

---

Copyright 2018, ABRACO

Trabalho apresentado durante o INTERCORR 2018, em São Paulo, no mês de maio de 2018.

As informações e opiniões contidas neste trabalho são de exclusiva responsabilidade do(s) autor(es).

## **Efeito do inibidor orgânico AMT na resistência à corrosão do aço carbono recoberto com filmes de TEOS em meio salino**

Lucas V. de A. Kornaenski<sup>a</sup>, João Carlos S. S. Júnior<sup>b</sup>, Dalva C. B. do Lago<sup>c</sup> e Lilian F. de Senna<sup>d</sup>

### **Abstract**

---

The present work proposes a study for the production of silane tetraethylorthosilicate (TEOS) coatings, associated with the corrosion inhibitor 5-amino-1,3,4-thiadiazole-2-thiol (AMT), on carbon steel. Initially, samples of AISI 1020 carbon steel were pretreated in AMT solution  $10^{-2}$  mol L<sup>-1</sup>, in three different immersion times (1 h, 2 h and 3 h). Further, the same samples were immersed twice in the solution of TEOS 5% v / v (two-layer system) in dip coating, using an immersion time of 80s for each step. Then, the samples were heat treated in an oven (100 °C – 80 min). The coatings produced were characterized morphologically, using scanning electron microscopy (SEM), and electrochemically, by electrochemical impedance spectroscopy (EIS) and potentiodynamic polarization (PP) assays, in 0.5 mol L<sup>-1</sup> NaCl. In general, the results of EIS and PP indicated that the use of 2h and 3h as the immersion times for the the AMT inhibitor contributed to the formation of TEOS films with better anticorrosive properties.

**Keywords:** coatings, silane, organic inhibitor, corrosion.

### **Resumo**

---

O presente trabalho propõe um estudo para a produção de revestimentos do silano tetraetilortossilicato (TEOS), associado ao inibidor de corrosão 5-amino-1,3,4-tiadiazol-2-tiol (AMT), sobre aço carbono. Inicialmente, as amostras de aço carbono AISI 1020 foram pré-tratadas em solução de AMT  $10^{-2}$  mol L<sup>-1</sup>, em três diferentes tempos de imersão (1h, 2h e 3h). Posteriormente, as mesmas amostras foram imersas por duas vezes na solução de TEOS 5% v/v (sistema em duas camadas) em *dip coating*, usando um tempo de imersão de 80s para cada etapa. Em seguida, as amostras foram tratadas termicamente em estufa (100°C - 80min). Os revestimentos produzidos foram caracterizados morfologicamente usando microscopia eletrônica de varredura (SEM), e eletroquimicamente por espectroscopia de impedância eletroquímica (EIS) e ensaios de polarização potenciodinâmica (PP) em NaCl 0,5 mol L<sup>-1</sup>. De modo geral, os resultados de EIS e PP indicam que o uso de 2h e 3h como tempos de imersão para o inibidor AMT contribuíram para a formação de filmes de TEOS com melhores propriedades anticorrosivas.

**Palavras-chave:** revestimentos, silano, inibidor orgânico, corrosão.

---

<sup>a</sup> Graduando – Engenharia Química - UNIVERSIDADE DO ESTADO DO RIO DE JANEIRO

<sup>b</sup> Doutorando, Licenciado em Química – UNIVERSIDADE DO ESTADO DO RIO DE JANEIRO

<sup>c</sup> DSc, Professora associada - UNIVERSIDADE DO ESTADO DO RIO DE JANEIRO

<sup>d</sup> DSc, Professora adjunta - UNIVERSIDADE DO ESTADO DO RIO DE JANEIRO

---

## Introdução

---

Os revestimentos de conversão produzidos sobre superfícies metálicas desempenham papel fundamental no comportamento do sistema de proteção contra a corrosão de uma estrutura metálica. Podem atuar formando uma camada protetora sobre o metal, a qual age como barreira física contra o meio e retarda o início do processo corrosivo. Adicionalmente, promove a aderência de tintas de proteção e tintas decorativas, que podem ser aplicadas sobre o substrato (1).

Tradicionalmente, os processos de cromatização e fosfatização foram utilizados pelas indústrias de construção civil e automobilística para atingir esses objetivos, pois além de oferecerem proteção contra a corrosão, os filmes formados apresentam excelentes características de adesão a uma posterior camada orgânica (2,3). Contudo, devido a suas consequências ambientais e de saúde, como a geração de efluentes tóxicos e altamente poluentes, novas pesquisas têm surgido com a finalidade de substituir esses processos convencionais (4-6).

Dentro desse contexto, os revestimentos de conversão à base de silanos têm sido considerados como uma alternativa para a substituição dos tratamentos à base de cromatização e fosfatização (7-11). Além de apresentarem impactos ambientais bem menores e melhorarem a resistência à corrosão dos metais, os filmes de silanos têm emergido como promotores de adesão para revestimentos orgânicos, como por exemplo, pinturas (1, 12).

No entanto, os silanos, em geral, apresentam uma desvantagem: quando aplicados de forma isolada, podem oferecer pouca proteção ativa, atuando apenas como uma barreira física que atrasaria a penetração de espécies agressivas ao substrato metálico (7). Dessa forma, várias alternativas têm sido sugeridas na literatura para melhorar o desempenho de proteção da camada de silano, entre elas, a aplicação no substrato metálico, de silanos modificados organicamente por um inibidor orgânico (13-16).

Com base no que foi descrito, o presente artigo propõe a produção de revestimentos de conversão a base de filmes finos do silano TEOS (sistema em duas camadas), sobre substrato de aço carbono AISI 1020, pré-tratados com o inibidor AMT, como alternativa aos processos de fosfatização ou cromatização.

---

## Metodologia

---

### Preparação do substrato

Corpos-de-prova de aço carbono AISI 1020, com área de 2,0 cm<sup>2</sup>, foram inicialmente polidos em lixas d'água de granulometrias 120, 320, 400, 500 e 600 mesh, para retirar as impurezas presentes na superfície. Em seguida, foram lavados com água destilada para remoção das partículas de abrasivo e impurezas, desengraxados com álcool e secos em corrente de ar quente, de forma a garantir que a superfície estivesse limpa. Após a limpeza superficial, os substratos foram desengordurados com acetona e etanol em ultrassom, por 3 minutos cada. Posteriormente, foram secos ao ar e imersos por 7 min em solução aquosa de NaOH 25 g L<sup>-1</sup>, a temperatura de 55 °C (7). Essa etapa é denominada de tratamento alcalino, pois leva à formação de uma alta densidade de grupos hidroxila na superfície do metal. A presença da

ligação Fe-OH é responsável pela subsequente interação entre a superfície metálica e a molécula de silano hidrolisada (7). Após o tratamento alcalino, as amostras foram lavadas novamente com água destilada e secas em corrente de ar quente.

### Produção dos revestimentos AMT/TEOS

Após o processo de limpeza, as amostras de aço carbono AISI 1020 foram pré-tratadas em solução aquosa de AMT  $10^{-2}$  mol L<sup>-1</sup> a 25°C (17, 18). Foram selecionados três diferentes tempos de imersão (1h, 2h e 3h), a fim de verificar o tempo mais adequado para a adsorção do inibidor ao aço carbono, para este tipo de aplicação.

Posteriormente à imersão em AMT, as amostras foram lavadas com água destilada e secas ao ar. Em seguida, foram levadas para o ensaio de imersão na solução aquosa de TEOS 5% v/v em *dip coating* por 80 s, em velocidade de descida igual a 340 mm/min e de subida igual a 140 mm/min. Em seguida, as amostras foram tratadas termicamente em estufa, a uma temperatura de 100°C, por 80 minutos.

A imersão do corpo de prova em TEOS foi realizada mais de uma vez, a fim de produzir revestimentos com duas camadas. É importante ressaltar que a cada imersão em TEOS, a amostra teve que ser tratada termicamente antes de uma posterior imersão na solução de silano.

Para verificar a influência dos diferentes tempos de imersão em AMT, na resistência à corrosão dos revestimentos de TEOS em meio de NaCl 0,5 mol L<sup>-1</sup>, foram escolhidas condições constantes de tempo de imersão (80 s), temperatura de cura (100 °C) e tempo de cura (80 s), variando-se o tempo de imersão no inibidor (1h, 2h, 3h). . As condições utilizadas para esses experimentos podem ser visualizadas na Tabela 1. Estes resultados serão comparados com aqueles obtidos para as amostras contendo apenas TEOS em duas camadas

**Tabela 1 – Condições selecionadas para os ensaios de imersão em AMT (1h, 2h e 3h) e TEOS (2 camadas).**

Experimento	t <sub>imersão</sub> AMT (h)	t <sub>imersão</sub> TEOS (s)	T <sub>cura</sub> (°C)	t <sub>cura</sub> (min)	Número de camadas de TEOS
T2	0	80	100	80	2
1AT2	1	80	100	80	2
2AT2	2	80	100	80	2
3AT2	3	80	100	80	2

### Caracterização Morfológica

As superfícies das camadas produzidas foram avaliadas morfológicamente empregando um microscópio eletrônico de varredura (MEV) HITACHI – TABLETOP MICROSCOPE TM 3000 (IFRJ/Paracambi). As análises foram realizadas em alto vácuo (10<sup>-5</sup> Pa), em modo de elétrons secundários, usando tensões de 15 kV.

---

## Caracterização eletroquímica

### Espectroscopia de Impedância Eletroquímica (EIE)

Ensaio de espectroscopia de impedância eletroquímica (EIE) foram realizados, em duplicata, para verificar a resistência à corrosão dos revestimentos. O eletrólito utilizado nesses ensaios foi uma solução de NaCl 0,5 mol L<sup>-1</sup>. Empregou-se uma célula eletroquímica contendo três eletrodos. O eletrodo de trabalho foi o substrato de aço carbono revestido com AMT/TEOS, o eletrodo de referência foi o de calomelano saturado (ECS) e um fio de platina atuou como contra-eletrodo. Os substratos de aço recobertos foram embutidos em massa epóxi, com área delimitada em 0,49 cm<sup>2</sup>.

Os experimentos foram realizados utilizando o potenciostato/galvanostato Autolab, modelo PGSTAT302N, sempre após estabilização do sistema em seu potencial de circuito aberto (E<sub>ca</sub>) por 30 min. Assim, uma perturbação de potencial com uma amplitude de 10 mV foi imposta ao sistema, estabilizado em seu E<sub>ca</sub>, utilizando uma faixa de frequência de 10<sup>5</sup> Hz a 10<sup>-3</sup> Hz.

### Polarização Potenciodinâmica (PP)

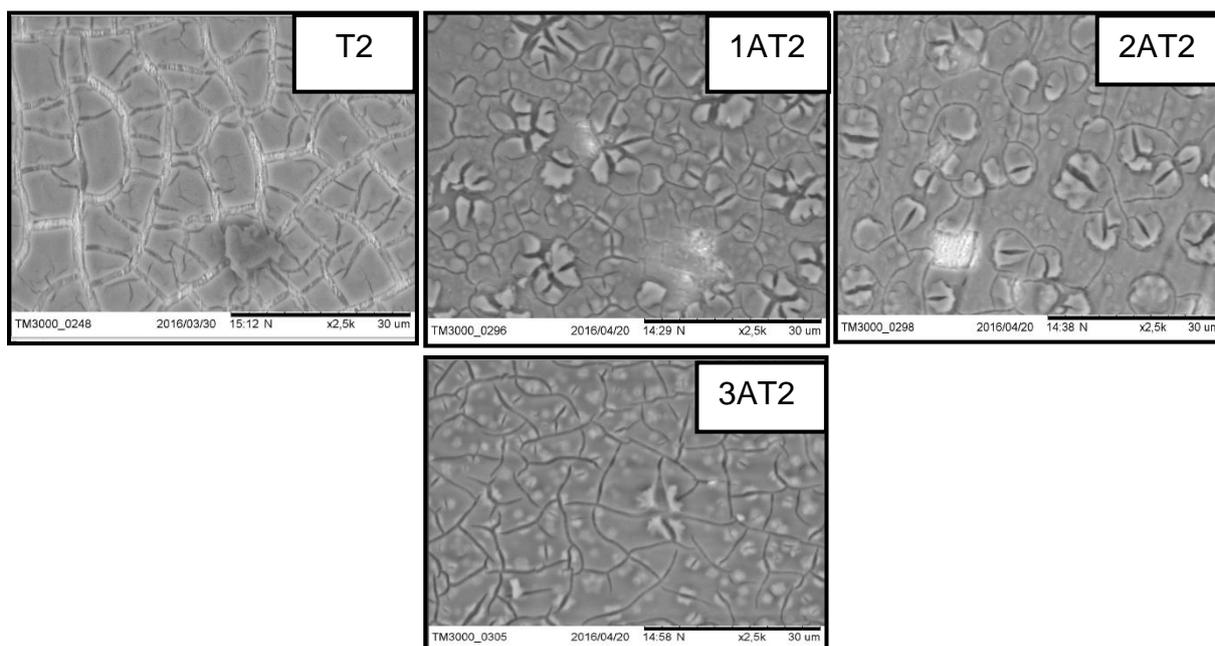
Para os ensaios de polarização, o sistema aço carbono/revestimento, produzido em cada uma das condições apresentadas na Tabela 1, foi imerso em solução de NaCl 0,5 mol L<sup>-1</sup>. A célula eletroquímica utilizada era composta pelos mesmos eletrodos apresentados nos ensaios de EIE. A faixa de potencial estudada variou entre -0,5 V (ECS) e 0,5 V (ECS), em relação ao E<sub>ca</sub>, utilizando uma velocidade de varredura de 1 mV s<sup>-1</sup>. O mesmo potenciostato/galvanostato Autolab PGSTAT 302 N foi empregado nesses experimentos. A partir das curvas obtidas nesse ensaio foi possível obter os valores de densidade de corrente de corrosão (j<sub>corr</sub>), potencial de corrosão (E<sub>corr</sub>) e taxa de corrosão (mm/ano).

---

## Resultados e discussão

### Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)

A morfologia superficial dos revestimentos AMT/TEOS produzidos nas condições da Tabela 1 (t<sub>imersão</sub> = 80s; T<sub>cura</sub> = 100°C; t<sub>cura</sub> = 80 min), foi analisada por MEV. As micrografias podem ser observadas na Figura 1.



**Figura 1 – Microscopia Eletrônica de Varredura dos revestimentos AMT/TEOS produzidos em diferentes tempos de imersão em AMT, em duas camadas de TEOS. Aumento de 2500x.**

Legenda: T2 (2 camadas de TEOS), 1AT2 (1 h de imersão em AMT + 2 camadas de TEOS), 2AT2 (2 h de imersão em AMT + 2 camadas de TEOS) e 3AT2 (3 h de imersão em AMT + 2 camadas de TEOS).

A Figura 1 mostra as micrografias das amostras produzidas com duas camadas de TEOS, na ausência (T2) e presença de imersão prévia em AMT por 1 h, 2 h e 3 h (1AT2, 2AT2 e 3AT2, respectivamente). É possível observar a presença da película de TEOS na superfície do aço, após o tratamento e a cura de todos os ensaios realizados. A amostra T2, apresentou fissuras aparentes em sua superfície. Esse resultado é reportado por alguns autores, segundo os quais, o tratamento térmico dos filmes de silanos provoca uma tensão superficial no filme, o que contribui para o aparecimento de trincas ou rachaduras (19, 20). Quando exposto a um meio corrosivo, a presença de fissuras no revestimento pode permitir o ataque do substrato pelo eletrólito, favorecendo a corrosão.

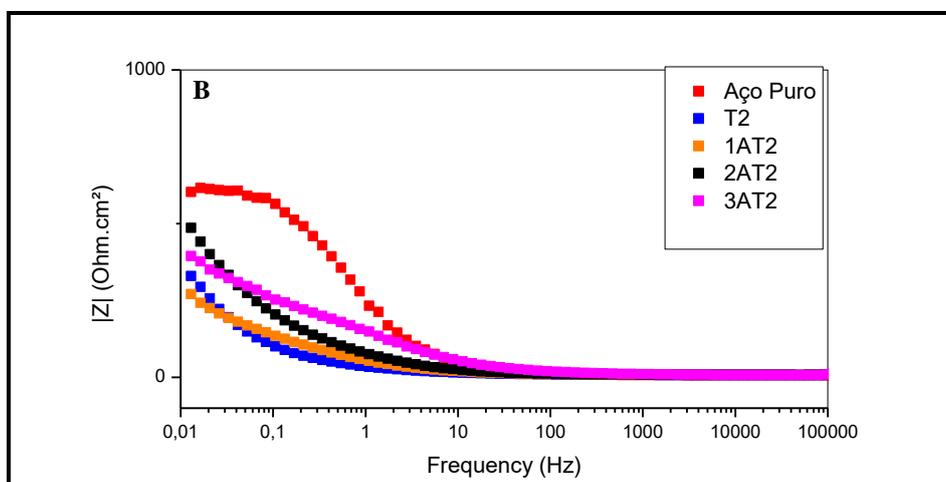
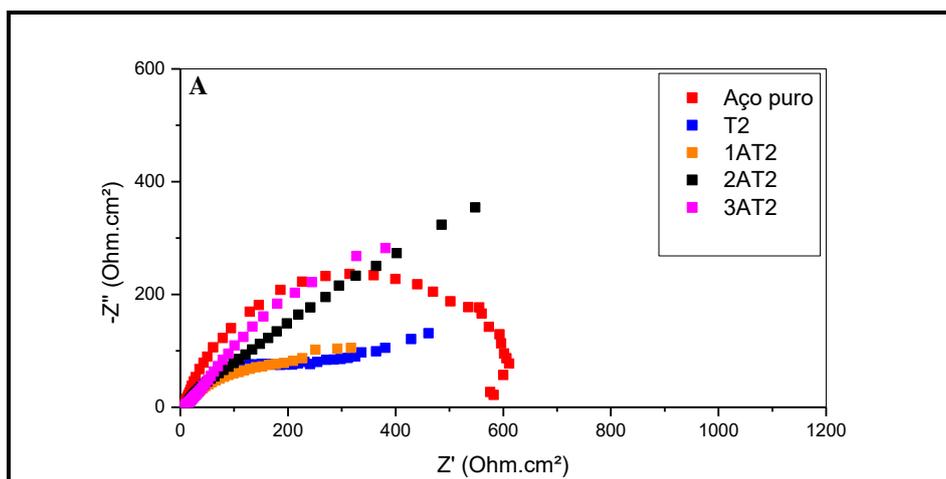
Analisando as micrografias das amostras pré-tratadas em diferentes tempos de imersão em AMT, observa-se que a morfologia dos filmes de TEOS muda significativamente, ocasionando diminuição da espessura das fissuras apresentadas na amostra T2 para maiores tempos de imersão em AMT. Essa característica pode favorecer o uso destes filmes como revestimentos anticorrosivos. Contudo as amostras 1AT2, 2AT2 e 3AT2 ainda apresentam filmes com uma série de pequenas fissuras, heterogeneidades e algumas áreas dos revestimentos que parecem ter sido delaminadas. A amostra 3AT2 parece apresentar menor delaminação da superfície frente aos demais ensaios podendo, possivelmente, apresentar maior resistência frente a um meio corrosivo. Para essa comprovação, porém, é necessária a realização de ensaios eletroquímicos.

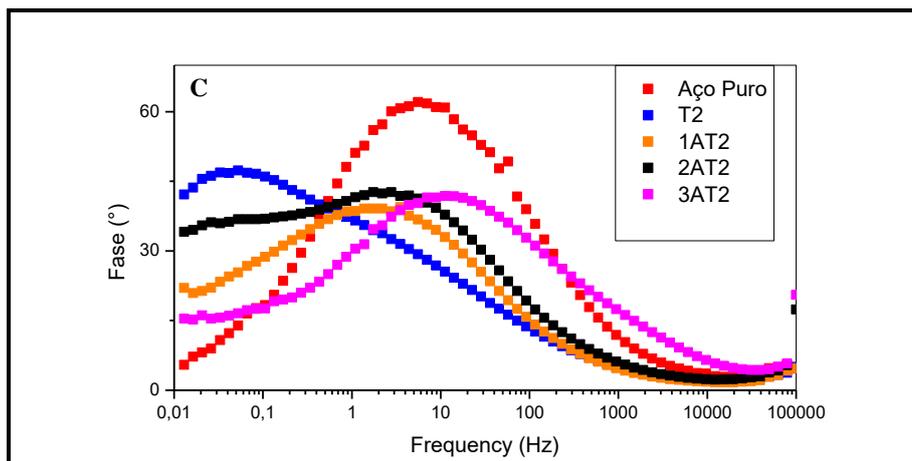
### **Espectroscopia de impedância eletroquímica (EIE)**

A técnica de EIE foi utilizada para avaliar a resistência à corrosão dos revestimentos de TEOS, sem pré-tratamento e na forma do sistema AMT/TEOS, produzidos nas condições da

Tabela 1 deste trabalho. Os diagramas de Nyquist, Bode e Fase para os diferentes revestimentos obtidos e para o aço carbono, em meio de NaCl 0,5 mol L<sup>-1</sup>, são apresentados na Figura 2.

Observa-se, a partir da Figura 2A que a amostra, produzida na ausência da imersão prévia em AMT com duas (T2) camadas de TEOS, apresentou uma significativa redução no tamanho do arco capacitivo, representado pelo diâmetro do semicírculo no diagrama de Nyquist, quando comparada com a amostra de aço não recoberto. O diagrama de Bode (módulo de Z, Figura 2B) mostrou que este revestimento comportou-se de forma inferior ao aço não recoberto e as demais amostras, no que tange à resistência à corrosão. O diagrama de Fase (Figura 2C) confirma essa suposição, ao revelar ângulo de fase máximo deslocado para menores valores de frequência para essa condição. Isto pode ser explicado por uma baixa resistência do revestimento, sendo frequentemente relacionado com uma penetração espontânea de espécies agressivas do eletrólito na película e, posteriormente, atingindo a superfície metálica (21, 22). Esse resultado é corroborado pela presença das trincas observadas na micrografia apresentada na Figura 1 (T2). Resultados semelhantes foram reportados na literatura sobre o estudo de filmes de TEOS em aço carbono (10, 19).





**Figura 2 – Diagramas de Nyquist (A), Bode (B) e Fase (C) para os revestimentos TEOS em duas camadas ( $t_{\text{imersão}} = 80\text{s}$ ;  $T_{\text{cura}} = 100^{\circ}\text{C}$ ;  $t_{\text{cura}} = 80\text{ min}$ ) sem e com AMT para o aço carbono em meio de  $\text{NaCl } 0,5\text{ mol L}^{-1}$ . Legenda: T2 (2 camadas de TEOS), 1AT2 (1 h de imersão em AMT + 2 camadas de TEOS), 2AT2 (2 h de imersão em AMT + 2 camadas de TEOS), 3AT2 (3 h de imersão em AMT + 2 camadas de TEOS). imersão em AMT + 3 camadas de TEOS).**

Comparando as amostras 1AT2, 2AT2 e 3AT2 e levando-se em conta que a única modificação introduzida nesses ensaios foi o uso de diferentes tempos de imersão no inibidor AMT, verificou-se que os pré-tratamentos em 2h e 3h (2AT2 e 3AT2, respectivamente) apresentaram uma tendência de aumento do arco capacitivo (Figura 2A), sugerindo um aumento da resistência à corrosão do sistema no meio estudado. Os diagramas de Bode e Fase (Figuras 2B e 2C) mostraram que os pré-tratamentos em maiores tempos de imersão no inibidor apresentaram um deslocamento para maiores valores de módulo de impedância e um deslocamento de ângulo de fase para valores médios de frequências. Vale ressaltar que a amostra 3AT2 apresentou um discreto aumento da resistência a corrosão, quando comparada a amostra 2AT2. No entanto, o diagrama de Bode (módulo de Z, Figura 2B) mostrou que esses recobrimentos comportaram-se de forma inferior ao aço não recoberto, no que tange à resistência à corrosão. O diagrama de Fase (Figura 2C) confirma essa suposição, ao revelar ângulos de fase máximos deslocados para menores valores de frequência para a condição 2AT2. Esse resultado sugere que a resistência do revestimento em função da penetração espontânea de espécies agressivas do eletrólito na película (21, 22) pode continuar ocorrendo mesmo nessas condições estudadas.

Por outro lado, a amostra com 1h de imersão em AMT (1AT2) apresentou um arco capacitivo mais achatado e de menor diâmetro que o do aço não recoberto, com características bem próximas daquelas observadas para as amostras recobertas apenas com TEOS (T2). Esse fato sugere a provável formação de um revestimento de conversão não uniforme e com defeitos, na superfície do substrato. É possível supor que isso tenha ocorrido porque o tempo de 1h de imersão em AMT não foi suficiente para uma adsorção satisfatória do inibidor na superfície metálica (10, 23). Desse modo, o mais provável é que o revestimento tenha sido praticamente formado apenas pelo TEOS.

A literatura sugere que a ação protetora dos derivados de triazóis baseia-se na formação de um filme complexo de Fe-triazol semipermeável, insolúvel e polimérico sobre a superfície do ferro. O complexo polimérico é formado por ligações covalentes a partir da substituição de

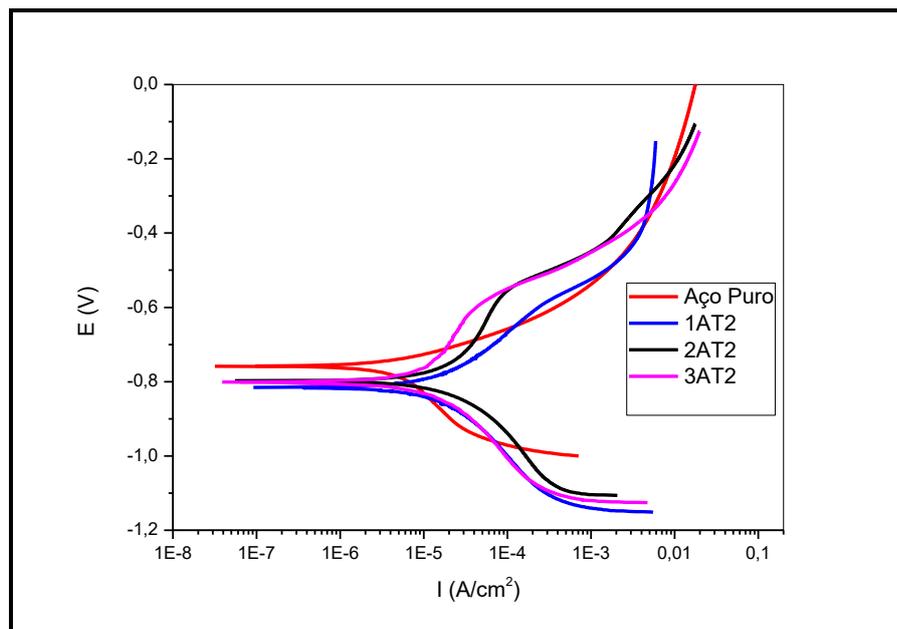
um átomo de H no grupo amino de uma molécula de triazol, pelo átomo de Fe por ligações covalentes coordenadas a partir do ferro com os pares de elétrons livres disponíveis em um nitrogênio de outra molécula de triazol. O complexo Fe-Triazol formado apresenta baixa solubilidade em água, demonstrando um efeito inibidor ao cobrir a superfície do aço (17-25).

Contudo, mesmo diante da possibilidade de formação de um complexo insolúvel Fe-AMT, de um modo geral a resposta dos ensaios de impedância apresentou um caráter menos resistivo do que o esperado, indicando possível suscetibilidade à corrosão das amostras (21). Esse fato pode ser entendido a partir da presença de possíveis defeitos presentes nos revestimentos produzidos, mostrados nas micrografias (Figura 1).

Para um melhor entendimento do comportamento desses ensaios é importante compreender a interação do TEOS com o inibidor AMT. Alguns autores (15) sugerem que a adsorção do silano viniltriacetoxi (VTAS) sobre a película protetora do complexo Al-tolilitriazol e Al-benzotriazol, deve-se à interação do grupo silano hidrolisado (Si-OH) com os heteroátomos S ou N desses inibidores. Outros autores propuseram um modelo similar de interação entre organossilanos e o inibidor polipirrol (13, 14). A partir desse modelo é possível propor que o menor tempo de imersão em AMT (1 h) contribuiu para uma baixa cobertura do aço pelo complexo Fe-AMT formado, diminuindo a interação entre o mesmo e as moléculas de TEOS. Já a amostra 3AT2, com o maior tempo de imersão em AMT (3 h), pareceu fornecer uma cobertura mais completa do complexo na superfície metálica, o que contribuiu para sua maior resistência a corrosão frente aos demais ensaios.

### **Curvas de polarização potenciodinâmicas**

Os ensaios de polarização potenciodinâmica dos sistemas aço carbono/revestimento, produzidos nas condições da Tabela 1 foram realizados a partir do levantamento de curvas de polarização em solução 0,5 mol L<sup>-1</sup> de NaCl, as quais são apresentadas na Figura 3. No caso do aço não recoberto, é possível observar que a presença de íons cloreto na solução causou um aumento significativo da corrente anódica. Os ânions Cl<sup>-</sup> adsorvem-se na superfície do aço e formam complexos solúveis de ferro, com a formação de pites sobre a superfície de aço (26). Sob tais condições, o aço nu não é passivado, havendo um claro processo de dissolução ativa do ferro:  $Fe \rightarrow Fe^{2+} + 2e$ .



**Figura 3 – Curvas de Polarização do sistema aço carbono/revestimentos (AMT/TEOS), produzidos a partir dos ensaios da tabela 4, imersos em solução de  $0,5 \text{ mol L}^{-1}$  de NaCl;  $v = 1 \text{ mV/s}$ .**

A partir da Figura 3 é possível observar também que todos os ensaios com os revestimentos de conversão provocaram deslocamentos de potencial e corrente, tanto nas regiões anódicas, quanto nas catódicas, quando comparados ao aço. Comparativamente aos demais sistemas AMT/TEOS, a amostra 3AT2 forneceu uma pequena redução das correntes catódicas e anódicas, provavelmente devido a maior cobertura do aço pelo complexo Fe-AMT formado, verificada anteriormente pelas análises de EIE. Esse comportamento, mais uma vez, sugere que a imersão de 3h em AMT, juntamente com duas camadas em TEOS proporcionam um efeito protetor mais eficaz, frente ao menor tempo dos demais revestimentos. A indicação de menor valor de densidade de corrente catódica da amostra 3AT2 é atribuída à inibição da reação catódica no local de corrosão do aço (27). Possivelmente, a reação catódica principal envolve a redução de oxigênio, já que o meio está aerado, como mostrada pela reação (1).



A Figura 3 mostra também que todos os revestimentos depositados sobre o aço não se comportaram como revestimentos protetores, como esperado, havendo um deslocamento do potencial de corrosão para valores mais negativos em relação ao aço não recoberto. Isso reflete diretamente um baixo grau de cobertura do revestimento sobre a superfície do aço, fornecendo uma camada descontínua, de um revestimento poroso, responsável por mover o valor de  $E_{\text{corr}}$  para sítios mais negativos (28). No ramo anódico, contudo, verifica-se que as curvas foram deslocadas para menores valores de densidade de corrente, conforme se aumentou o tempo de imersão em AMT, quando comparadas as curvas do aço não recoberto. As densidades de corrente na região anódica diminuíram, provavelmente, porque o revestimento de silano, mesmo apresentando falhas, como mostrado na Figura 1, quando associado ao inibidor, contribuiu para minimizar a oxidação do substrato metálico que liberaria elétrons, reduzindo assim a reação anódica (27).

Esse resultado é refletido nos valores de densidade de corrente de corrosão,  $j_{\text{corr}}$ , e de taxa de corrosão, apresentados na Tabela 2. É possível comprovar que as curvas de polarização obtidas a partir dos revestimentos produzidos sob o substrato de aço, inclusive a amostra 3AT2, mostram valores de  $E_{\text{corr}}$  mais negativos do que para o aço não recoberto (-0,757 V). Esse resultado pode ser explicado em função da permeabilidade do revestimento, associado às fissuras ou porosidades observadas na Figura 1, o que permitiu que o eletrólito agressivo entrasse em contato com a superfície do metal, iniciando o processo de corrosão (29).

**Tabela 2 - Dados de  $i_{\text{corr}}$ ,  $E_{\text{corr}}$  e da taxa de corrosão, obtidos a partir da extrapolação das retas de Tafel.**

Ensaio	J(corr) (A/cm <sup>2</sup> )	Taxa de corrosão (mm/ano)	E(corr) V(ECS)
Aço carbono	2,74X10 <sup>-6</sup>	6,36X10 <sup>-2</sup>	-0,757
1AT2	5,78x10 <sup>-6</sup>	13,2x10 <sup>-2</sup>	-0,817
2AT2	6,46X10 <sup>-6</sup>	14,8X10 <sup>-2</sup>	-0,805
3AT2	3,81X10 <sup>-6</sup>	8,75X10 <sup>-2</sup>	-0,803

Adicionalmente, apesar de estarem praticamente na mesma ordem de grandeza, os valores de  $j_{\text{corr}}$  e das taxas de corrosão dos revestimentos 1AT2, 2AT2 e 3AT2 também foram superiores àqueles verificados para o aço nu, corroborando o fato de que possíveis defeitos e a não homogeneidade dos revestimentos contribuíram para que os mesmos tivessem desempenho anticorrosivo inferior ao do substrato. Entre essas três amostras, percebe-se que o ensaio 3AT2 foi o que apresentou os menores valores de densidade de corrente e taxa de corrosão, corroborando o fato de que o maior tempo de imersão no inibidor AMT pode auxiliar na proteção do aço, promovendo uma interação mais efetiva entre o inibidor e o silano (18).

Como foram observadas concordâncias entre os dados das curvas de polarização potenciodinâmicas e os dos espectros de impedância eletroquímica, é importante associar estes resultados àqueles obtidos a partir dos ensaios de caracterização morfológica (Figura 1). Nesse caso, verificou-se que o filme que apresentou a menor quantidade de defeitos era aquele produzido com três horas de imersão prévia em AMT.

## Conclusões

Os ensaios realizados ( $t_{\text{imersão}} = 80\text{s}$ ;  $T_{\text{cura}} = 100^{\circ}\text{C}$ ;  $t_{\text{cura}} = 80\text{ min}$ ) mostraram, a partir das micrografias, que os filmes produzidos em diferentes tempos de imersão no AMT (1h, 2h e 3h) apresentaram fissuras mais estreitas em suas superfícies. Contudo, as amostras com os menores tempos de imersão (1AT2 e 2AT2), parecem apresentar maiores áreas de delaminações.

O aumento do tempo de imersão no inibidor AMT pareceu contribuir para a melhora do comportamento anticorrosivo do silano TEOS.

Os ensaios de EIE e polarização concordaram que o revestimento (3AT2) produzido com o maior tempo de imersão no inibidor AMT, apresentou um aumento da resistência à corrosão do sistema no meio estudado.

---

**Referências bibliográficas**

---

- (1) CHICO, B.; GALVÁN, J. C.; DE LA FUENTE, D.; MORCILLO, M. Electrochemical impedance spectroscopy study of the effect of curing time on the early barrier properties of silane systems applied on steel substrates. **Progress in Organic Coatings**. v. 60, p. 45-53, 2007.
- (2) FIGUEIRA, R. B.; SILVA, C. J.; PEREIRA, E. V. Organic–inorganic hybrid sol–gel coatings for metal corrosion protection: a review of recent progress. **Journal of Coatings Technology and Research**. v. 12, n. 1, p. 1-35, 2015.
- (3) METROKE, T. L.; PARKHILL, R. L.; KNOBBE, E. T. Passivation of metal alloys using sol-gel-derived materials – a review. **Progress in Organic Coatings**. v. 41, p. 233-238, 2001.
- (4) DEYÁ, C. Preparation of  $\gamma$ -Mercaptopropyltrimethoxysilane's Films to Protect Steel Against Corrosion. **Journal of Materials Engineering and Performance**. v. 24, n. 3, p. 1206-1212, 2015.
- (5) GUPTA, G.; PATHAK, S. S.; KHANNA, A. S. Anticorrosion performance of eco-friendly silane primer for coil coating applications. **Progress in Organic Coatings**. v. 74, n. 1, p. 106-114, 2012.
- (6) NADERI, R.; FEDEL, M.; URIOS, T.; POELMAN, M.; OLIVIER, M. G.; DEFLORIAN, F. Optimization of silane sol–gel coatings for the protection of aluminium components of heat exchangers. **Surface and Interface Analysis**. v. 45, n. 10, p. 1457-1466, 2013.
- (7) ASADI, N.; NADERI, R.; SAREMI, M. Effect of curing conditions on the protective performance of an ecofriendly hybrid silane sol–gel coating with clay nanoparticles applied on mild steel. **Industrial & engineering chemistry research**. v. 53, n. 26, p. 10644-10652, 2014.
- (8) CHICO, B.; DE LA FUENTE, D.; PÉREZ, M. L.; MORCILLO, M. Corrosion resistance of steel treated with different silane/paint systems. **Journal of Coatings Technology and Research**. v. 9, n. 1, p. 3-13, 2012.
- (9) PAN, G.; SCHAEFER, D. W.; LLAVSKY, J. Morphology and water barrier properties of organosilane films: The effect of curing temperature. **Journal of Colloid and Interface Science**. v. 302, n. 1, p. 287-293, 2006.
- (10) WANG, D.; BIERWAGEN, G. P. Sol-gel coatings on metals for corrosion protection. **Progress in Organic Coatings**. v. 64, p. 327-338, 2009.
- (11) VAN OOIJ, W. J.; ZHU, D.; STACY, M.; SETH, A.; MUGADA, T.; GANDHI, J.; PUOMI, P. Corrosion protection properties of organofuncional silanes – na overview. **Tsinghua science and technology**. v. 10, p. 639-664, 2005.

- (12) TRABELSI, W.; DHOUBI, L.; TRIKI, E.; FERREIRA, M. G. S.; MONTEMOR, M. F. An electrochemical and analytical assessment on the early corrosion behaviour of galvanised steel pretreated with aminosilanes. **Surface and Coatings Technology**. v. 192, n. 2, p. 284-290, 2005.
- (13) ARENAS, M. A.; BAJOS, L. G.; DE DAMBORENEA, J. J.; OCON, P. Synthesis and electrochemical evaluation of polypyrrole coatings electrodeposited onto AA-2024 alloy. **Progress in Organic Coatings**. v. 62, n. 1, p. 79-86, 2008.
- (14) CORREA-BORROEL, A. L.; GUTIERREZ, S.; ARCE, E.; CABRERA-SIERRA, R.; HERRASTI, P. Organosilanes and polypyrrole as anticorrosive treatment of aluminium 2024. **Journal of applied electrochemistry**. v. 39, n. 12, p. 2385-2395, 2009.
- (15) PALANIVEL, V.; HUANG, Y.; VAN OOIJ, W. J. Effects of addition of corrosion inhibitors to silane films on the performance of AA2024-T3 in a 0.5 M NaCl solution. **Progress in Organic Coatings**. v. 53, n. 2, p. 153-168, 2005.
- (16) TAHERI, M.; NADERI, R.; SAREMI, M.; MAHDAVIAN, M. Development of an ecofriendly silane sol-gel coating with zinc acetylacetonate corrosion inhibitor for active protection of mild steel in sodium chloride solution. **Journal of Sol-Gel Science and Technology**. v. 1, n. 81, p. 154-166, 2016.
- (17) HASSAN, H. H.; ABDELGHANI, E.; AMIN, M. A. Inhibition of mild steel corrosion in hydrochloric acid solution by triazole derivatives: Part I. Polarization and EIS studies. **Electrochimica Acta**. v. 52, n. 22, p. 6359-6366, 2007.
- (18) SOLMAZ, R.; KARDAS, G.; YAZICI, B.; ERBIL, M. Adsorption and corrosion inhibitive properties of 2-amino-5-mercapto-1, 3, 4-thiadiazole on mild steel in hydrochloric acid media. **Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects**. v. 312, n. 1, p. 7-17, 2008.
- (19) JIANGUO, L.; GAOPING, G.; CHUANWEI, Y. Enhancement of the erosion–corrosion resistance of Dacromet with hybrid SiO<sub>2</sub> sol–gel. **Surface and Coatings Technology**. v. 200, n. 16, p. 4967-4975, 2006.
- (20) RAMEZANZADEH, B.; RAEISI, E.; MAHDAVIAN, M. Studying various mixtures of 3-aminopropyltriethoxysilane (APS) and tetraethylorthosilicate (TEOS) silanes on the corrosion resistance of mild steel and adhesion properties of epoxy coating. **International Journal of Adhesion and Adhesives**. v. 63, p. 166-176, 2015.
- (21) ANSARI, F.; NADERI, R.; DEHGHANIAN, C. Study on the protective function of cloisite incorporated silane sol–gel coatings cured at different conditions. **Applied Clay Science**, v. 114, p. 93-102, 2015.
- (22) KIM, H.; HWANG, T. Corrosion protection enhancement effect by mixed silica nanoparticles of different sizes incorporated in a sol–gel silica film. **Journal of sol-gel science and technology**. v. 63, n. 3, p. 563-568, 2012.

- 
- (23) BARCIA, O. E.; D'ELIA, E.; FRATEUR, I.; MATTOS, O. R., PÉBÈRE, N.; TRIBOLLET, B. Application of the impedance model of de Levie for the characterization of porous electrodes. **Electrochimica acta**, v. 47, n. 13, p. 2109-2116, 2002.
- (24) ABD EL-MAKSOUUD, S. A.; HASSAN, H. H. Electrochemical studies on the effect of (2E)-3-amino-2-phenylazo-but-2-enitrile and its derivative on the behaviour of copper in nitric acid. **Materials and Corrosion**, v. 58, n. 5, p. 369-375, 2007.
- (25) AKSUT, A. A.; ONAL, A. N. The effect of some organic compounds on the corrosion of pure Fe, pure Cr and Fe-Cr alloys in acidic solutions. **Corrosion Science**. V. 39, n. 4, p. 761-774, 1997.
- (26) OWCZAREK, E.; ADAMCZYK, L. Electrochemical and anticorrosion properties of bilayer polyrhodanine/isobutyltriethoxysilane coatings. **Journal of Applied Electrochemistry**. v. 46, n. 6, p. 635-643, 2016.
- (27) BALAN, P.; SHELTON, M. J.; CHING, D. O. L.; HAN, G. C.; PALNIANDY, L. K. Modified silane films for corrosion protection of mild steel. **Procedia Materials Science**. v. 6. p. 244-248, 2014.
- (28) SUGAMA, T. Cerium acetate-modified aminopropylsilane triol: a precursor of corrosion-preventing coating for aluminum-finned condensers. **Journal of Coatings Technology and Research**. v. 2, n. 8, p. 649-659, 2005.
- (29) PHANASGAONKAR, A.; RAJA, V. S. Influence of curing temperature, silica nanoparticles-and cerium on surface morphology and corrosion behaviour of hybrid silane coatings on mild steel. **Surface and Coatings Technology**. v. 203, n. 16, p. 2260-2271, 2009.

\* \* \*