



Aprimoramento dos promotores de adesão a base de silano usando inibidores de corrosão inorgânicos

Cruz, G.S.⁽¹⁾; Carvalho, L.J.⁽²⁾; Senna, L.F.^(1*)

(1) Universidade do Estado do Rio de Janeiro, Laboratório de Eletroquímica e Corrosão (LEC), Instituto de Química. gabrieldasilvacruzbr@gmail.com; lsenna@uerj.br

(2) Universidade Federal do Rio de Janeiro, Laboratório de Corrosão Prof. Vicente Gentil, Escola de Química. ladimir@eq.ufrj.br

* Autor correspondente.

RESUMO

Os impactos econômicos e materiais da corrosão impulsionam a procura de soluções inovadoras. Filmes à base de silano têm sido usados como uma alternativa ambientalmente correta aos revestimentos de conversão de fosfato de zinco para aumentar a adesão e o efeito anticorrosivo do sistema de revestimento orgânico/promotor de adesão/substrato. Recentemente, a associação de silanos com inibidores de corrosão tem sido estudada, a fim de desenvolver soluções mais eficazes para esse propósito. O presente trabalho avaliou o potencial de filmes à base de ortossilicato de tetraetila (TEOS) contendo inibidores de corrosão inorgânicos (sais de Ce^{3+}) na prevenção de corrosão do aço carbono em NaCl 0,5 mol/L. Verificou-se que a presença de 200 ppm de Ce^{3+} no sol de TEOS elevou em 70 % a capacidade anticorrosiva do sistema. O uso de filmes finos de TEOS + Ce (III) surge, portanto, como uma abordagem inovadora, demonstrando grande potencial para a aplicação desejada.

Palavras-chave: TEOS, proteção contra corrosão, promotores de adesão, inibidores

1. INTRODUÇÃO

A corrosão representa um desafio significativo em várias indústrias, resultando em prejuízos econômicos e comprometendo a durabilidade e a integridade estrutural de materiais e componentes. A busca constante por métodos mais eficazes, sustentáveis e menos prejudiciais ao meio ambiente, com o intuito de prevenir e combater a corrosão, tem impulsionado a pesquisa em materiais e técnicas inovadoras. Uma das formas de diminuir a corrosão é a aplicação de revestimentos

(orgânicos, cerâmicos entre outros), sobre uma superfície metálica previamente tratada. Esses tratamentos prévios podem, muitas vezes, ser utilizados para proteger os metais da ação de um ambiente agressivo durante um período temporário, ou podem servir para melhorar a adesão entre o metal e o recobrimento final (1-5). Nesse último caso, são denominados promotores de adesão.

Tradicionalmente, os processos de cromatização e fosfatização foram utilizados pelas indústrias para atingir esses objetivos (6,7). Contudo, devido à toxicidade apresentada por tais processos, novas alternativas ambientalmente amigáveis têm sido estudadas para essa finalidade (2,8,9). Nesse contexto, os filmes à base de silanos têm emergido como promotores de adesão alternativos e menos agressivos para revestimentos orgânicos (1,9). 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 à penetração de espécies agressivas ao substrato metálico (7,9).

Dessa forma, várias alternativas têm sido sugeridas na literatura para melhorar o desempenho de proteção da camada de silano, entre as quais está a aplicação de filmes de silanos associados a inibidores de corrosão orgânicos (9,10) ou inorgânicos (11,12). Nesse contexto, o presente estudo visa investigar a viabilidade e o desempenho dos filmes promotores de adesão de filmes à base de ortossilicato de tetraetila (TEOS) preparados a partir de sois contendo aditivos inibidores inorgânicos de sais de Ce^{3+} no combate à corrosão de aço carbono em meio salino. Espera-se que os resultados deste estudo contribuam para o avanço do conhecimento na área de proteção contra corrosão, fornecendo informações valiosas sobre o potencial dos filmes finos de TEOS produzidos a partir destes sóis como uma solução inovadora e sustentável para aumentar a adesão de revestimentos orgânicos e preservar a integridade dos materiais em ambientes corrosivos.

2. MATERIAIS E MÉTODOS

2.1 Preparação dos Sóis

A produção dos sois foi realizada utilizando água como solvente principal, e etanol como cossolvente para favorecer a hidrólise, sendo esta necessária para a formação do sol. Estudos anteriores concordam que a concentração deste silano, sendo a mais alta possível, resulta em filmes mais protetores. Porém, concentrações excessivas do mesmo não hidrolisam de maneira adequada, podendo causar a

condensação prematura do sol. Estudos apontam que a maior contração possível antes que o TEOS se condense está entre 3% e 5% v/v (11).

Assim, as suspensões de TEOS usadas nesse trabalho foram preparadas ao se misturar as proporções de 5:5:90, em volume de etanol absoluto, TEOS e água deionizada respectivamente. Posteriormente, nitrato de cério III foi adicionado de forma que as misturas apresentem de 0 a 400 ppm de íons cério (III) dissolvidos, sendo adicionado em seguida o ácido acético glacial para ajuste de pH em 2,5. A mistura foi então levada à agitação vigorosa a 450 rpm por 1 hora e 20 minutos. Para fins de comparação, o sol de TEOS sem o inibidor também foi preparado, seguindo as mesmas condições de pH e agitação. Todos os sóis foram mantidos em repouso por pelo menos 24 horas antes do seu uso, para estabilização.

2.2 Preparação dos substratos metálicos

Os substratos metálicos de aço carbono AISI 1020 em forma de disco, com 4,96 cm² de área da face, foram lixados progressivamente em lixas variando entre 120 a 600 grits para livrar a superfície de óxidos e incrustações e uniformizá-la. Em seguida, foram levados à um banho ultrassônico com acetona por 3 minutos, para limpar e desengordurar a superfície, sendo secos por corrente de ar quente e guardados em um dessecador até a sua utilização.

Imediatamente antes da deposição, os substratos foram mergulhados em uma solução de hidróxido de sódio 25 g/L a 80 °C por 7 minutos para ativação alcalina (4), que tem como objetivo adsorver hidroxilas sobre a superfície do metal, favorecendo a adesão do silanol à superfície do substrato metálico.

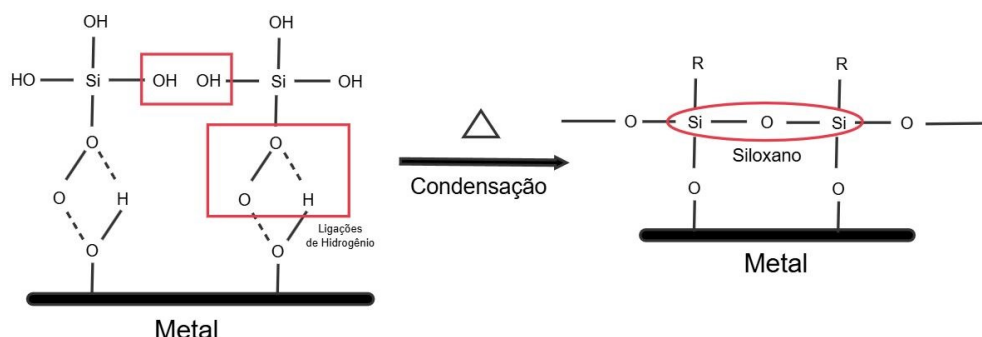
2.3 Produção dos filmes promotores de adesão por sol-gel em *dip-coating*

Os filmes promotores de adesão foram preparados por *dip-coating* em sol-gel (Marconi) a partir de sóis de TEOS, na ausência ou presença de diferentes concentrações de íons cério (III). Para isso, o tempo total de imersão foi de 14 min, em velocidade de imersão de 340 mm/min e de retirada de 140 mm/min. A imersão do aço carbono nos sois de TEOS foi realizada duas vezes, com intuito de produzir revestimentos com duas camadas de silano. O tempo de espera entre cada imersão foi de 10 min para permitir uma boa condensação do TEOS sobre o substrato (13).

A cura foi realizada em estufa DL SE 42L (De Leo) a 140 °C, por 80 minutos. Após o resfriamento a temperatura ambiente, os copos revestidos foram guardados

em dessecadores por 24 horas antes de qualquer teste. O esquema de formação do filme sobre a superfície metálica é apresentado na Figura 1.

Figura 1 – Esquema do mecanismo de formação do siloxano em substrato metálico ativado com NaOH (19)



2.4 Caracterização dos materiais

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

As amostras usadas para análises de FTIR foram preparadas a partir de duas alíquotas de 10 mL retiradas de cada um dos sóis de TEOS e de TEOS dopado separadamente, as quais foram secas na estufa DL SE 42L (De Leo) a temperatura entre 40 e 50 °C, por 30 minutos. Em seguida, a temperatura foi elevada a 140 °C por 80 minutos, para emular o tratamento térmico sobre o filme. O conteúdo foi macerado até a formação de um pó fino, que foi analisado em um FTIR Perking Elmer, usando uma faixa de número de onda entre 400 a 4000 cm^{-1} , umidade de 29% e 29,3 °C.

2.4.2. Análise termogravimétrica (TGA)

As amostras para os ensaios termogravimétricos foram preparadas de modo semelhante ao descrito no item 2.4.1, porém sem a etapa simulando o tratamento térmico. No presente caso, os géis remanescentes foram transferidos para um tubo selado até o momento da sua análise. A faixa analisada foi de 25 à 1000 °C, com rampa de temperatura de 10 °C/min.

2.4.3. Espectroscopia de impedância eletroquímica (EIS) e Polarização potenciodinâmica (PP)

Para as análises de EIS, utilizou-se uma célula eletroquímica de três eletrodos: o eletrodo de trabalho sendo o substrato metálico revestido com os filmes de TEOS dopados ou não com os íons Ce (III), o eletrodo de calomelano saturado como

referência e uma espiral de platina como contra eletrodo, em meio salino (NaCl 0,5 mol/L). Os testes foram realizados utilizando um potenciostato/galvanostato (Metrohm Autolab), após estabilização do sistema em seu potencial de circuito aberto (E_{OCP}), que ocorreu em cerca de 1600 segundos. Assim, uma perturbação de potencial com uma amplitude de 10 mV e utilizando uma faixa de frequência de 10^5 Hz a 10^{-3} Hz. foi imposta ao sistema estabilizado.

Os ensaios de polarização potenciodnâmica foram realizados no mesmo meio eletrolítico, célula e equipamento anteriormente descritos para os ensaios de EIS. Utilizou-se uma velocidade de varredura de 1mV/s e a faixa de potencial variou de -0,5V_{ECS} a +0,5V_{ECS} em torno do E_{OCP} .

3. RESULTADOS E DISCUSSÃO

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

A Figura 1 apresenta os resultados da análise de FTIR realizada com os pós de TEOS e TEOS dopado com Ce (III). As principais bandas de interesse marcadas em ambos os espectros são referentes ao TEOS, notavelmente em 1070cm^{-1} coincidindo com o intervalo de estiramento das ligações de siloxano (14,15,17). Conjugado a essa banda, pode-se observar um ombro próximo à 1200cm^{-1} , sendo a mesma relacionado à ligação em SiO_2 (17). Contudo não foram detectadas as bandas de estiramento simétrico e assimétrico das ligações N-O do nitrato ($1400 - 1600\text{ cm}^{-1}$) na amostra dopada, como esperado. A única diferenciação notável entre as Figuras 2A e 2B está na faixa de 400 à 550 cm^{-1} , como observado na Figura 2C. Contudo, essa diferença não seria suficiente para confirmar a presença do cério no sol. comparação entre os gráficos A e B (C). As demais bandas de interesse estão descritas na Tabela 1.

Figura 2 – FTIR do xerogel de TEOS (A), do xerogel de TEOS dopado com nitrato de cério (B), e comparação entre os gráficos A e B (C)

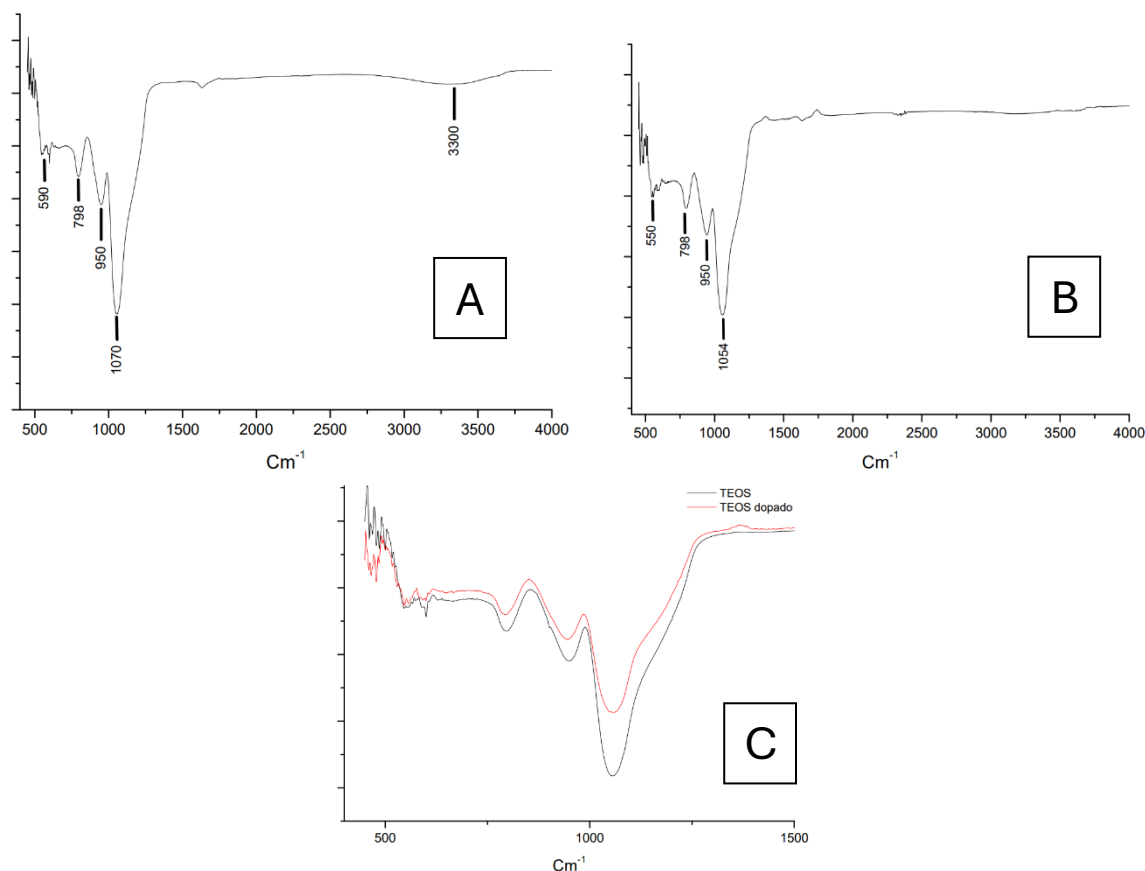


Tabela 1 – Bandas das ligações de interesse da análise de FTIR

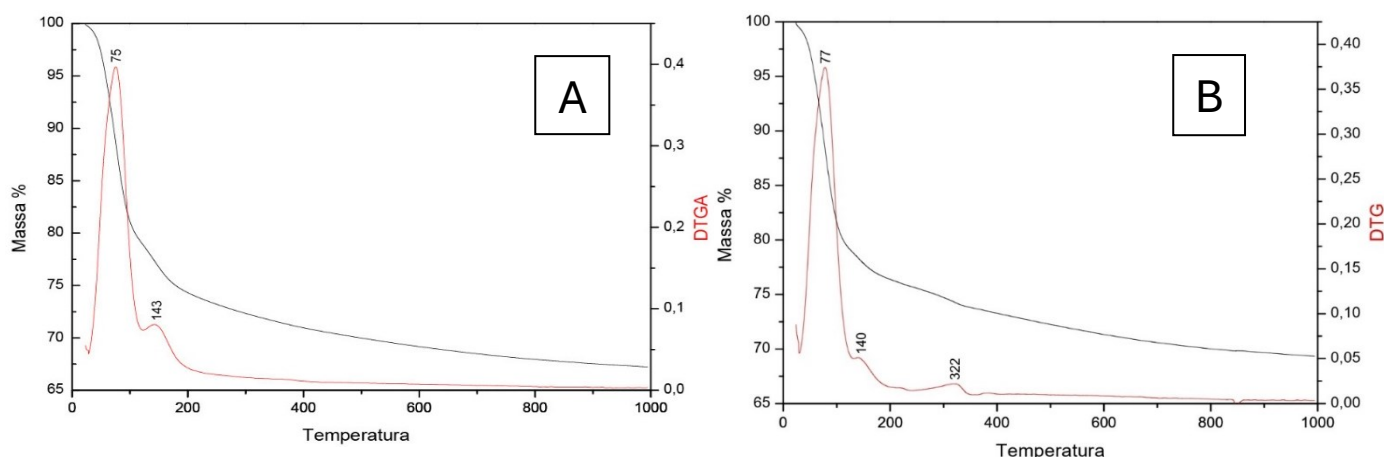
cm^{-1}	Atribuição
3300	Vibração do grupo OH de moléculas de água
1070	Estiramento assimétrico O-Si-O
950	Si-O/Si-OH Livre
798	Estiramento simétrico O-Si-O
650-550	Vibração do O-Si-O

3.2. Análise termogravimétrica (TGA)

A Análise Termogravimétrica (TGA) é uma técnica que acompanha a variação da massa de uma amostra em função da temperatura. Neste trabalho, as análises de TGA foram realizadas para entender as mudanças térmicas e a estabilidade dos filmes, dopados ou não, revelando informações sobre a degradação térmica dos compostos voláteis. Assim, na Figura 3A, onde a análise de TGA do xerogel de TEOS puro é apresentada, pode-se observar o primeiro pico em 75°C como sendo referente ao início da evaporação do solvente, o que ocorre entre 25 a 125°C no caso a mistura

etanol/água (14). A segunda perda de massa, em torno de 140°C pode ser associada ao início da degradação das ligações Si-OH e Si-OR (14, 15).

Figura 3 – Resultados de TGA/DTGA do xerogel de (A) TEOS puro; (B) TEOS contendo íons Ce (III)

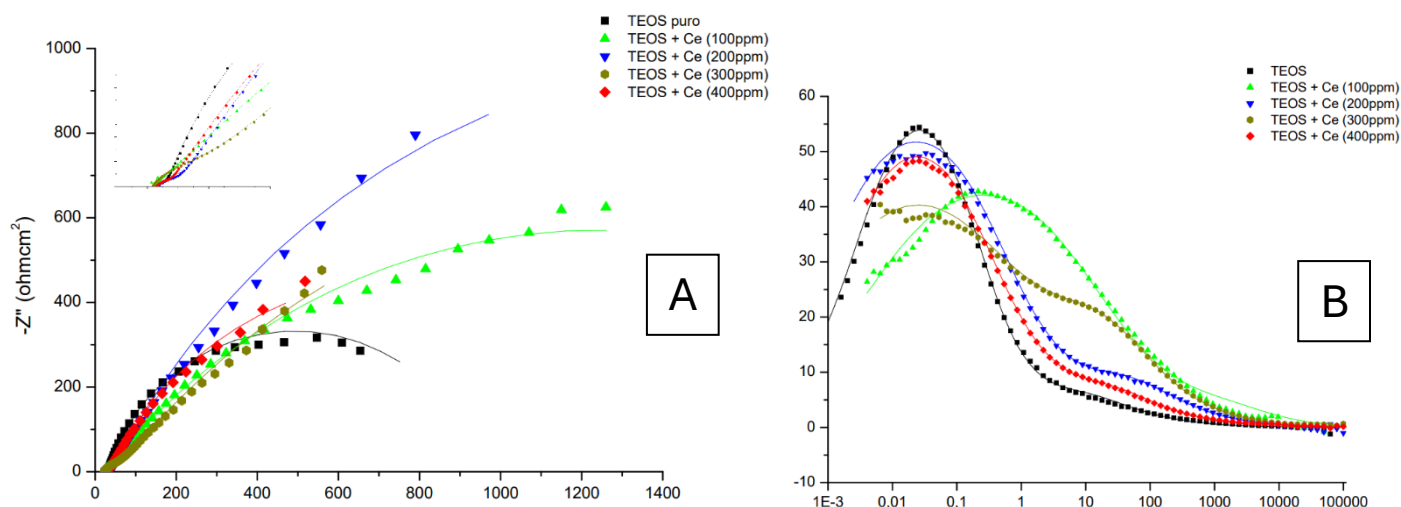


Na Figura 4B tem-se o resultado da análise de TGA para o xerogel de TEOS com adição de cério (III). Picos referentes aos dois processos descritos anteriormente na Figura 3A para o TEOS puro podem ser observados em 77°C e 140°C. Além disso, uma perda de massa em 322°C é verificada, podendo ser associada à decomposição do $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3$ em óxido de cério e óxidos de nitrogênio gasosos (10). Desse modo, a presença do cério no xerogel analisado pode ser confirmada.

3.3 Espectroscopia de impedância eletroquímica (EIS) e Polarização potenciodinâmica (PP)

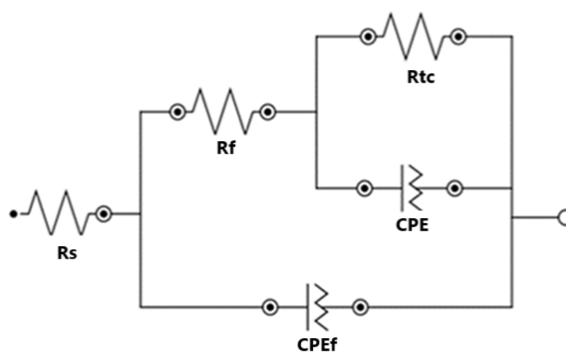
A Figura 4A mostra os diagramas de Nyquist dos filmes de TEOS na ausência e presença das várias concentrações de Ce^{3+} . As curvas de Nyquist são compostas de arcos capacitivos cujo maior raio é indicativo do maior efeito resistivo do material. Os diagramas de Nyquist apresentados podem ser divididos em dois arcos capacitivos, um em altas frequências e outro em baixas frequências. A presença de mais de uma constante de tempo pode ser confirmada nos diagramas de Bode fase (Figura 4B), sendo essa uma característica associada à múltiplas camadas (11). Os resultados da Figura 4 indicam que o filme de TEOS + 200 ppm apresentou a maior resistência à corrosão.

Figura 4 – Diagramas de Nyquist (A) e Bode fase (B) dos filmes de TEOS e TEOS + Ce em solução de 0,5 mol/L



Uma resposta mais quantitativa pode ser obtida pela simulação dos dados de EIS utilizando um circuito equivalente. A Figura 5 mostra o circuito equivalente usado nas simulações, sendo R_s a resistência da solução, R_f a resistência do filme e R_{ct} a resistência de transferência de carga. Valores mais altos deste parâmetro representam melhores resistências à corrosão.

Figura 5 – Circuito equivalente usado nas simulações de EIS



A Tabela 2 foi construída com base nas simulações realizadas com o circuito da Figura 5. As capacitâncias do filme (C_f) e da dupla camada elétrica (C_{dl}) foram calculadas usando a Equação (1). Os resultados confirmam que a adição de cério (III) ao sol de TEOS levou à produção de filmes mais protetores, contribuindo para sistemas promotores de adesão/substrato mais resistentes à corrosão. Nas condições desse estudo, o sistema produzido a partir do sol contendo 200 ppm de íons Ce^{3+} apresentou o maior valor de R_{ct} , caracterizando a melhor condição para a obtenção

de filmes anticorrosivos promotores de adesão de silano dopados com Ce^{3+} entre todos os sistemas testados.

$$C = CPE^{1/N} \times \left(\frac{R_s + R'}{R_s \times R'} \right)^{1-N/N} \quad (1) \quad \text{Onde } R' \text{ corresponde a } R_{ct}, \text{ para o}$$

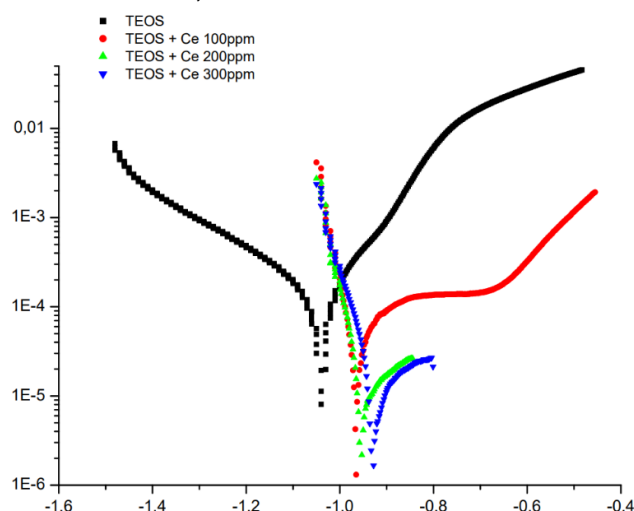
cálculo de C_{dl} , e R_f , para o cálculo de C_f .

Tabela 2– Dados eletroquímicos de impedância

Amostra	Circuito	$R_s (\Omega)$	$R_f (\Omega cm^2)$	$CPf (F/cm^2)$	N	$R_{ct} (\Omega cm^2)$	$C_{dl} (F/cm^2)$	N	χ^2
TEOS	$[R([R(RQ)]Q)]$	5,22	11,01	1,32E-03	0,68	932,48	1,02E-02	0,86	0,037
TEOS + Ce (100ppm)	$[R([R(RQ)]Q)]$	4,96	60,51	6,04E-05	0,75	2405,6	1,70E-05	0,54	0,016
TEOS + Ce (200ppm)	$[R([R(RQ)]Q)]$	5,42	17,16	1,24E-04	0,69	3228,96	1,05E-03	0,69	0,086
TEOS + Ce (300ppm)	$[R([R(RQ)]Q)]$	4,73	51,09	8,15E-05	0,67	2822,24	1,08E-04	0,55	0,019
TEOS + Ce (400ppm)	$[R([R(RQ)]Q)]$	5,24	12,75	4,15E-04	0,7	1463,2	2,21E-03	0,7	0,018

A Figura 6 apresenta os resultados de polarização para os filmes dopados comparados ao filme de TEOS puro. Percebe-se um deslocamento das curvas dos filmes dopados para potenciais mais positivos, indicando sua ação como um revestimento mais protetor que o de TEOS puro. Percebe-se um deslocamento das curvas dos filmes dopados para potenciais mais positivos, indicando sua ação como um revestimento mais protetor que o de TEOS puro.

Figura 6 – Curvas de polarização potenciodinamica do aço revestido com TEOS puro e TEOS + Ce em meio de NaCl ,5 mol/L



A partir destes ensaios foram obtidos os dados de potencial de corrosão (E_{corr}) e densidade de corrente de corrosão (j_{corr}), apresentado na Tabela 3. Observa-se que, j_{corr} do filme dopado com 200 e 300 ppm de cério são bastante próximos, com o filme

de 200 ppm apresentando um valor menor, sendo desta forma mais protetor. Adicionalmente, os dados de η , relacionados ao aprimoramento do recobrimento pela presença do inibidor inorgânico, mostram que o filme dopado com 200 ppm de Ce (III) é 95% mais eficiente que o filme de TEOS puro.

Figura 3 – Dados eletroquímicos da polarização potenciodinâmica

	TEOS	TEOS + Ce 100ppm	TEOS + Ce 200ppm	TEOS + Ce 300ppm
E_{corr} (V)	-1,04E+00	-9,66E-01	-9,55E-01	-9,31E-01
j_{corr} (A/cm²)	2,32E-05	3,91E-06	1,15E-06	1,25E-06
I_{corr} (A)	1,15E-04	1,94E-05	5,73E-06	6,21E-06
η (%)		83,17	95,03	94,61

4. CONCLUSÃO

Revestimentos de TEOS + Ce foram produzidos sobre aço carbono por sol-gel em *dip coating* visando o aprimoramento da ação anticorrosiva do promotor de adesão de TEOS. A incorporação do metal ao xerogel foi confirmada principalmente pelas análises de TGA.

As amostras revestidas com o filme de TEOS + Ce mostraram-se mais protetoras que os filmes de TEOS puro, como verificado pelos ensaios de EIS e PP, sugerindo que estes sistemas são promissores para a aplicação desejada. O revestimento contendo 200 ppm de Ce (III) apresentou o maior valor de R_{ct} ($3229 \Omega\text{cm}^2$) e menor valor de j_{corr} ($1,15 \times 10^{-6} \text{ A/cm}^2$), demonstrando assim o melhor efeito protetor entre todas as amostras estudadas.

5. REFERÊNCIAS

1. WANG, D.; BIERWAGEN, G. P. Sol-gel coatings on metals for corrosion protection. **Progress in Organic Coatings**. v. 64, p. 327-338, 2009.
2. DEYÁ, C. Preparation of γ -Mercaptopropyltrimethoxysilane's Films to Protect Steel Against Corrosion. **Journal of Materials Engineering and Performance**. v. 24, n. 3, p. 1206-1212, 2015.
3. DEFLORIAN, F.; ROSSI, S.; FEDRIZZI, L. Silane pre-treatments on copper and aluminium. **Electrochimica Acta**, v. 51, n. 27, p. 6097-6103, 2006.
4. TIWARI, S. K.; SAHU, R. K.; PRAMANICK, A. K.; SINGH, R. Development of conversion coating on mild steel prior to sol gel nanostructured Al_2O_3 coating for

enhancement of corrosion resistance. **Surface and Coatings Technology**. v. 205, n. 21, p. 4960-4967, 2011.

5. 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.

6. 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.

7. 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.

8. 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.

9. SILVA Jr., João Carlos Santos. Estudo da influência dos organossilanos TEOS e APS, associados ao inibidor orgânico AMT, na resistência à corrosão de aço carbono AISI 1020 em meio salino. 2021. Tese de Doutorado – Universidade do Estado do Rio de Janeiro, Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química.

10. MONTEMOR, M. F., & FERREIRA, M. G. S. (2008). 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**, 63, 330-337.

11. HAMIDON, T. S., & HUSSIN, M. H. (2020). Susceptibility of hybrid sol-gel (TEOS-APTES) doped with caffeine as potent corrosion protective coatings for mild steel in 3.5 wt.% NaCl. **Progress in Organic Coatings**, 140.

12. SAKAI, R. T., DA CRUZ, F.-M. D. L., MELO, H. G. D., BENEDETTI, A. V., SANTILLI, C. V., & SUEGAMA, P. H. (2012). Electrochemical study of TEOS, TEOS/MPTS, MPTS/MMA, and TEOS/MPTS/MMA films on tin-coated steel in 3.5% NaCl solution. **Progress in Organic Coatings**, 74, 288-301.

13. HERNÁNDEZ-BARRIOS, C. A., REMOLINA, É. N., CONTRERAS, G. A., PARADA, N. J., COY, A. E., & VIEJO, F. (2014). Uso potencial de recubrimientos híbridos sol-gel como alternativa para la protección contra la corrosión de aleaciones ligeras. **Revista Latinoamericana de Metalurgia y Materiales**, 34(2), 251-261.

14. RUBIO, F., RUBIO, J. E OTEO, J. L. (1998). A FT-IR Study of the Hydrolysis of Tetraethylorthosilicate (TEOS). **Spectroscopy Letters**, 31(1), 199–219.
15. ZHANG, XIN; WU, YIYONG; HE, SHIYU; YANG, DEZHUANG. Structural characterization of sol–gel composites using TEOS/MEMO as precursors. **Surface & Coatings Technology** 201 (2007) 6051–6058.
16. STRYDOM, CHRISTIEN & VUUREN, C.. (1987). The thermal decomposition of cerium(III) nitrate. **Journal of Thermal Analysis and Calorimetry** -. 32. 157-160. 10.1007.
17. CRIADO, M.; SOBRADOS, I.; SANZ, J.; Polymerization of hybrid organic-inorganic materials from several silicon compounds followed by TGA/DTA, FTIR and NMR techniques. **Progress of organic coatings** 77 880-891.
18. 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.
19. ZHU, D.; VAN OOIJ, W. J. Corrosion protection of AA 2024-T3 by bis-[3-(triethoxysilyl) propyl] tetrasulfide in sodium chloride solution. Part 2: mechanism for corrosion protection. **Corrosion Science**. v. 45 (10). p. 2177-2197, 2003.

ABSTRACT

The economic and material impacts of corrosion drive the search for innovative solutions. Silane-based films have been used as an environmentally friendly alternative to zinc phosphate conversion coatings to increase the adhesion and anticorrosive effect of the organic coating/adhesion promoter/substrate system. Recently, the association of silanes with corrosion inhibitors has been studied to develop more effective solutions for this purpose. The present work evaluated the potential of tetraethyl orthosilicate (TEOS)-based films containing inorganic corrosion inhibitors (Ce^{3+} salts) in preventing corrosion of carbon steel in 0.5 mol/L NaCl. It was found that the presence of 200 ppm Ce^{3+} in the TEOS sol increased the anticorrosive capacity of the system by 70%. Therefore, the use of TEOS + Ce(III) thin films emerges as an innovative approach, demonstrating great potential for the desired application.

Keywords: TEOS, corrosion protection, adhesion promoters, inhibitors