observar a adesão das amostras pelo teste de tração analisado para cada uma destas diferentes situações. Estes valores de tensão de arrancamento e o tipo de falha para os diferentes tipos de amostras, após a realização do ensaio de aderência pelo método *pull-off* estão apresentadas na Tabela 4.

A partir da Figura 42, observou-se que os diferentes tipos de pré-tratamento de superfície aplicados no aço, obtiveram diferentes resultados para cada situação, causando um aumento na resistência à tração do revestimento epóxi ao longo do substrato metálico, de acordo com o pré-tratamento aplicado e a região onde foi realizado o ensaio.

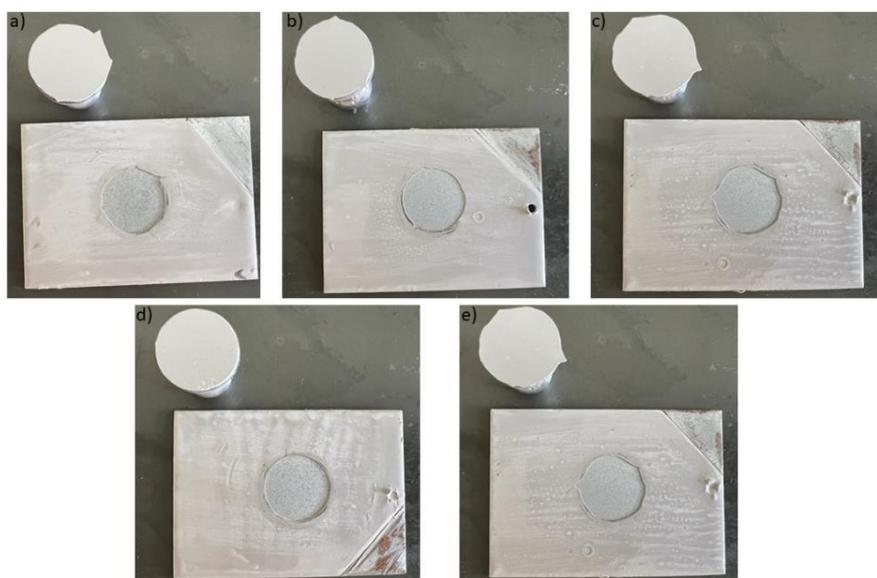


Figura 41 - Teste de aderência pull-off (pós imersão) a) sem pré-tratamento; b) monosilano sem lixa c) monosilano lixado d) pré-tratamento sem lixa; e) pré-tratamento lixada;

Fonte: Autor (2022)

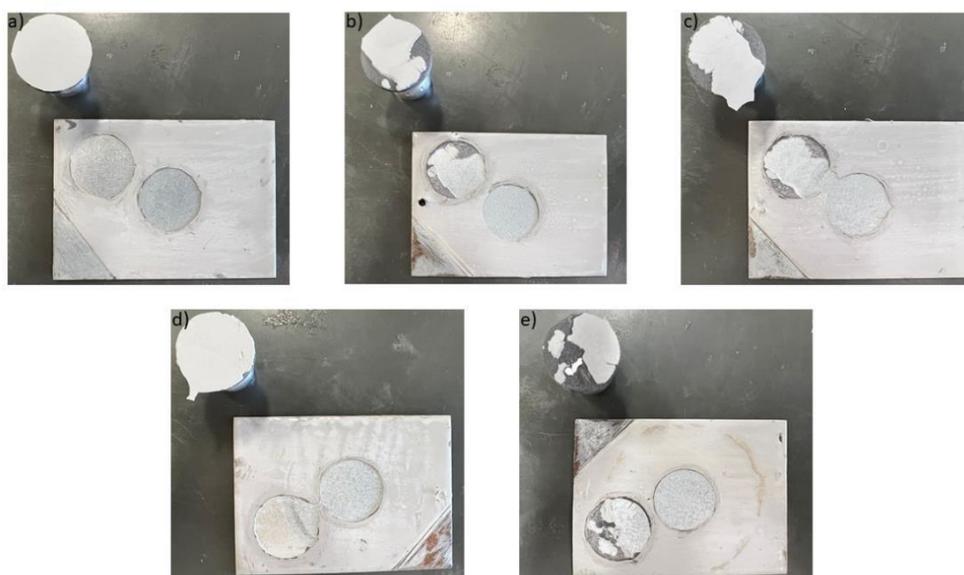


Figura 42 - Teste de aderência pull-off (antes da imersão) a) sem pré-tratamento; b) monosilano sem lixa c) monosilano lixado d) pré-tratamento sem lixa; e) pré-tratamento lixada;

Fonte: Autor (2022)

Pode-se destacar, de maneira geral, uma falha adesiva observada nas amostras do aço galvanizado pós imersão, indicando uma má adesão do revestimento epóxi, como pode ser visto a partir dos resultados da amostra da Figura 42 que apresentou o destacamento total da área na qual o dolly foi submetido.

Já nas amostras apresentadas na Figura 43, observa-se uma melhora na adesão do revestimento epóxi junto à superfície do aço na região antes da imersão, pois é possível identificar um rompimento menor da camada de tinta confirmando assim a efetiva ancoragem da tinta ao substrato no combate à corrosão, quando comparado com a superfície imersa. Estas imagens foram utilizadas para a caracterização do tipo de falha apresentado pelos diferentes sistemas de pintura descritos na Tabela 4.

Tabela 4 - Resultados de aderência pelo método *pull-off* representados pelos valores de tensão de ruptura e tipo de falha observado

	Amostras	Valor da tensão de arrancamento (MPa)	Tipo de falha
Depois da imersão	PURO	0,15	Adesiva A/B
	MONO-SL	0,40	Adesiva A/B
	MONO-LX	0,53	Adesiva A/B
	DUPLO-SL	0,59	Adesiva A/B
	DUPLO-LX	0,60	Adesiva A/B
Antes da imersão	PURO	0,25	Adesiva A/B
	MONO-SL	1,53	80% Adesiva A/B e 20% Coesiva Y
	MONO-LX	1,62	80% Adesiva A/B e 20% Coesiva Y
	DUPLO-SL	1,32	Adesiva A/B
	DUPLO-LX	1,64	55% Adesiva A/B e 45% Coesiva Y

Fonte: Elaborado pelo Autor.

Pelos resultados dos valores de tensão de arrancamento e pela natureza da falha apresentada para as amostras do sistema antes e após a imersão, não há como afirmar se houve um ganho ou uma diminuição na propriedade de aderência do sistema de pintura na presença do filme híbrido de silano. Porém é possível afirmar que se consegue observar a eficiência do pré-tratamento totalmente aplicado e previamente lixado, conforme os maiores valores apresentados da tensão de arrancamento apresentadas na Tabela 4.

Isso pode ser atribuído ao revestimento epóxi que pode produzir ligações químicas com a superfície do metal pelas interações epóxi com grupos NH_2 do filme híbrido de silano (GHOSH et al., 2015).

Deve-se levar em conta dos resultados apresentados o baixo valor alcançado da tensão de ruptura para o tipo de tinta aplicado, pois uma tinta epóxi que atende as especificações exigidas pela norma N-2680 deve apresentar uma tensão de

destacamento acima de 12 Mpa. Porém, para esta especificação de tensão de arrancamento as chapas devem possuir medidas de 150 mm x 100 mm e espessura de 4 mm, revelando evidências de que a tinta utilizada pode não ter apresentado a qualidade esperada, pois as chapas também não atendiam as especificações da Norma (PETROBRAS N-2680, 2014).

6. CONCLUSÕES

Com base nos resultados obtidos, é possível afirmar que o filme de silano produzido a partir de TEOS + GPTMS, com a dupla camada de inibidor de corrosão natural proveniente do pó da casca de alho (*Allium sativum L.*), aplicado como pré-tratamento sobre o aço galvanizado, seguido por um revestimento orgânico à base de resina epóxi, proporciona uma excelente proteção contra a corrosão. Esse sistema apresentou desempenho superior, em comparação com o aço galvanizado sem qualquer pré-tratamento de superfície aplicado.

Destaca-se que o sistema de pré-tratamento e revestimento mencionado demonstrou um desempenho superior em todos os testes realizados em meio de NaCl 3,5% (m/v), com ênfase nos ensaios de impedância eletroquímica. Isso se deve à melhor eficiência no acoplamento orgânico-inorgânico, resultando em uma proteção mais efetiva contra a corrosão.

Os resultados do potencial de circuito aberto (OCP) demonstraram que o valor do potencial aumentou para o aço que possuía o pré-tratamento do filme híbrido de silano com a dupla camada do inibidor em sua superfície do que para o aço puro com o revestimento orgânico aplicado, constatando uma possível proteção ao aço galvanizado.

As curvas de polarização potenciodinâmica mostraram que para as amostras que continham o filme híbrido de silano com o inibidor de corrosão do pó da casca de alho, a densidade de corrente de corrosão diminuiu e teve valores mais positivos de potencial do que quando comparadas com as amostras que continham somente o filme de silano ou a amostra de aço puro.

Os resultados do teste de aderência, *pull-off*, foram realizados nessas amostras para investigar os efeitos do tratamento de superfície nas propriedades de adesão e proteção contra corrosão do revestimento epóxi. Foi possível observar que o processo de lixar melhorou a propriedade de adesão e proteção contra corrosão do revestimento epóxi, proporcionando um melhor desempenho para sistemas com revestimento orgânico aplicado sobre a superfície metálica.

Através desta análise chega-se à conclusão nesse estudo de que para o pré-tratamento (silano + inibidor), são oferecidos mais sítios ativos de ancoragem que proporcionam um aumento da aderência do revestimento orgânico à base de resina epóxi aplicado ao substrato do que para as placas sem nenhum pré-tratamento,

causado por essa interação mais efetiva entre as ligações cruzada pelo filme formado e os compostos da tinta.

Portanto, os resultados corroboraram com os resultados de EIE que indicaram que a resistência à corrosão é maior para as amostras de aço revestidas com a dupla camada de silano + inibidor de alho comparada com o aço puro e com o aço + monocamada de silano, pois permaneceram com o revestimento orgânico inalterado e aderido à superfície, enquanto que para as amostras sem o pré-tratamento ou incompleto, o revestimento foi destacado e tiveram sua superfície ativa com alguns pontos de corrosão branca do zinco visíveis a olho nu.

Fator este que pôde ser comprovado também nas imagens MEV/EDS pela presença de oxigênio e cloreto de sódio no metal, justificando a chegada do eletrólito na superfície metálica. Este comportamento confirmou o importante papel dos inibidores aplicado junto ao filme de silano na proteção contra a corrosão do aço.

7. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ABOUT, Said. Green Inhibitors to Reduce the Corrosion Damage. Corrosion [Working Title]. [S.l.]: IntechOpen, 2020. .

ABNT - NBR 15877. **Associação Brasileira de Normas Técnicas. NBR 15877: pintura industrial - ensaio de aderência por tração.** 2010.

ABSOLAR. **Energia Solar Fotovoltaica no Brasil Infográfico.** . [S.l: s.n.], 2021.

AHMADI, Zahed. **Epoxy in nanotechnology: A short review.** Progress in Organic Coatings. [S.l.]: Elsevier B.V. , 1 Jul 2019

AIGBE, Uyiosa Osagie e OSIBOTE, Otolorin Adelaja. **A review of hexavalent chromium removal from aqueous solutions by sorption technique using nanomaterials.** Journal of Environmental Chemical Engineering. [S.l.]: Elsevier Ltd. , 1 Dez 2020

ALAM, Asif e colab. **Fabrication of Various Epoxy Coatings for Offshore Applications and Evaluating Their Mechanical Properties and Corrosion Behavior.** Article in International Journal of Electrochemical Science. [S.l: s.n.], 2013. Disponível em: <www.electrochemsci.org>.

ALAMRI, H. e LOW, I. M. **Effect of water absorption on the mechanical properties of nano-filler reinforced epoxy nanocomposites.** Materials and Design, v. 42, p. 214–222, Dez 2012.

ALIBAKHSHI, E. e colab. **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, 1 Out 2018a.

ALIBAKHSHI, E. e colab. **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, 1 Out 2018b.

AL-MHYAWI, Saedah R. **Corrosion inhibition of aluminum in 0.5 M HCL by Garlic aqueous extract.** Oriental Journal of Chemistry, v. 30, n. 2, p. 541–552, 2014.

AL-SAADY, Saad e BANERJEE, Parama Chakraborty e RAMAN, R. K.Singh. **Corrosion of bare and silane-coated mild steel in chloride medium with and without sulphate reducing bacteria.** Progress in Organic Coatings, v. 111, p. 231–239, 1 Out 2017.

ALVES, R. S. G. **Análise da formação de filme de TEOS em diferentes concentrações na superfície do aço carbono para prevenção da corrosão.** 2019. Dissertação – Universidade Federal do Ceará, Fortaleza, 2019.

ANEEL. **Agência Nacional De Energia Elétrica.**

AQUINO, I. P. **Caracterização da superfície do aço-carbono ABNT 1008 revestida com organo-silanos por meio de técnicas eletroquímicas e físico-químicas.** 2006. Universidade de São Paulo, São Paulo, 2006.

ASFIA, Mohammad Peirow e REZAEI, Milad e BAHLAKEH, Ghasem. **Corrosion prevention of AISI 304 stainless steel in hydrochloric acid medium using garlic extract as a green corrosion inhibitor: Electrochemical and theoretical studies.** Journal of Molecular Liquids, v. 315, 1 Out 2020.

ASSUNÇÃO. H. D. **Degradação de módulos fotovoltaicos de silício cristalino instalados no DEE-UFC.** 2014. Dissertação – Universidade Federal do Ceará, Fortaleza, 2014.

ASTAKHOVA, Vera V. e colab. **Oxidative sulfamidation of vinyl silanes: A route to diverse silylated N-Heterocycles.** Tetrahedron, v. 75, n. 33, p. 4531–4541, 16 Ago 2019.

AWAJA, Firas e colab. **Adhesion of polymers.** Progress in Polymer Science (Oxford). [S.l.: s.n.], , Set 2009

AZADI, M e FERDOSI HERAGH, M e BIDI, M A. **Electrochemical Characterizations of Epoxy Coatings Embedded by Modified Calcium Carbonate Particles.** . [S.l.: s.n.], 2020. Disponível em: <www.pccc.icrc.ac.ir>.

BAJAT, Jelena B. e colab. **Studies on adhesion characteristics and corrosion behaviour of vinyltriethoxysilane/epoxy coating protective system on aluminium.** Applied Surface Science, v. 256, n. 11, p. 3508–3517, 15 Mar 2010.

BAKSHI, A. e PANIGRAHI, A. K. **A comprehensive review on chromium induced alterations in fresh water fishes.** Toxicology Reports. [S.l.]: Elsevier Inc. , 1 Jan 2018

BALAN, Poovarasi e colab. **Modified Silane Films for Corrosion Protection of Mild Steel.** Procedia Materials Science, v. 6, p. 244–248, 2014.

BARRETO, Lhaira Souza e colab. **Evaluation of the anticorrosion performance of peel garlic extract as corrosion inhibitor for astm 1020 carbon steel in acidic solution.** Revista Materia, v. 22, n. 3, 2017.

BARRETO, Lhaira Souza e colab. **Study and assessment of the efficiency of the cocoa bark extracted from the theobroma cacao as an inhibitor of the corrosion of carbon steel in substitution of benzotriazole.** Materials Research, v. 21, n. 1, 2018.

BARRETO, Sofia da Costa e CARVALHO, Paulo Cesar Marques De. **Estudo de viabilidade para implementação de uma planta fotovoltaica integrada em um shopping center de Fortaleza - CE.** VII Congresso Brasileiro de Energia Solar, 2018.

BARSOUKOV, E.; e MACDONALD, J. R. **Impedance Spectroscopy Theory, Experiment, and Applications.** 2. ed. [S.l: s.n.], 2005.

BENEDICTO MAINIER, Fernando e RITA DE CASSIA MOREIRA DA SILVA, Rosenir. **As formulações inibidoras de corrosão e o meio ambiente.** . [S.l: s.n.], 2004.

BEZERRA, Bruno Felipe Andrade. **Combinação dos tratamentos a base de tanino e TEOS na passivação do aço galvanizado.** . [S.l: s.n.], 2019.

BIELEMAN, Johan. **Additives for Coatings.** [S.l: s.n.], 2000.

BOLGER, J. C. e MICHAELS, A. S. **Interface Conversion for Polymer Coatings.** Weiss and Cheever. Elsevier , 1968.

BONORA, P L e DEFLORIAN, F e FEDRIZZI, L. **Electrochemical impedance spectroscopy as a tool for investigating underpaint corrosion.** Electrochimica Acta, v. 41, 1996.

BRINKER, C. e SCHERER, George. **Sol-Gel Science The Physics and Chemistry of Sol-Gel Processing.** Cambridge: [s.n.], 2013.

CAPELOSSI, V. R. e colab. **Corrosion protection of clad 2024 aluminum alloy anodized in tartaric-sulfuric acid bath and protected with hybrid sol-gel coating.** Electrochimica Acta, v. 124, p. 69–79, 1 Abr 2014.

CAPELOSSI, V. R. **Filmes finos à base de polissilanos como pré-tratamentos protetores contra corrosão de aço “galvannealed”.** 2011. Universidade de São Paulo, São Paulo, 2011.

CAPIOTTO, NELSON. **Uso do silano BTSE como protetivo contra a corrosão de laminados de aço carbono**. 2006. Dissertação – Universidade de São Paulo, São Paulo, 2006.

CARBUCICCHIO, M. e colab. **Morphology and phase composition of corrosion products formed at the zinc-iron interface of a galvanized steel**. Corrosion Science, v. 50, n. 9, p. 2605–2613, Set 2008.

CARPIO, J. e colab. **Stress corrosion cracking of structural steels immersed in hot-dip galvanizing baths**. Engineering Failure Analysis, v. 17, n. 1, p. 19–27, Jan 2010.

CARVALHO, MAYARA CRISTINA FERNANDES DE. **Avaliação da casca da amêndoa de cacau como inibidor de corrosão do aço carbono em meio de cloreto**. 2019. Dissertação – UNIVERSIDADE ESTADUAL DE SANTA CRUZ (UESC), Ilhéus, 2019.

CARVALHO, M. C. F. e CAPELOSSI, V. R. **Avaliação do pó da casca da amêndoa de cacau como inibidor de corrosão para o aço carbono em meio ácido**. 2018.

CENDRON, Suelen Weimer. **Revestimentos à base de BTSE/GPTMS como tratamento anticorrosivo para a liga de alumínio 2024-T3**. 2016. Dissertação – Porto Alegre, 2016.

CHEN, Yulong e colab. **Exploring the effects of economic growth, and renewable and non-renewable energy consumption on China's CO₂ emissions: Evidence from a regional panel analysis**. Renewable Energy, v. 140, p. 341–353, 1 Set 2019.

CIUCCI, Francesco. **Modeling electrochemical impedance spectroscopy**. Current Opinion in Electrochemistry. [S.l.]: Elsevier B.V. , 1 Feb 2019

COLOMBAN, Ph e CHERIFI, S. e DESPERT, G. **Raman identification of corrosion products on automotive galvanized steel sheets**. Journal of Raman Spectroscopy, v. 39, n. 7, p. 881–886, 2008.

COOK, Desmond C. **In-situ identification of iron-zinc intermetallics in galvanized steel coatings and iron oxides on exposed steel**. Hyperfine Interactions. [S.l.: s.n.], 1998.

COTTING, F. **Obtenção de microcápsulas poliméricas contendo um agente formador de filme em seu núcleo para o desenvolvimento de revestimentos autorreparadores**. 2017. Tese – Universidade de São Paulo, São Paulo, 2017.

DA COSTA, Javan Grisente Dos Reis e colab. **Evaluation of the corrosion resistance of the vinyltrimethoxysilane film modified with Ce(III) or Ce(IV) ion as carbon steel pretreatment**. Revista Materia, v. 24, n. 3, 2019.

DA ROCHA, Janaina Cardozo e GOMES, José Antônio da Cunha Ponciano. **Inibidores de corrosão naturais- Proposta de obtenção de produtos ecologicos de baixo custo a partir de resíduos industriais**. Revista Materia, v. 22, 2017.

DA SILVA, Fernando Santos e colab. **Influence of Ce(IV) ions amount on the electrochemical behavior of organic-inorganic hybrid coatings in 0.1 mol L⁻¹ NaCl solution**. Ectetica Quimica, v. 44, n. 4, p. 27–56, 2019.

DALMORO, V. e colab. **An assessment of the corrosion protection of AA2024-T3 treated with vinyltrimethoxysilane/(3-glycidyloxypropyl)trimethoxysilane**. Corrosion Science, v. 92, p. 200–208, 1 Mar 2015.

DAMEJ, M. e colab. **Corrosion inhibition of brass 60Cu–40Zn in 3% NaCl solution by 3-amino-1, 2, 4-triazole-5-thiol**. Heliyon, v. 6, n. 6, 1 Jun 2020.

DAMEJ, M e colab. **Inhibition effect of 1,2,4-triazole-5-thione derivative on the Corrosion of Brass in 3% NaCl solution**. J. Mater. Environ. Sci, v. 7, n. 3, p. 738–745, 2016.

DARIVA, Camila G. e GALIO, Alexandre F. **Corrosion inhibitors: Principles, mechanisms and applications**. [S.l.]: Nova Science Publishers, Inc., 2016.

DE OLIVEIRA RAMOS, Roberta e BATTISTIN, Alice e GONÇALVES, Reinaldo Simões. **Alcoholic Mentha extracts as inhibitors of low-carbon steel corrosion in aqueous medium**. Journal of Solid State Electrochemistry, v. 16, n. 2, p. 747–752, Fev 2012.

DEVIKALA, S e colab. **Green corrosion inhibition of mild steel by aqueous Allium sativum extract in 3.5% NaCl**. . [S.l: s.n.], 2019a. Disponível em: <www.sciencedirect.com>.

DEVIKALA, S e colab. **Green corrosion inhibition of mild steel by aqueous Allium sativum extract in 3.5% NaCl**. . [S.l: s.n.], 2019b. Disponível em: <www.sciencedirect.com>.

DOERRE, Mark e colab. **Advances in automotive conversion coatings during pretreatment of the body structure: A review**. Coatings. [S.l.]: MDPI AG. , 2018

DOLABELLA, L. M. P. **Estudo eletroquímico sobre a corrosão de aço carbono e aço inoxidável em meio contendo cloreto na presença de extrato etanólico de própolis**. 2016. Universidade Federal de Minas Gerais, Belo Horizonte, 2016.

DONOFRIO, John. **Zinc phosphating**. . [S.l: s.n.], 2003.

DOS PEREIRA, Joherbson Deivid S. e colab. **Experimental and theoretical analysis of an oxazinoquinoxaline derivative for corrosion inhibition of AISI 1018 steel**. Quimica Nova, v. 41, n. 3, p. 243–250, 1 Mar 2018.

DOS SANTOS, Tarcilla Silva e COTTING, Fernando e CAPELOSSI, Vera Rosa. **Study of the obtaining conditions of vinyltretoxysilane film as corrosion protection of the galvanized steel**. Revista Materia, v. 25, n. 2, p. 1–16, 2020.

EBNESAJJAD, Sina e LANDROCK, Arthur H. **Adhesives Technology Handbook**. 3º ed. [S.l: s.n.], 2014.

EDOZIUNO, F. O. e colab. **Optimization and development of predictive models for the corrosion inhibition of mild steel in sulphuric acid by methyl-5-benzoyl-2-benzimidazole carbamate (mebendazole)**. Cogent Engineering, v. 7, n. 1, 1 Jan 2020.

EL-HADAD, A. A. e colab. **Influence of substrate composition on corrosion protection of sol-gel thin films on magnesium alloys in 0.6 M NaCl aqueous solution**. Progress in Organic Coatings, v. 77, n. 11, p. 1642–1652, 2014.

EL-LATEEF, Hany M. Abd e ABU-DIEF, Ahmed M. e MOHAMED, Mounir A.A. **Corrosion inhibition of carbon steel pipelines by some novel Schiff base compounds during acidizing treatment of oil wells studied by electrochemical and quantum chemical methods**. Journal of Molecular Structure, v. 1130, p. 522–542, 15 Fev 2017.

FEDEL, M. e colab. **Corrosion protection properties of silane pre-treated powder coated galvanized steel**. Progress in Organic Coatings, v. 66, n. 2, p. 118–128, Out 2009.

FERNANDES, Caio Machado e colab. **Green synthesis of 1-benzyl-4-phenyl-1H-1,2,3-triazole, its application as corrosion inhibitor for mild steel in acidic**

medium and new approach of classical electrochemical analyses. Corrosion Science, v. 149, p. 185–194, 1 Abr 2019.

FONSECA, G. M. e colab. **Avaliação da atividade antimicrobiana do alho (*allium sativum liliaceae*) e de seu extrato aquoso.** Revista Brasileira de Plantas Mediciniais, v. 16, n. 3, p. 679–684, 2014.

FONTANA, M.G. **Corrosion engineering.** 3^o ed. New York: [s.n.], 1986.

FRANCISCO, J. S. e CAPELOSSI, V. R. e AOKI, I. V. **Evaluation of a sulfursilane anticorrosive pretreatment on galvanized steel compared to phosphate under a waterborne epoxy coating.** Electrochimica Acta, v. 124, p. 128–136, 1 Abr 2014.

FRAUCHES-SANTOS, Cristiane e colab. **The corrosion and the anticorrosion agents.** Revista Virtual de Química, v. 6, n. 2, p. 293–309, 2014.

FURTADO, P. **Pintura anticorrosiva dos metais.** Rio de Janeiro: [s.n.], 2010.

GABBARDO, ALINE D AVILA. **Revestimento Silano BTSE com adição de Inibidores (Ce e La) para substituição da Cromatização em Aço Galvanizado.** . Porto Alegre: [s.n.], 2011.

GALVELE, J.R. **Corrosion.** The General Secretariat of the Organization of American States: Nova Iorque, 1979.

GALVINFO CENTER. **GalvInfo Center-Um programa do International Zinc Association 3.2 Introdução.** . [S.l: s.n.], 2011.

GENG, Yongjuan e colab. **Improved interfacial interactions and corrosion resistance of epoxy coated reinforcement by pre-electrodeposited silane layer.** Progress in Organic Coatings, v. 173, 1 Dez 2022.

GENTIL, V. **Corrosão.** 7. ed. Rio de Janeiro: LTC , 2022a.

GENTIL, Vicente. **Corrosão.** 7. ed. Rio de Janeiro: Editora, LTC - Livros Técnicos e Científicos, 2022b.

GHOSH, Amit Kumar e colab. **Optimisation of wet chemical silane deposition to improve the interfacial strength of stainless steel/epoxy.** Applied Surface Science, v. 324, p. 134–142, 1 Jan 2015.

GOMES, Jair e colab. **Impacto da sujidade sobre o desempenho de sistemas fotovoltaicos.** . [S.l: s.n.], 2018.

GUO, Liting e colab. **Hydrophobic epoxy resin coating with ionic liquid conversion pretreatment on magnesium alloy for promoting corrosion resistance.** Journal of Materials Science and Technology, v. 37, p. 9–18, 15 Jan 2020.

HANSAL, Wolfgang E.G. e colab. **Investigation of polysiloxane coatings as corrosion inhibitors of zinc surfaces.** Surface and Coatings Technology, v. 200, n. 9, p. 3056–3063, 8 Fev 2006.

HEREHER, Mohamed e EL KENAWY, Ahmed M. **Exploring the potential of solar, tidal, and wind energy resources in Oman using an integrated climatic-socioeconomic approach.** Renewable Energy, v. 161, p. 662–675, 1 Dez 2020.

HERNÁNDEZ-BARRIOS, C. A. e colab. **Effect of the catalyst concentration, the immersion time and the aging time on the morphology, composition and corrosion performance of TEOS-GPTMS sol-gel coatings deposited on the AZ31 magnesium alloy.** Surface and Coatings Technology, v. 325, p. 257–269, 25 Set 2017.

HOFACKER, Steffen e colab. **Sol-gel: a new tool for coatings chemistry.** Progress in Organic Coatings. [S.l.: s.n.], 2002.

HSISSOU, Rachid. **Review on epoxy polymers and its composites as a potential anticorrosive coatings for carbon steel in 3.5% NaCl solution: Computational approaches.** Journal of Molecular Liquids. [S.l.]: Elsevier B.V. , 15 Ago 2021

HU, Junying e colab. **Organic coatings silane-based for AZ91D magnesium alloy.** Thin Solid Films, v. 519, n. 4, p. 1361–1366, 1 Dez 2010.

IBGE. **Instituto Brasileiro De Geografia E Estatística.** . Rio de Janeiro: [s.n.], 2022

INSTITUTO DE METAIS NÃO FERROSOS. **A Galvanização a fogo reduz custos e aumenta a durabilidade das estruturas dos painéis fotovoltaicos.** . [S.l.: s.n.], 2018.

INSTITUTO DE METAIS NÃO FERROSOS. **Guia de galvanização por imersão a quente (ICZ).** 2010.

IZADI, M. e SHAHRABI, T. e RAMEZANZADEH, B. **Active corrosion protection performance of an epoxy coating applied on the mild steel modified with an eco-friendly sol-gel film impregnated with green corrosion inhibitor loaded nanocontainers.** Applied Surface Science, v. 440, p. 491–505, 15 Maio 2018.

JAKERIA, M. R. e FAZAL, M. A. e HASEEB, A. S.M.A. **Influence of different factors on the stability of biodiesel: A review**. Renewable and Sustainable Energy Reviews. [S.l.]: Elsevier Ltd. , 2014

JANSEN, B J P e colab. **Preparation of thermoset rubbery epoxy particles as novel toughening modifiers for glassy epoxy resins**. . [S.l: s.n.], 1999.

JAZBINSEK L. A. R. **Investigação de tratamentos alternativos de fosfatização para eliminação do níquel e cromo hexavalente**. 2014. Universidade de São Paulo, São Paulo, 2014.

JESUS, Maria Eduarda Santos De e colab. **Evaluation of efficiency of avocado seed powder (persea americana) as a corrosion inhibitor in sae 1008 carbon steel in acidic medium / avaliação da eficiência da semente de abacate em pó (persea americana) como inibidor de corrosão em aço carbono SAE 1008 em meio ácido**. Brazilian Journal of Development, v. 6, n. 10, p. 77197–77215, 2020.

JI, Wei Gang e colab. **Improving the corrosion performance of epoxy coatings by chemical modification with silane monomers**. Surface and Coatings Technology, v. 201, n. 8, p. 4789–4795, 15 Jan 2007.

JI, Wei Gang e colab. **Reducing the water absorption in epoxy coatings by silane monomer incorporation**. Corrosion Science, v. 48, n. 11, p. 3731–3739, Nov 2006.

JIANG, Mei Yan e colab. **Silane-incorporated epoxy coatings on aluminum alloy (AA2024). Part 1: Improved corrosion performance**. Corrosion Science, v. 92, p. 118–126, 1 Mar 2015.

JONES, F. N. e NICHOLS, M. E. e PAPPAS, S. P. **Organic Coatings: Science and Technology**. 4. ed. [S.l: s.n.], 2017.

JUSTINA, Eder Dirceu Dela e BASTOS, Thiago Elias. **Revestimento Epóxi Novolac de Alto Desempenho à Corrosão para Aplicação em Superfícies Ferrosas Preparadas por Meio de Ferramentas Mecânicas, nos Serviços de Manutenção Industrial**. ABRACO, p. 43–51, 2020.

KAHN, H.,. **Microscopia Eletrônica de Varredura e Microanálise Química**. . 2005. Escola Politécnica da Universidade de São Paulo., São Paulo, 2005.

KONG, Gang e LU, Jintang e WU, Haijiang. **Post treatment of silane and cerium salt as chromate replacers on galvanized steel**. Journal of Rare Earths, v. 27, n. 1, p. 164–168, 2009.

KOUSHIK, Bangalore Gangadharacharya e colab. **Review on modelling of corrosion under droplet electrolyte for predicting atmospheric corrosion rate.** Journal of Materials Science and Technology. [S.l.]: Chinese Society of Metals. , 1 Fev 2021

KUNST, S. R. e colab. **Corrosion resistance of siloxane-poly(methyl methacrylate) hybrid films modified with acetic acid on tin plate substrates: Influence of tetraethoxysilane addition.** Applied Surface Science, v. 298, p. 1–11, 15 Abr 2014a.

KUNST, S. R. e colab. **Corrosion resistance of siloxane-poly(methyl methacrylate) hybrid films modified with acetic acid on tin plate substrates: Influence of tetraethoxysilane addition.** Applied Surface Science, v. 298, p. 1–11, 15 Abr 2014b.

KUNST, Sandra Raquel e colab. **Characterization of siloxane-poly(methyl methacrylate) hybrid films obtained on a tinsplate substrate modified by the addition of organic and inorganic acids.** Materials Research, v. 18, n. 1, p. 151–163, 1 Jan 2015.

LAWES, G. e JAMES, A.M. **Scanning Electron Microscopy and X-Ray Microanalysis: Analytical Chemistry by Open Learning.** [S.l: s.n.], 1987.

LAZORENKO, Georgy e KASPRZHITSKII, Anton e NAZDRACHEVA, Tatiana. **Anti-corrosion coatings for protection of steel railway structures exposed to atmospheric environments: A review.** Construction and Building Materials. [S.l.]: Elsevier Ltd. , 21 Jun 2021

LI, Dandan e colab. **Corrosion protection coatings embedded with silane-functionalized rGO/SiO₂ nanocontainers: Enhancing dispersive and corrosion-inhibitor loading capabilities.** Surface and Coatings Technology, v. 427, 15 Dez 2021.

LIU, Shan e colab. **A review of extending performance of epoxy resins using carbon nanomaterials.** Composites Part B: Engineering. [S.l.]: Elsevier Ltd. , 1 Mar 2018

LOBO, Alfredo Carlos O. e NUNES, Laerce de Paula. **Pintura industrial na proteção anticorrosiva.** 3^o ed. [S.l: s.n.], 2007.

LOTO, Cleophas A e LOTO, Roland T e OSHOGBUNU, Ohwofasa J. **Corrosion inhibition effect of Allium sativum extracts on mild steel in HCl and H₂ SO₄.**

Available online www.jocpr.com Journal of Chemical and Pharmaceutical Research, v. 8, n. 2, p. 216–230, 2016. Disponível em: <www.jocpr.com>.

LU, Xiangyu e colab. **The improved performance of a Mg-rich epoxy coating on AZ91D magnesium alloy by silane pretreatment.** Corrosion Science, v. 60, p. 165–172, Jul 2012.

LYON, S. B. e BINGHAM, R. e MILLS, D. J. **Advances in corrosion protection by organic coatings: What we know and what we would like to know.** Progress in Organic Coatings. [S.l.]: Elsevier B.V. , 1 Jan 2017

MAGAZZINO, Cosimo e MELE, Marco e SCHNEIDER, Nicolas. **A machine learning approach on the relationship among solar and wind energy production, coal consumption, GDP, and CO2 emissions.** Renewable Energy, v. 167, p. 99–115, 1 Abr 2021.

MAISONNAVE, A. P. Z. **Revestimentos à base de silanos para proteção anticorrosiva de superfícies metálicas.** 2010. Trabalho de Conclusão de Curso – Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, 2010.

MAKRIDES, George e colab. **Potential of photovoltaic systems in countries with high solar irradiation.** Renewable and Sustainable Energy Reviews. [S.l.: s.n.]. , Fev 2010

MARULANDA CARDONA, Diana Maritza e colab. **Effects on hardness and microstructure of AISI 1020 low-carbon steel processed by high-pressure torsion.** Journal of Materials Research and Technology, v. 6, n. 4, p. 355–360, 1 Out 2017.

MARZORATI, Stefania e VEROTTA, Luisella e TRASATTI, Stefano P. **Green corrosion inhibitors from natural sources and biomass wastes.** Molecules, v. 24, n. 1, 2019.

MATERNE, T e BUYL, F e WITUCKI, G.L. **Organosilane Technology in Coating Applications.** 2012.

MCCAFFERTY, E. **Introduction to corrosion science.** [S.l.]: Springer New York, 2010.

MONTEMOR, M. F. e colab. **Modification of bis-silane solutions with rare-earth cations for improved corrosion protection of galvanized steel substrates.** Progress in Organic Coatings, v. 57, n. 1, p. 67–77, 1 Set 2006.

MONTEMOR, M. F. e FERREIRA, M. G.S. **Analytical characterization of silane films modified with cerium activated nanoparticles and its relation with the corrosion protection of galvanised steel substrates.** Progress in Organic Coatings, v. 63, n. 3, p. 330–337, 2008.

MONTEMOR, M. F. e FERREIRA, M. G.S. **Electrochemical study of modified bis-[triethoxysilylpropyl] tetrasulfide silane films applied on the AZ31 Mg alloy.** Electrochimica Acta, v. 52, n. 27 SPEC. ISS., p. 7486–7495, 10 Out 2007.

MONTICELLI, C. **Corrosion Inhibitors.** 2017.

MORCILLO, M. e colab. **Atmospheric corrosion of weathering steels. Overview for engineers. Part I: Basic concepts.** Construction and Building Materials. [S.l.]: Elsevier Ltd. , 20 Jul 2019

NADERI, R. e colab. **Synergistic effect of clay nanoparticles and cerium component on the corrosion behavior of eco-friendly silane sol-gel layer applied on pure aluminum.** Surface and Coatings Technology, v. 224, p. 93–100, 15 Jun 2013.

NATHANIEL, Solomon Prince e IHEONU, Chimere Okechukwu. **Carbon dioxide abatement in Africa: The role of renewable and non-renewable energy consumption.** Science of the Total Environment, v. 679, p. 337–345, 20 Ago 2019.

NAZEER, Ahmed Abdel e MADKOUR, Metwally. **Potential use of smart coatings for corrosion protection of metals and alloys: A review.** Journal of Molecular Liquids. [S.l.]: Elsevier B.V. , 1 Mar 2018

NDIAYE, Ababacar e colab. **Degradations of silicon photovoltaic modules: A literature review.** Solar Energy, v. 96, p. 140–151, 2013.

NGUYEN, Dang Quang Vinh e LE, Tien Khoa e NGUYEN, Thi Thanh Thuy. **One-step synthesis and performance evaluation of zinc metavanadate pigments as highly anticorrosive primers.** Vietnam Journal of Science, Technology and Engineering, v. 62, n. 3, p. 33–37, 30 Set 2020. Disponível em: <<https://vietnamsience.vjst.vn/index.php/VJSTE/article/view/341/239>>.

NIKPOUR, S. e NADERI, R. e MAHDAVIAN, M. **Fabrication of silane coating with improved protection performance using Mentha longifolia extract.** Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers, v. 88, p. 261–276, 1 Jul 2018.

NÚÑEZ, M. M. G. **Avaliação do comportamento em corrosão dos aços API 5LX70 e API 5LX80 em meio contendo CO₂ por técnicas de análises superficiais e eletroquímicas.** . 2020.

O. KOLAWOLE, Funsho e colab. Green Corrosion Inhibitory Potentials of Cassava Plant (Manihot esculenta Crantz) Extract Nanoparticles (CPENPs) in Coatings for Oil and Gas Pipeline . Corrosion Inhibitors. [S.l.]: IntechOpen, 2019. .

OBOT, I. B. e colab. **8-Hydroxyquinoline as an alternative green and sustainable acidizing oilfield corrosion inhibitor**. Sustainable Materials and Technologies, v. 14, p. 1–10, 1 Dez 2017.

OGUIZE, E.E., e colab. **Studies on the Inhibitive Action of Methylene Blue Dye on Aluminium Corrosion in KOH Solution**. Journal of Corrosion Science and Technology, 2004.

OKONKWO, Paul C. e colab. **Potentiodynamic polarization test as a versatile tool for bipolar plates materials at start-up and shut-down environments: a review**. International Journal of Green Energy, v. 18, n. 11, p. 1193–1202, 2021.

OLIVEIRA, M. F. **Estudo da influência de organo-silanos na resistência à corrosão de aço-carbono por meio de técnicas eletroquímicas**. . São Paulo: [s.n.], 2006.

OLIVEIRA, Marilei De Fátima e colab. Development and characterization of an alternative process: Nanoceramic application to the treatment of carbon steel. 2015, [S.l.]: Trans Tech Publications Ltd, 2015. p. 143–148.

OOIJ, W. J. Van e colab. **Corrosion Protection Properties of Organofunctional SilanesAn Overview**. Tsinghua Science and Technology, 2005.

P., Senthil Kumar e colab. **Carbon sphere: Synthesis, characterization and elimination of toxic Cr(VI) ions from aquatic system**. Journal of Industrial and Engineering Chemistry, v. 60, p. 307–320, 25 Abr 2018.

PALANISAMY, Geethamani. Corrosion Inhibitors. Corrosion Inhibitors. [S.l.]: IntechOpen, 2019. . Disponível em: <<https://www.intechopen.com/books/corrosion-inhibitors/corrosion-inhibitors>>.

PALANIVEL, Vignesh e ZHU, Danqing e VAN OOIJ, Wim J. Nanoparticle-filled silane films as chromate replacements for aluminum alloys. Set 2003, [S.l.: s.n.], Set 2003. p. 384–392.

PANOSSIAN Z.; e ALMEIDA, N. L. **Inibidores de Corrosão**. 2008.

PAPAVINASAM, S. **Electrochemical polarization techniques for corrosion monitoring**. [S.l.: s.n.], 2008a.

PAPAVINASAM, Sankara. **Electrochemical polarization techniques for corrosion monitoring**. Techniques for Corrosion Monitoring, n. C, p. 49–85, 2008b.

PARANHOS, R. M. V., e LINS, V. F. C., e ALVARENGA, E. A., et al.,. **Optimisation of electrochemical stripping of galvanized interstitial free steels**. Surface Engineering, 2011.

PARANHOS, R. M. V. **Caracterização de fases intermetálicas presentes em aço galvanizado por imersão a quente com tratamento térmico do revestimento metálico**. 2010. Tese – Universidade Federal de Minas Gerais, Belo Horizonte, 2010.

PARTHIPAN, Punniyakotti e colab. **Allium sativum (garlic extract) as a green corrosion inhibitor with biocidal properties for the control of MIC in carbon steel and stainless steel in oilfield environments**. International Biodeterioration and Biodegradation, v. 132, p. 66–73, 1 Ago 2018.

PAULO GARCIA, Luis e RAMOS SANTOS, Aldo. **Aplicação de inibidores de corrosão na indústria de Petróleo e Gás Application of corrosion inhibitors in oil and gas industry**. Unisanta Science and Technology, v. 2, n. 6, p. p, 2013. Disponível em: <<http://periodicos.unisanta.br/index.php/sat>>.

PENG, Tianlan e MAN, Ruilin. **Rare earth and silane as chromate replacers for corrosion protection on galvanized steel**. Journal of Rare Earths, v. 27, n. 1, p. 159–163, 2009.

PERES, R. N. e colab. **Influence of the addition of SiO₂ nanoparticles to a hybrid coating applied on an AZ31 alloy for early corrosion protection**. Surface and Coatings Technology, v. 303, n. Part B, p. 372–384, 15 Out 2016.

PETRIE, E.M. **Silanes as Primers and Adhesion Promoters for Metal Substrates**. 2007. Disponível em: <www.anodizing.ntec.com>.

PHANASGAONKAR, Alka e RAJA, V. S. **Influence of curing temperature, silica nanoparticles- and cerium on surface morphology and corrosion behaviour of hybrid silane coatings on mild steel**. Surface and Coatings Technology, v. 203, n. 16, p. 2260–2271, 30 Maio 2009.

PIENIS GARCIA, Bruno. **Associação de taninos e silano na passivação de aço galvanizado**. 2017. Porto Alegre, 2017.

PLAWECKA, M. e colab. **Self healing ability of inhibitor-containing nanocapsules loaded in epoxy coatings applied on aluminium 5083 and galvanized substrates**. Electrochimica Acta, v. 140, p. 282–293, 10 Set 2014.

PLOYPECH, Suwat e JEARANAISILAWONG, Petch e BOONYONGMANEERAT, Yuttanant. **Influence of thickness of intermetallic layers on fracture resistance of galvanized coatings**. Surface and Coatings Technology, v. 223, p. 1–5, 25 Maio 2013.

PORTARIA. **Portaria – DOM/DEC/C E x N° 061**. 2023.

POURHASHEM, Sepideh e colab. **Distinctive roles of silane coupling agents on the corrosion inhibition performance of graphene oxide in epoxy coatings**. Progress in Organic Coatings, v. 111, p. 47–56, 1 Out 2017.

PRADHAN, Debabrata e colab. **Recent bioreduction of hexavalent chromium in wastewater treatment: A review**. Journal of Industrial and Engineering Chemistry. [S.l.]: Korean Society of Industrial Engineering Chemistry. , 25 Nov 2017

QIAN, Min e colab. **Two-part epoxy-siloxane hybrid corrosion protection coatings for carbon steel**. Thin Solid Films, v. 517, n. 17, p. 5237–5242, 1 Jul 2009.

QIAO, Bing e colab. **High density silanization of nano-silica particles using γ -aminopropyltriethoxysilane (APTES)**. Applied Surface Science, v. 351, p. 646–654, 1 Out 2015.

RAHIMI, Hamed e colab. Processing and properties of GPTMS-TEOS hybrid coatings on 5083 aluminium alloy. 2011, [S.l.: s.n.], 2011. p. 736–742.

RAJAM, K. e RAJENDRAN, S. e SARANYA, R. **Allium sativum (Garlic) extract as nontoxic corrosion inhibitor**. Journal of Chemistry, 2013.

RAMEZANZADEH, B. e RAEISI, E. 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, 1 Dez 2015.

RANI, B. E.Amitha e BASU, Bharathi Bai J. **Green inhibitors for corrosion protection of metals and alloys: An overview**. International Journal of Corrosion. [S.l.: s.n.], 2012

REGINA, Marta e TOCCHETTO, Lopes. **Implantação de gestão ambiental em grandes empresas com atividade galvânica no Rio Grande Do Sul**. [S.l.: s.n.], 2004.

RIBEIRO, D. V. e 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, 15 Maio 2016.

ROBERGE e PIERRE R. **Corrosion Engineering : Principles and Practice.** 2008. Disponível em: <www.iran-mavad.com>.

ROCHA, J. C. da. **Obtenção de inibidores de corrosão a partir de extratos de produtos naturais.** . 2013. Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 2013.

RODRIGUEZ-CLEMENTE, E e GONZALEZ-RODRIGUEZ, J G e VALLADARES-CISNEROS, M G. **Allium sativum as Corrosion Inhibitor for Carbon Steel in Sulfuric Acid.** Int. J. Electrochem. Sci. [S.l: s.n.], 2014. Disponível em: <www.electrochemsci.org>.

RUVIARO, Raiana Spat e colab. **Análise da variação da eficiência do módulo fotovoltaico em função da temperatura.** . Gramado: [s.n.], 2018.

SÁ, STÉPHANIE CARDOSO DE. **Tintas intumescentes com propriedades anticorrosivas formuladas com compostos vegetais para proteção do aço.** 2017. Porto Alegre, 2017.

SAKAI, R. T. e colab. Electrochemical study of TEOS, TEOS/MPTS, MPTS/MMA and TEOS/MPTS/MMA films on tin coated steel in 3.5% NaCl solution. Jun 2012, [S.l: s.n.], Jun 2012. p. 288–301.

SANTOS, ÉRICA DA COSTA DOS. **Aplicação de resíduos da indústria de malte como inibidores de corrosão do aço-carbono 1020 em meio altamente corrosivo da indústria de petróleo.** 2015. Dissertação – Universidade Federal do Rio de Janeiro, RIO DE JANEIRO, 2015.

SANTOS, S. L. B. S. **Estudo da adição de inibidores naturais obtidos de resíduos vegetais no filme de silano TEOS/GPTMS como pré-tratamento do aço carbono SAE 1008.** . Belo Horizonte: [s.n.], 2021.

SANTOS, Sérgio Leonardo Butski Soares e colab. **Pretreatment of carbon steel with silane film modified with a mixture of garlic and cocoa.** Journal of Sol-Gel Science and Technology, 8 Jun 2023. Disponível em: <<https://link.springer.com/10.1007/s10971-023-06154-2>>.

SARASWAT, Vandana e YADAV, M. **Computational and electrochemical analysis on quinoxalines as corrosion inhibitors for mild steel in acidic medium.** Journal of Molecular Liquids, v. 297, 1 Jan 2020.

SARAVANAN, A. e colab. **A review on biosynthesis of metal nanoparticles and its environmental applications.** Chemosphere, v. 264, 1 Fev 2021.

SATAPATHY, A. K. e colab. **Corrosion inhibition by Justicia gendarussa plant extract in hydrochloric acid solution.** Corrosion Science, v. 51, n. 12, p. 2848–2856, Dez 2009.

SAXENA, Akhil e colab. **Use of Saraca ashoka extract as green corrosion inhibitor for mild steel in 0.5 M H₂SO₄.** Journal of Molecular Liquids, v. 258, p. 89–97, 15 Maio 2018.

SEGURA, P e AOKI, I V e MARTINS, C R. **Influência de diferentes tratamentos superficiais e íons Ce(IV) na obtenção de revestimentos híbridos.** . [S.l: s.n.], 2012.

SETH, A. e colab. **Novel, one-step, chromate-free coatings containing anticorrosion pigments for metals-An overview and mechanistic study.** Progress in Organic Coatings, v. 58, n. 2–3, p. 136–145, 1 Fev 2007.

SHAIKH, Mohd. Rizwan Sirajuddin. **A Review Paper on Electricity Generation from Solar Energy.** International Journal for Research in Applied Science and Engineering Technology, v. V, n. IX, p. 1884–1889, 30 Set 2017.

SILVA, Fernando Santos Da. **Filmes híbridos de TEOS-MPTS / TEOS-GPTMS aditivados com íons cério como pré-tratamentos protetores contra corrosão do aço carbono.** 2013. Universidade Federal da Grande Dourados, DOURADOS , 2013.

SILVA, I. F. R. **Galvanização de estruturas de painéis fotovoltaicos.** 2018. Disponível em: <http://www.riteksolar.com.tw/eng/p2-solar_modules.asp>.

SILVA, I. M. F. C. R. e colab. **Aplicação do filme de silanos VS/GPTMS modificados com a casca do alho para proteção contra a corrosão do aço galvanizado.** [S.l: s.n.], 2021.

SINHA, Vibha e PAKSHIRAJAN, Kannan e CHATURVEDI, Rakhi. **Chromium tolerance, bioaccumulation and localization in plants: An overview.** Journal of Environmental Management. [S.l.]: Academic Press. , 15 Jan 2018

SKOCZEK, A. e colab. **Electrical performance results from physical stress testing of commercial PV modules to the IEC 61215 test sequence**. Solar Energy Materials and Solar Cells, v. 92, n. 12, p. 1593–1604, 2008.

SONG, Guang-Ling e FENG, Zhenliang. **Modification, Degradation and Evaluation of a Few Organic Coatings for Some Marine Applications**. Corrosion and Materials Degradation, v. 1, n. 3, p. 408–442, 21 Dez 2020.

SOUZA, K. G. S. **Estudo do filme híbrido dos silanos APTES/GPTMS modificados com sais de cério para a proteção do aço galvannealed**. 2017. Dissertação – Universidade Estadual de Santa Cruz, Ilhéus, 2017.

SOUZA, Kleber Gustavo da Silva e colab. **Study of the wettability and the corrosion protection of the hybrid silane (3-aminopropyl) triethoxysilane (aptés) and (3-glycidioxypropyl) trimethoxysilane (gptms) film on galvanized steel**. Revista Materia, v. 25, n. 2, p. 1–18, 2020.

SOUZA, P. R. **Avaliação do desempenho de pré-tratamentos à base de bissilanos sobre aço carbono e aço galvanizado utilizados na indústria automotiva**. 2010. Tese – Universidade de São Paulo, São Paulo, 2010.

SU, Hsiang Yu e CHEN, Pei Li e LIN, Chao Sung. **Sol-gel coatings doped with organosilane and cerium to improve the properties of hot-dip galvanized steel**. Corrosion Science, v. 102, p. 63–71, 1 Jan 2016.

SUEGAMA, P. H. e colab. **Corrosion behavior of carbon steel protected with single and bi-layer of silane films filled with silica nanoparticles**. Surface and Coatings Technology, v. 202, n. 13, p. 2850–2858, 25 Mar 2008.

SUEGAMA, P. H. e colab. **Influence of silica nanoparticles added to an organosilane film on carbon steel electrochemical and tribological behaviour**. Progress in Organic Coatings, v. 60, n. 2, p. 90–98, Set 2007.

TEIXEIRA, Viviane M. e colab. **Aqueous extract of cumaru (dipteryx odorata) seeds as corrosion inhibitor for mild steel in hydrochloric acid solution**. Journal of the Brazilian Chemical Society, v. 32, n. 2, p. 413–428, 1 Fev 2021.

TERADA, M. e colab. **Corrosion resistance of tartaric-sulfuric acid anodized AA2024-T3 sealed with Ce and protected with hybrid sol-gel coating**. Surface and Coatings Technology, v. 372, p. 422–426, 25 Ago 2019.

THEODORE L. BROWN, H. Eugene Lemay, Bruce E. Bursten, Julia R. Burdge. **Química: A Ciência Central**. 13^o ed. [S.l: s.n.], 2016.

TITZ, T. e colab. **Correlation of interfacial electrode potential and corrosion resistance of plasma polymer coated galvanized steel. Part 2: Influence of forming induced defects.** Corrosion Science, v. 52, n. 2, p. 378–386, Fev 2010.

TOORANI, M. e colab. **Effective PEO/Silane pretreatment of epoxy coating applied on AZ31B Mg alloy for corrosion protection.** Corrosion Science, v. 169, 1 Jun 2020.

TOORANI, M. e colab. **Superior corrosion protection and adhesion strength of epoxy coating applied on AZ31 magnesium alloy pre-treated by PEO/Silane with inorganic and organic corrosion inhibitors.** Corrosion Science, v. 178, 1 Jan 2021.

TORRES, Vanessa V. e colab. **Ação inibidora de extratos da semente do mamão papaia na corrosão do aço-carbono 1020 em HCL 1 mol L-1.** Quimica Nova, v. 39, n. 4, p. 423–430, 1 Maio 2016.

TRABELSI, W. e colab. **Electrochemical assessment of the self-healing properties of Ce-doped silane solutions for the pre-treatment of galvanised steel substrates.** Progress in Organic Coatings, v. 54, n. 4, p. 276–284, 1 Dez 2005.

TUMOLO, Marina e colab. **Chromium pollution in European water, sources, health risk, and remediation strategies: An overview.** International Journal of Environmental Research and Public Health. [S.l.]: MDPI AG. , 1 Ago 2020

VAN OOIJ, W J e colab. **Corrosion Protection Properties of Organofunctional Silanes-An Overview.** v. 10, n. 6, 2005.

VERMA, Chandrabhan e colab. **Epoxy resins as anticorrosive polymeric materials: A review.** Reactive and Functional Polymers. [S.l.]: Elsevier B.V. , 1 Nov 2020

VICHESSI, R B e colab. **SVET characterization of corrosion process in carbon steel 1020.** . [S.l: s.n.], 2016. Disponível em: <<https://www.worldsteel.org>>.

VIGNESH MARUDHANAYAGAM PALANIVEL, By BE e ENGINEERING, Metallurgical. **Modified silane thin films as an alternative to chromates for corrosion protection of AA2024-T3 alloy.** . [S.l: s.n.], 2000.

WANG, Jingtao e colab. **Electrochemical Investigation of Corrosion Behavior.** 2020.

WANG LEI e colab. **Structure and Corrosion Resistance of a Composite γ -Amino Propyl Triethoxy Silane and γ -Glycidoxy Propyl Trimethoxy Silane**

Conversion Coating on Galvanized Steel. . [S.l: s.n.], 2012. Disponível em: <www.sciencedirect.com>.

WEI, Hongyu e colab. **Adhesion and cohesion of epoxy-based industrial composite coatings.** Composites Part B: Engineering. [S.l.]: Elsevier Ltd. , 15 Jul 2020

WILBERFORCE, Tabbi e colab. **Prospects and challenges of concentrated solar photovoltaics and enhanced geothermal energy technologies.** Science of the Total Environment, v. 659, p. 851–861, 1 Abr 2019.

WOLYNEC, S; **Técnicas eletroquímicas em corrosão.** São Paulo: [s.n.], 2003.

XING, Chao e colab. **Degradation of zinc-rich epoxy coating in 3.5% NaCl solution and evolution of its EIS parameters.** Journal of Coatings Technology and Research, v. 18, n. 3, p. 843–860, 2021.

YURTKURAN, Suleyman. **The effect of agriculture, renewable energy production, and globalization on CO2 emissions in Turkey: A bootstrap ARDL approach.** Renewable Energy, v. 171, p. 1236–1245, 1 Jun 2021.

Z. PANOSSIAN. **Corrosão e proteção contra corrosão em equipamentos e estruturas metálicas.** [S.l: s.n.], 1993. v. 2.

ZANDI ZAND, Roohangiz e colab. **Effects of ceria nanoparticle concentrations on the morphology and corrosion resistance of cerium-silane hybrid coatings on electro-galvanized steel substrates.** Materials Chemistry and Physics, v. 145, n. 3, p. 450–460, 16 Jun 2014.

ZANDI ZAND, Roohangiz e VERBEKEN, Kim e ADRIAENS, Annemie. **Corrosion resistance performance of cerium doped silica sol-gel coatings on 304L stainless steel.** Progress in Organic Coatings, v. 75, n. 4, p. 463–473, Dez 2012.

ZARO, G. e FERREIRA, J. Z. **Estudo do revestimento de conversão à base de zircônio como revestimento de conversão em aço galvanizado.** . 2012.

ZEBHOUR, P.; e ALMEIDA, N. L. **Fosfatização.** Associação Brasileira de Metalurgia e Materiais, 2002.

ZHANG, Yongxing e colab. **Excellent corrosion protection performance of epoxy composite coatings filled with silane functionalized silicon nitride.** Journal of Polymer Research, v. 25, n. 5, 1 Maio 2018.

ZHAO, Qiliang e colab. **The electrochemical behavior of doped silane pre-treatments on galvanized steel substrates.** Surface Review and Letters, v. 24, n. 2, 1 Fev 2017.

ZHELUDKEVICH, M. L. e SALVADO, I. Miranda e FERREIRA, M. G.S. **Sol-gel coatings for corrosion protection of metals.** Journal of Materials Chemistry, v. 15, n. 48, p. 5099–5111, 28 Dez 2005.

ZHU, Danqing e VAN OOIJ, Wim J. **Corrosion protection of AA 2024-T3 by bis-[3-(triethoxysilyl) propyl]tetrasulfide in sodium chloride solution.Part 2: Mechanism for corrosion protection.** Corrosion Science, v. 45, n. 10, p. 2177–2197, 2003.

ZHU, Dong Yu e RONG, Min Zhi e ZHANG, Ming Qiu. **Self-healing polymeric materials based on microencapsulated healing agents: From design to preparation.** Progress in Polymer Science. [S.I.]: Elsevier Ltd. , 1 Out 2015

ZHU, Tianzhen e colab. **The role of corrosion inhibition in the mitigation of CaCO₃ scaling on steel surface.** Corrosion Science, v. 140, p. 182–195, 1 Ago 2018.