

---

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).

## **Avaliação de um silanol como inibidor de corrosão para o aço *galvannealed* através das técnicas eletroquímicas de EIE e SVET**

Sergio Henrique Cavallaro<sup>a</sup>, Fernando Cotting<sup>b</sup>, Neusa Alonso Falleiros<sup>c</sup>, Idalina Vieira Aoki<sup>d</sup>

---

### **Abstract**

The *galvannealed* steel obtained by the deposition of a thin layer of zinc by hot dip and subsequent heat treatment generating a Zn-Fe alloy is the most used process in the surface protection of exposed carbon steel in corrosive environments. When exposed in acidic media, the corrosion process for *galvannealed* steel can be accentuated and, in this way, the development of silanol corrosion inhibitors, which besides acting as adhesion promoters can also act as corrosion inhibitors, being studied. In this study, the use of the silanol obtained from acid hydrolysis (pH = 4.0) of sulfosilane NXT (3-Octanoylthio-1-propyltriethoxysilane) as corrosion inhibitor for *galvannealed* steel in acidic media (pH = 5.0) in 0.1 mol/L NaCl. With electrochemical impedance spectroscopy (EIS) technique and the vibration electrode scanning technique (SVET) it was possible to verify that the studied silanol acts as a corrosion inhibitor for *galvannealed* steel. In this work it was possible to verify that the corrosion inhibitor in question mainly acts on the inhibition of the zinc rich regions, since the isolated study of the constituent metals of the *galvannealed* steel showed better results for the zinc than for the iron.

**Keywords:** corrosion, *galvannealed*, inhibitor, SVET, silanol, electrochemical

---

### **Resumo**

O aço *galvannealed* obtido através da deposição de uma fina camada de zinco por imersão a quente e posterior tratamento térmico gerando uma liga de Zn-Fe é o processo mais utilizado na proteção superficial do aço carbono exposto em ambientes corrosivos. Quando exposto em meios ácidos, o processo de corrosão para o aço *galvannealed* pode ser acentuado e dessa maneira, o desenvolvimento de inibidores de corrosão à base de silanóis, que além de atuarem como promotores de aderência podem atuar também como inibidores de corrosão vem sendo estudados. Neste estudo, caracterizou-se o uso do silanol obtido a partir da hidrólise em meio ácido (pH = 4,0) do sulfossilano NXT (3-Octanoiltio-1-propiltrietoxissilano) como inibidor de corrosão para o aço *galvannealed* em meio ácido (pH = 5,0) de NaCl 0,1 mol/L. Por meio da técnica eletroquímica de espectroscopia de impedância eletroquímica (EIE) e da técnica de

---

<sup>a</sup> Mestrando, Engenheiro Químico – Escola Politécnica da USP

<sup>b</sup> Doutor, Químico – Escola Politécnica da USP

<sup>c</sup> Professora Doutora, Engenheira Metalurgista – Escola Politécnica da USP

<sup>d</sup> Professora Doutora, Química – Escola Politécnica da USP

---

varredura por eletrodo vibratório (SVET) foi possível verificar que o silanol estudado atua como inibidor de corrosão para o aço *galvannealed*. Através deste trabalho foi possível verificar que o inibidor de corrosão em questão atua principalmente na inibição das regiões ricas em zinco, já que o estudo isolado dos metais constituintes do aço *galvannealed* mostrou melhores resultados para o zinco do que para o ferro.

**Palavras-chave:** corrosão, inibidor, *galvannealed*, SVET, eletroquímica, silanol.

## **Introdução**

---

A corrosão causa enorme prejuízo econômico e social no mundo, podendo causar nas áreas industriais graves acidentes ambientais e até mesmo fatais por causar falhas no material, trincas em partes críticas de equipamentos (FRAUCHES-SANTOS et al., 2014; GENTIL, 2011). Investir no combate à corrosão é um dos pontos cruciais e prioritários dentro das políticas de gestão industrial e empresarial no mundo, buscando aumentar a durabilidade e confiabilidade de equipamentos (GARCIA; SANTOS, 2013). O uso de chapas de aço revestidas com zinco ou ligas de zinco devido a disponibilidade e baixo custo do zinco (COOK, 1998) e cromatização como pré-tratamento de superfície são exemplos de revestimentos que buscam melhorar a resistência à corrosão. Vale ressaltar para o uso da cromatização o aspecto ambiental devido à grande toxicidade do cromo ao meio ambiente e com a exigência cada vez maior dos acordos e tratados internacionais de se proteger o meio ambiente, novos estudos buscam a produção de inibidores não tóxicos ao meio ambiente (MAINIER, 2004; PARANHOS; LINS; MACEDO, 2010). Neste sentido, o estudo do uso de silanos como inibidores de corrosão para alguns metais e suas ligas, nos últimos anos, vem sendo feito por poucos pesquisadores (COTTING, 2012).

Estes inibidores de corrosão são substâncias químicas com propriedades relevantes de adsorção sobre o substrato metálico e capazes de agir na cinética das reações eletroquímicas na interface metal/meio, de modo que podem reduzir a intensidade do processo de corrosão minimizando as reações de redução das espécies oxidantes presentes no meio agressivo ou eletrólito. Quanto maior o número de grupos hidrolisáveis e tipo de grupo funcional presente no silanol, melhor é o seu desempenho em relação à adsorção na superfície do aço *galvannealed* e melhor a eficiência de inibição de corrosão no meio agressivo em que está exposto (MONTEMOR et al., 2004, SASTRI; PACKWOOD, 1981).

Esses tipos de silanos são moléculas com um grupo terminal Si-O em uma extremidade e que por hidrólise produz Si-OH que se liga aos grupos hidroxilas presentes na superfície do metal que foi previamente ativa através de um detergente alcalino utilizado também para limpeza da superfície formando as ligações Si-O-Me que são estáveis e garantem a permanência do filme adsorvido na superfície do metal (SUBRAMANIAN; VAN OOIJ, 1999) e um ou mais grupos funcionais na outra. Esse trabalho tem o objetivo de avaliar o comportamento de um sulfossilano como inibidor de corrosão por meio da técnica eletroquímica de espectroscopia de impedância eletroquímica e caracterizar o material protegido por análise morfológica e topográfica de superfície, com o objetivo de se desenvolver inibidores de corrosão não tóxicos ao meio ambiente, fácil aplicação, adesão a superfície e, que ao mesmo tempo, proporcionem boa proteção contra a corrosão. Para este estudo, o uso de inibidor se dará por adição em diferentes concentrações ao meio agressivo de NaCl 0,1 mol/ L acidificado até pH = 5,0.

---

## Metodologia

---

Os corpos de prova utilizados neste estudo foram pequenas chapas de aço *galvannealed*, zinco metálico puro e aço carbono 1020 cortados nas dimensões de (2,6 cm x 3,5cm x 0,075 cm). Foi utilizado como inibidor de corrosão o sulfossilano 3-Octanoiltio-1-propiltrióxido de silano da Momentive Performance Materials hidrolisado em água/etanol (50/50 m/m) em pH = 4,0. Na limpeza do substrato foi utilizado o desengraxante alcalino MAX FERZNL 70 e o eletrólito utilizado nas medidas eletroquímicas foi uma solução de cloreto de sódio (NaCl) 0,1 mol/L com o pH ajustado em 5 com ácido nítrico (HNO<sub>3</sub>).

A limpeza das amostras metálicas foi feita com acetona em banho ultrassônico por 20 minutos e posterior enxágue em água deionizada. Em seguida, os corpos de prova foram imersos no desengraxante alcalino para a remoção de sujidades. Vários enxágues com água deionizada foram realizados para remoção do desengraxante e os corpos de prova foram secos com jato de ar quente e armazenados em um dessecador.

Foi preparada uma solução contendo 3 % em massa do sulfossilano em solução água/etanol (50/50 m/m) com pH = 4,0 para hidrólise do silano, sob agitação por 24 horas, e obtenção do silanol. A partir desta solução, foram preparadas 5 soluções teste, sendo uma na ausência do inibidor e outras quatro com concentrações do silanol variando entre 400 e 1000 mg/L em solução ácida (pH = 5,0) de NaCl 0,1 mol/L para cada metal em estudo.

As medidas eletroquímicas foram feitas em um potenciostato/galvanostato da marca Gamry Instruments modelo Reference 600. Foi utilizada uma célula eletroquímica clássica de 3 eletrodos para corpos de prova planos. Esta célula é composta por três eletrodos, sendo um o eletrodo de referência Ag|AgCl|KCl saturado, o eletrodo de trabalho é a placa de aço *galvannealed* ou zinco metálico ou aço carbono e como eletrodo auxiliar foi usada uma rede de platina. Foi monitorado o potencial de circuito aberto até sua estabilização e após, realizadas as medidas de espectroscopia de impedância eletroquímica (EIE) em uma faixa de frequência de 50 kHz a 10 mHz com uma amplitude de perturbação do potencial de 10 mV rms em relação ao potencial de circuito aberto e dez medidas por década logarítmica de frequência. Nos cálculos da eficiência dos inibidores de corrosão, utilizamos a fórmula abaixo:

$$E_f = \frac{R_0 - R_i}{R_0} \times 100 \quad (1)$$

E<sub>f</sub> - eficiência do inibidor;

R<sub>i</sub> - a taxa de corrosão do metal com inibidor;

R<sub>0</sub> - a taxa de corrosão do metal sem inibidor;

As amostras foram caracterizadas por MEV no Laboratório de Eletroquímica e Corrosão do Departamento de Engenharia Química da POLI - USP com o equipamento Tescan Vega3 com canhão de elétrons de cátodo de tungstênio em 15 kV após a imersão em NaCl 0,1 mol/L na ausência de inibidor e na presença de 1000 mg/L do inibidor em pH = 5,0 para cada amostra dos metais em estudo.

As amostras de aço carbono 1020 utilizadas no ensaio metalográfico foram embutidas a quente, utilizando-se resina fenólica em pó e uma embutidora metalográfica EM30D. Depois de embutidas, as amostras foram lixadas manualmente em uma lixadeira metalográfica manual com lixas de carbetto de silício nas granulações de 320, 400, 600, 800, 1200, 2500 e 4000 grãos/cm<sup>2</sup>. Feito o lixamento e a análise da superfície em um microscópio óptico para verificação da qualidade do lixamento, as amostras foram polidas em uma politriz manual com panos de polimento de 6 µm, 3 µm e 1 µm com a adição de pasta de diamante nas granulometrias de 6 µm, 3 µm e 1 µm, respectivamente. O ataque químico foi realizado com solução de Nital 2% por 30 segundos.

Depois de realizado o ataque com o Nital 2 %, foram obtidas imagens por MEV para a análise das características da microestrutura ou constituição dos elementos do aço carbono 1020 loco após o polimento e depois de 3 horas de imersão da amostra em NaCl 0,1 mol/L em pH =5,0 contendo 1000 mg/L do inibidor para estudo do local de adsorção preferencial deste.

Os ensaios de SVET foram realizados em um equipamento da marca Applicable Eletronics, controlado pelo software ASET- Sciencewares, o tratamento de dados foi realizado no software QuikGrid versão 5.4 e foi utilizado como eletrodo vibratório um microeletrodo de platina/irídio da marca MicroProbes contendo um depósito de platina em sua ponta de aproximadamente 10 µm. Nestes ensaios também foram utilizados dois eletrodos auxiliares de platina. Os ensaios de SVET foram conduzidos sobre corpos de prova de aço *galvannealed* e zinco após 3 horas de imersão no eletrólito de NaCl 0,01 mol/L em pH = 5,0 na ausência do inibidor e na concentração de 1000 mg/L do inibidor para cada amostra. Nestes ensaios de SVET a distância entre o substrato e o eletrodo vibratório foi de 100 µm e a distância entre os pontos adquiridos foi de 100 µm.

## Resultados e discussão

No diagrama de Nyquist (Fig A) para o aço *galvannealed*, é possível observar que conforme se utilizam concentrações crescentes do inibidor tem-se um aumento dos diâmetros dos arcos capacitivos em relação aos arcos obtidos para o metal na ausência do inibidor. O diâmetro do arco capacitivo para 1000 mg/L do inibidor foi o maior e, portanto, melhor resultado alcançado.

Nos diagramas de Bode -  $\theta \times \log f$  (Fig B) para o aço *galvannealed* pode-se ver duas constantes de tempo, uma em altas frequências devido à presença do inibidor adsorvido na superfície metálica e outra em baixas frequências que representa a troca de cargas na interfase aço *galvannealed* e eletrólito. Observando os diagramas de Bode -  $\theta \times \log f$ , na presença de 1000 mg/L de inibidor se observa o maior ângulo de fase em alta frequência com o valor próximo de 60°. No diagrama de Bode  $\log IZI \times \log f$  (Fig C) observam-se na região de baixas frequências módulos de impedância maiores para maiores concentrações do inibidor, confirmando o efeito protetor da molécula para o aço *galvannealed* na concentração de 1000 mg/L.

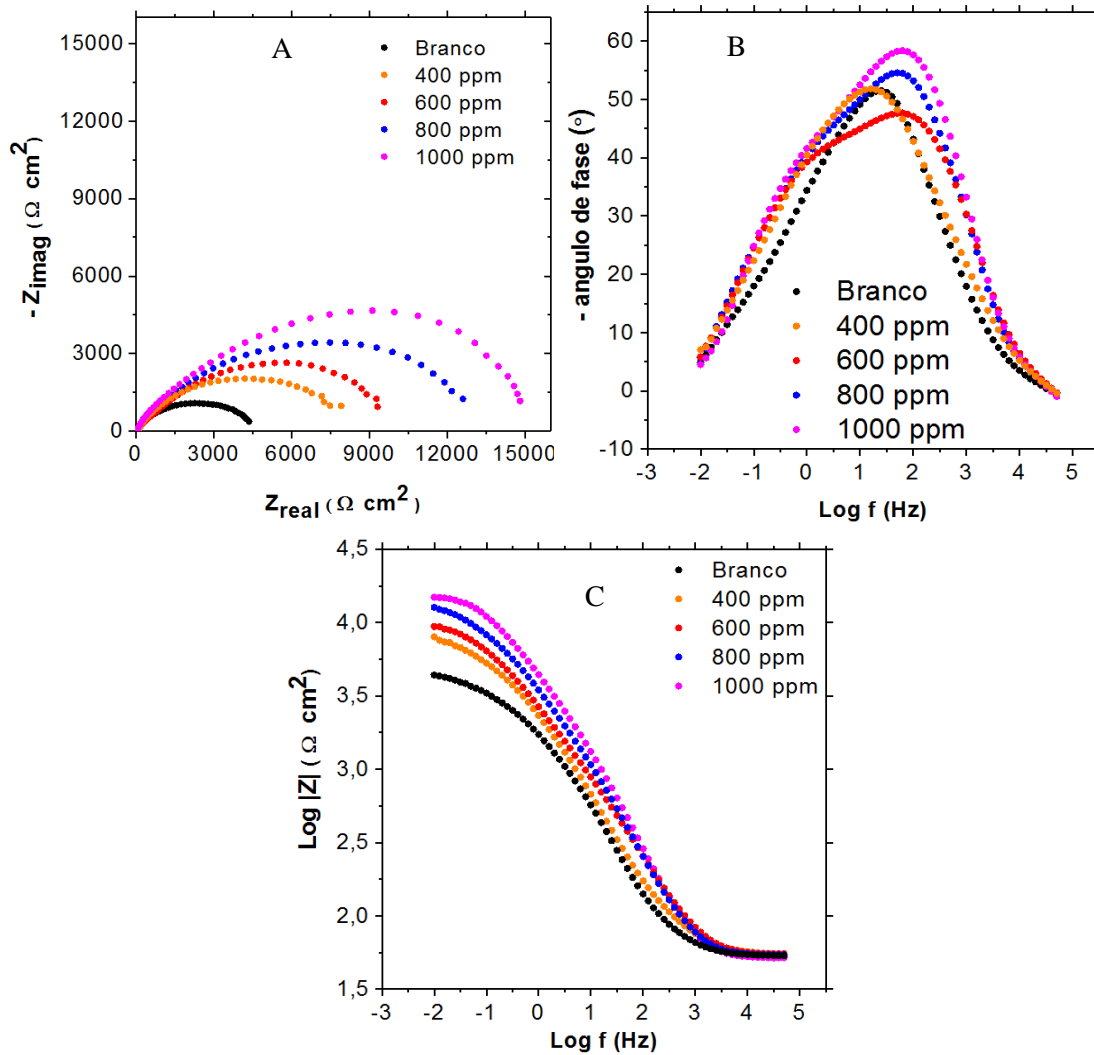


Figura 01 - Diagramas de EIE para o  aço galvannealed  – (A) Nyquist, (B) Bode -  $\theta \times \log f$  e (C) Bode –  $\log |Z| \times \log f$  em meio de NaCl 0,1 mol/L na presença e na ausência de diferentes concentrações de inibidor em pH = 5,0

Em função do aço *galvannealed* ter fases ricas em zinco e outras ricas em ferro, foram feitas medidas de EIE para o zinco puro e aço carbono, em presença do inibidor sulfossilanol.

A

Figura 1 A mostra o diagrama de Nyquist para o zinco onde se vê que os diâmetros dos arcos capacitivos para as diferentes concentrações do inibidor são maiores que o diâmetro do arco capacitivo na ausência do inibidor. Podemos observar que o melhor resultado encontrado com um maior diâmetro do arco capacitivo foi para a concentração de 1000 mg/L do inibidor.

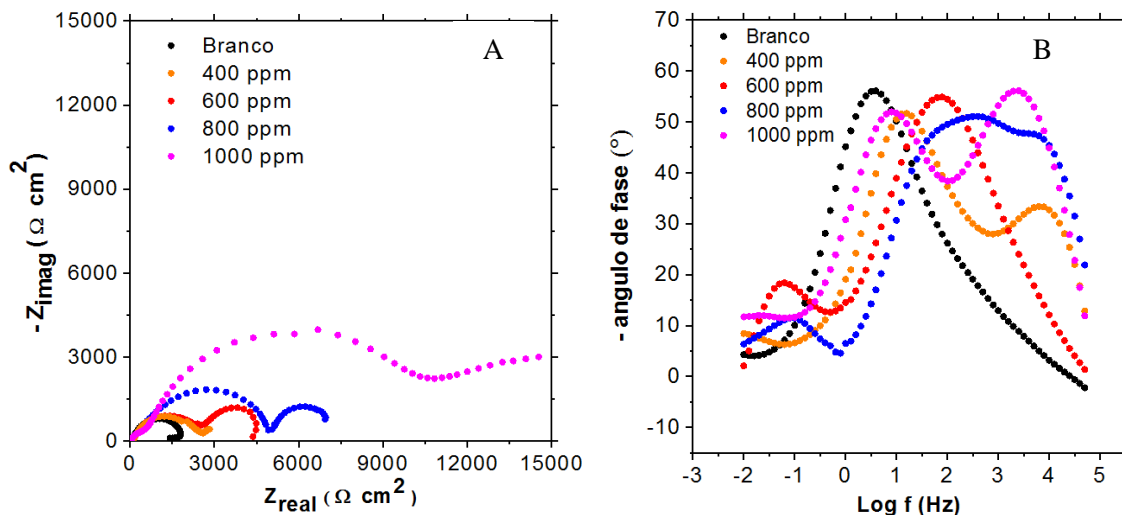
No diagrama de Bode para o zinco  $\theta \times \log f$  (

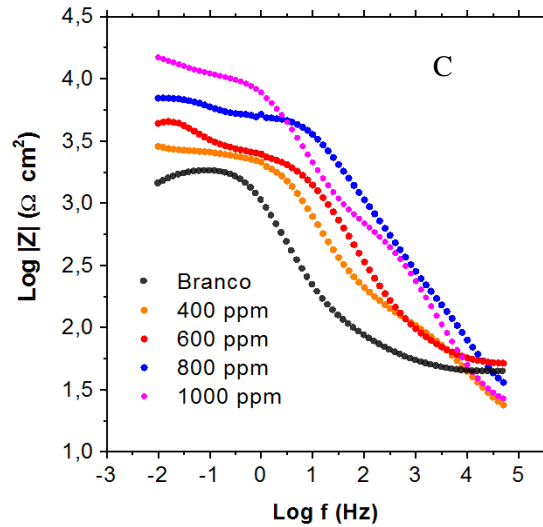
Figura 1 B) pode-se observar três constantes de tempo bem definidas, uma constante em altas frequências devido à presença do inibidor adsorvido na superfície metálica, uma constante em média frequência devido à formação dos produtos da oxidação sobre a superfície do zinco, caracterizado pela coloração (

) branca nos corpos de prova e outra, em baixas frequências, indicando a troca de cargas na interface zinco e eletrólito, com ângulo de fase de  $60^\circ$ , o que caracteriza um bom efeito de barreira do filme adsorvido do inibidor sobre o zinco.

No diagrama de Bode  $\log |Z| \times \log f$  (

Figura 1 C) observa-se, na região de baixas frequências, módulos de impedância maiores para maiores concentrações do inibidor, confirmando o efeito protetor da molécula do inibidor para o zinco, tendo-se obtido o melhor resultado para a concentração de 1000 mg/L. Os resultados alcançados para o zinco metálico foram melhores que para o aço *galvannealed* devido à presença de ferro nas fases expostas do *galvannealed* em sua superfície. A superfície do aço *galvannealed* apresenta a fase eta, que contem menos de 0,03 % m/m de ferro, e nas fases expostas mais baixas a fase zeta que contem de 5 % m/m a 6 % m/m de ferro, o que faz com que a eficiência caia em comparação ao zinco e o resultado não seja como no zinco puro, devido a variação da concentração de ferro na superfície de cada amostra do aço *galvannealed*.





**Figura 1 - Diagramas de EIE para o zinco – (A) Nyquist, (B) Bode -  $\theta \times \log f$  e (C) Bode –  $\log |Z| \times \log f$  em meio de NaCl 0,1 mol/L na presença e na ausência de diferentes concentrações de inibidor em pH = 5,0**

No caso do aço carbono, no diagrama de Nyquist (Figura 2 A), vemos a componente indutiva que está relacionada a processos de adsorção e dessorção de cloreto. Os diâmetros dos arcos capacitivos estão maiores para 400 mg/L, 600, 800 mg/L e 1000 mg/L de inibidor em comparação com o diâmetro do arco capacitivo do metal na ausência do inibidor. Sendo assim, podemos afirmar que houve alterações significativas na impedância com a aumento das concentrações do inibidor devido à ação inibidora deste no substrato. No entanto, a comparação dos resultados para aço com aqueles para zinco, revela uma adsorção menos efetiva do inibidor sobre a superfície metálica do aço carbono.

No diagrama de Bode para o aço carbono  $\theta \times \log f$  (Figura 2 B), observa-se a presença de duas constantes de tempo, uma em altas frequências devido à presença do inibidor adsorvido na superfície metálica e outra em baixas frequências que representa a troca de cargas na interfase aço carbono e o eletrólito. Os valores do módulo de impedância para o aço carbono (Figura 2 C) nas regiões de baixas frequências estão superiores ao módulo de impedância para o metal na ausência do inibidor, apresentando o maior valor na concentração de inibidor de 600 mg/L. O valor do módulo de impedância para o aço carbono é menor que os valores apresentados para o aço *galvannealed* e zinco metálico. Com o mesmo propósito de saber o comportamento do inibidor para aço carbono e melhor entender o desempenho do mesmo para o aço *galvannealed* que é formado por fases ricas em zinco e ricas em ferro, medidas de impedância foram realizadas para o aço carbono. Os resultados mostraram que o inibidor é efetivo para a fases ricas em zinco e menos efetivo em contato com as fases ricas em ferro.

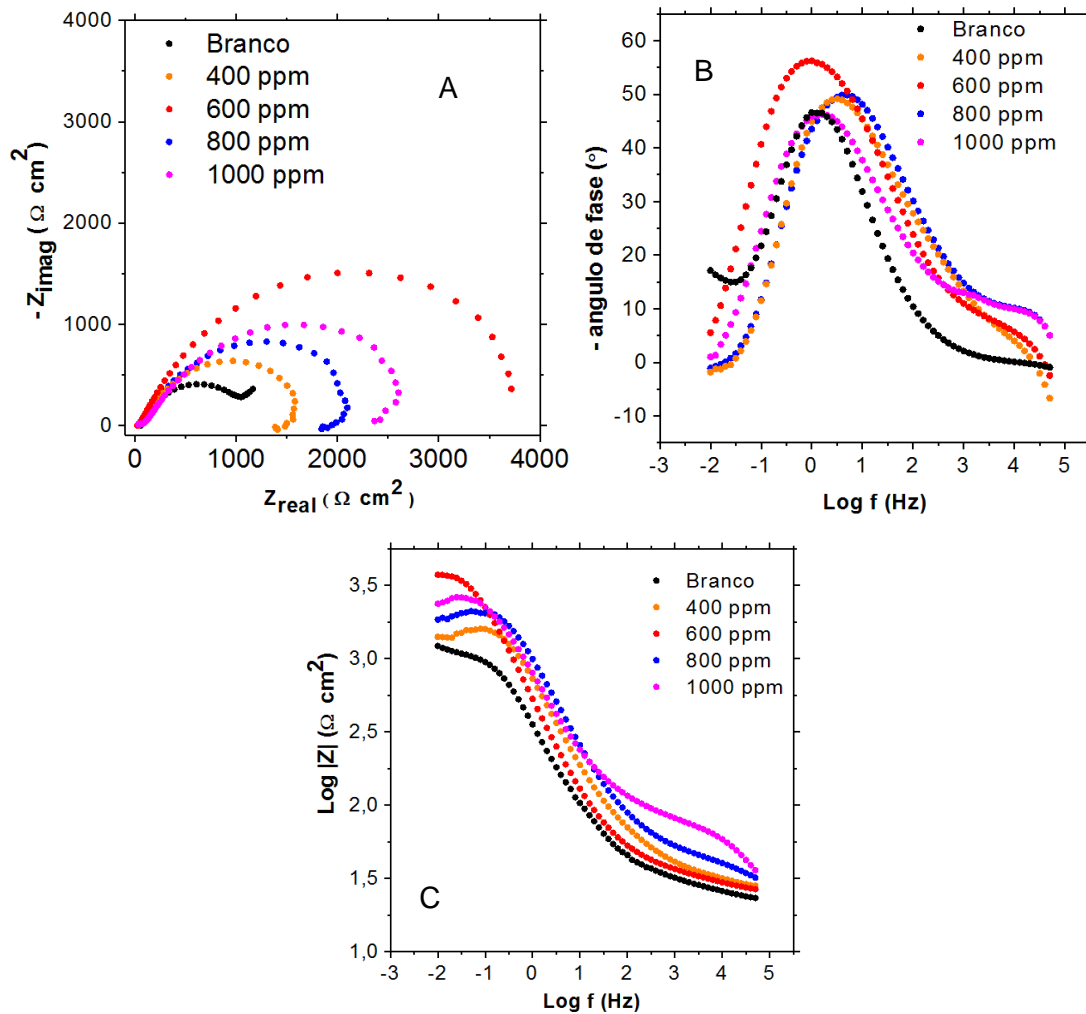


Figura 2 - Diagramas de EIE para o aço carbono – (A) Nyquist, (B) Bode -  $\theta \times \log f$  e (C) Bode -  $|Z| \times \log f$  em meio de NaCl 0,1 mol/L na presença e na ausência de diferentes concentrações de inibidor em pH = 5,0

As Tabela ,Tabela e Tabela 1 mostram os valores de módulo de impedância determinados em uma frequência fixa de 30 mHz para as diferentes concentrações de inibidor. Na *Tabela* para o aço *galvannealed* verifica-se que para a concentração de 1000 mg/L de inibidor presente no meio ácido de NaCl 0,1 mol/L, o módulo de impedância a 30 mHz foi o maior obtido, com 71,7 % de eficiência de inibição, o melhor desempenho encontrado. Na Tabela vemos que os módulos de impedância, grau de cobertura e eficiência aumentam conforme o aumento das concentrações de inibidor até 1000 mg/L, obtendo 86,4% de eficiência, o melhor resultado encontrado para o zinco imerso por 3 horas em meio de NaCl 0,1 mol/L. Na Tabela 1, encontram-se os valores de módulo de impedância para o aço carbono, com o maior resultado sendo de 68,1% para 600 mg/L do inibidor.

Conclui-se com estes resultados, que o inibidor tem uma boa eficiência de inibição de corrosão para o zinco e aço *galvannealed* e não tem ação inibidora tão eficiente para o ferro, maior constituinte do aço carbono, o que faz com que os resultados alcançados para o zinco sejam melhores que no aço *galvannealed* devido à presença de ferro nas fases expostas contendo esse elemento, na sua superfície. A superfície do aço *galvannealed* apresenta a fase eta, que contém menos de 0,03 % m/m de ferro, e nas partes expostas mais baixas a fase zeta



que contem de 5 % m/m a 6 % m/m de ferro (Figura 3) o que faz com que a eficiência caia em comparação ao zinco devido à variação da concentração de ferro na superfície de cada amostra do aço *galvannealed*.

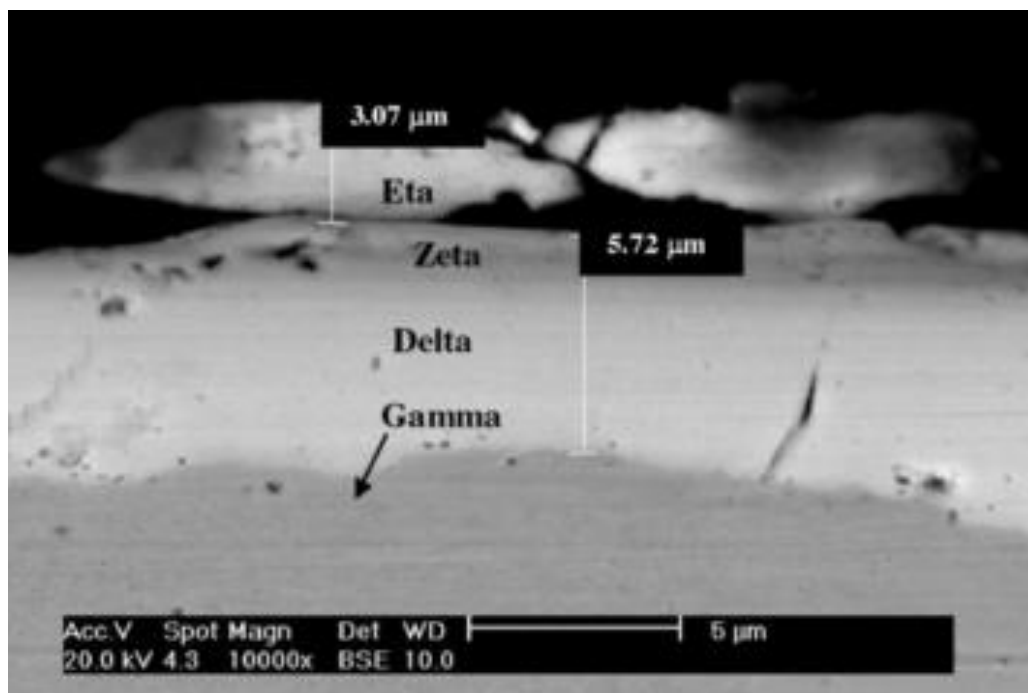


Figura 3 - Microestrutura da camada de revestimento do aço galvannealed por imersão a quente, com indicação das fases intermetálicas Fonte: Capelossi (2013)

Tabela 1 - Valores de  $|Z|$  a 30 mHz, grau de cobertura ( $\theta$ ) e eficiência de inibição ( $E_f$ ) para o aço galvannealed em meio de NaCl 0,1 mol/L

Concentração de inibidor (ppm)	$ Z $ 30 mHz ( $\Omega \cdot \text{cm}^2$ )	Grau de cobertura ( $\theta$ )	$E_f$ (%)
0	3919	-	-
400	6750	0,419	41,9
600	8330	0,530	53,0
800	10871	0,639	63,9
1000	13831	0,717	71,7

Tabela 2 - Valores de  $|Z|$  a 30 mHz, grau de cobertura ( $\theta$ ) e eficiência de inibição ( $E_f$ ) para o zinco puro em meio de NaCl 0,1 mol/L

Concentração de inibidor (ppm)	Z  30 mHz ( $\Omega \cdot \text{cm}^2$ )	Grau de cobertura ( $\theta$ )	$E_f$ (%)
0	1728	-	-
400	2667	0,352	35,2
600	4204	0,589	58,9
800	6786	0,745	74,5
1000	12665	0,864	86,4

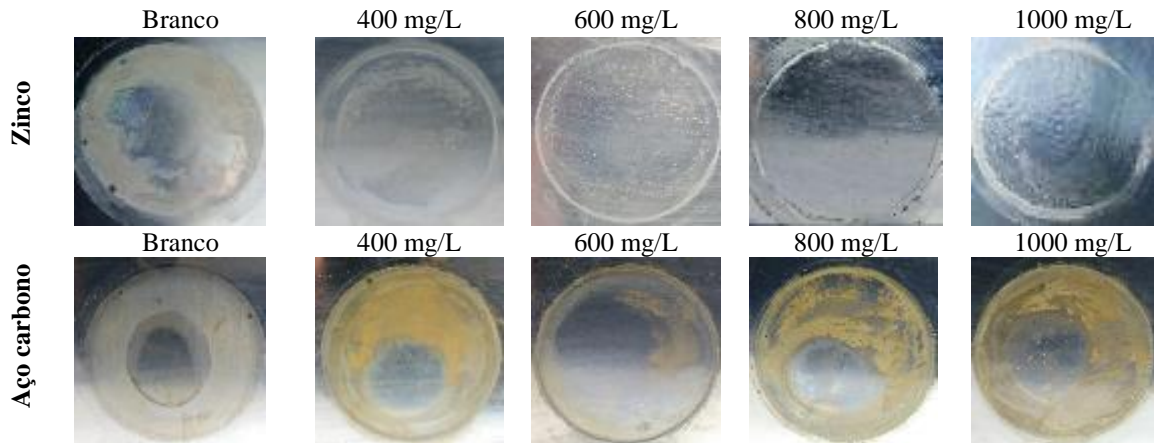
**Tabela 1 - Valores de |Z| a 30 mHz, grau de cobertura ( $\theta$ ) e eficiência de inibição ( $E_f$ ) para o aço carbono em meio de NaCl 0,1 mol/L**

Concentração de inibidor (ppm)	Z  30 mHz ( $\Omega \cdot \text{cm}^2$ )	Grau de cobertura ( $\theta$ )	$E_f$ (%)
0	1082	-	-
400	1500	0,279	27,9
600	3396	0,681	68,1
800	2046	0,471	47,1
1000	2609	0,585	58,5

Na Tabela 4 podemos observar o aspecto dos substratos após serem utilizados nos ensaios eletroquímicos para cada concentração e na ausência de inibidor. As imagens comprovam os resultados obtidos pelas técnicas eletroquímicas.

**Tabela 04 - Aspecto dos substratos após a realização dos ensaios eletroquímicos na presença e na ausência de diferentes concentrações de 3 -octanoiltio-1-propilssilanol**





### Caracterização da superfície dos substratos metálicos por Microscopia eletrônica de varredura (MEV)

Na **Erro! Fonte de referência não encontrada.** A tem-se a imagem obtida por MEV após os ensaios eletroquímicos em  $\text{pH} = 5,0$  na presença de cloretos para o aço *galvannealed* na ausência do inibidor. Observa-se nesta imagem a formação de uma grande quantidade de produtos de corrosão na superfície do substrato. Na **Erro! Fonte de referência não encontrada.** B observamos a imagem obtida por MEV após os ensaios eletroquímicos, com a concentração de 1000 mg/L do inibidor e observa-se uma menor área atacada em comparação com a **Erro! Fonte de referência não encontrada.** A, na ausência do inibidor. As regiões mais atacadas são exatamente as da fase zeta que contém os bastonetes e possui uma maior concentração de ferro, maior que na área lisa do substrato, a fase eta.

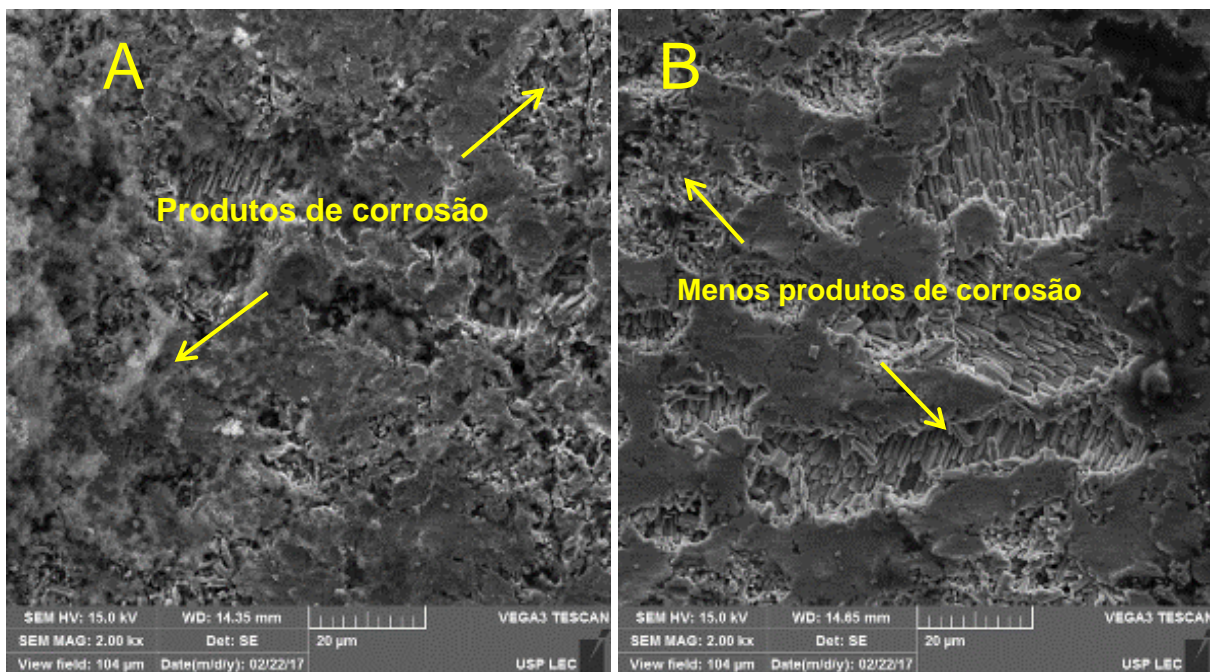
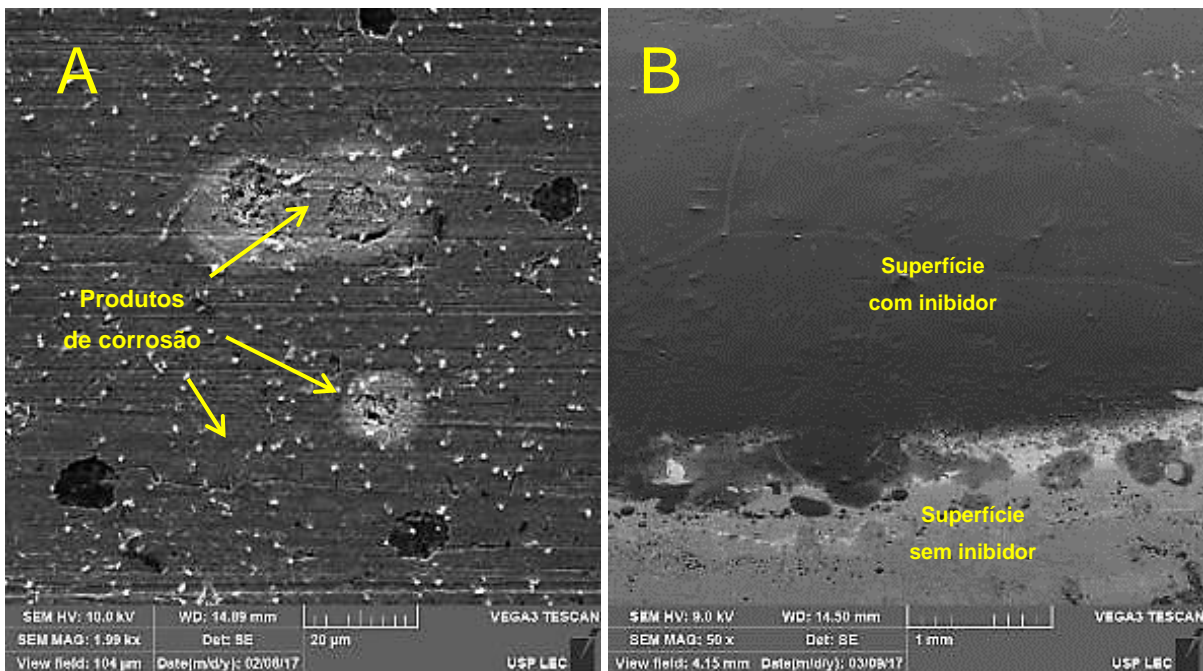


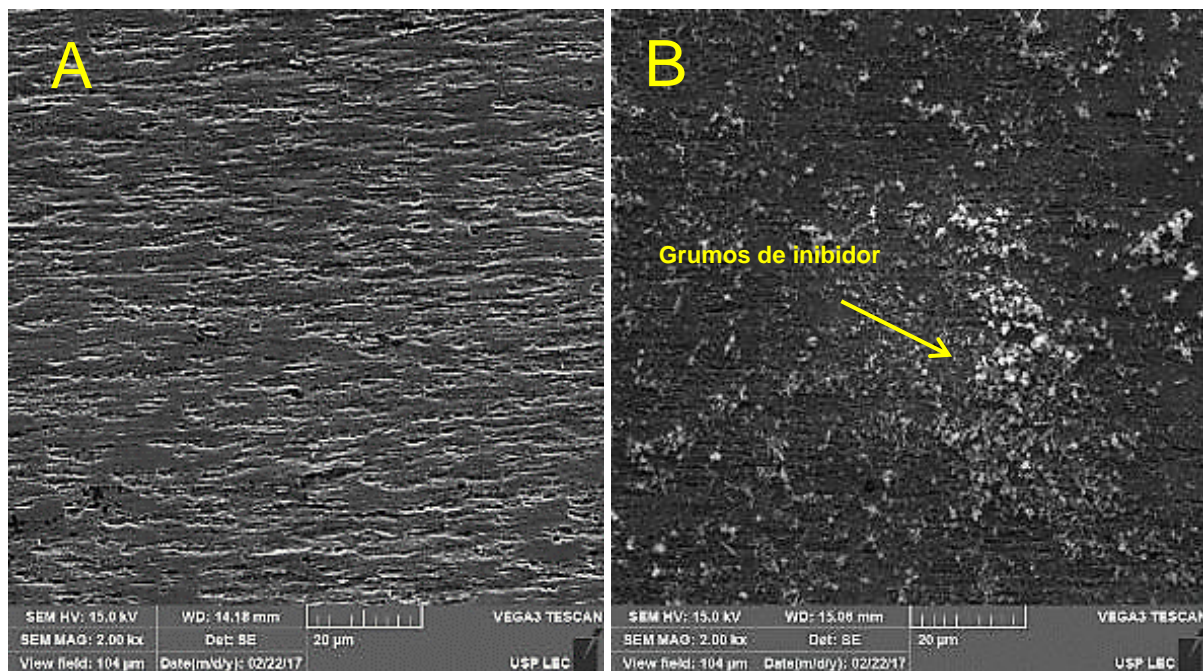
Figura 05 – Imagens obtidas por MEV da superfície aço galvannealed após testes eletroquímicos na ausência (A) e na presença de 1000 mg/L (B) do inibidor em NaCl 0,1 mol/L em  $\text{pH} = 5,0$

A imagem da Figura 6 A foi obtida por MEV para o zinco após os ensaios eletroquímicos na ausência do inibidor em meio ácido ( $\text{pH}=5,0$ ) de  $\text{NaCl}$   $0,1 \text{ mol/L}$  e revela a formação de produtos de corrosão na superfície do metal com alguns locais mais atacados, provavelmente devido a fases mais susceptíveis ao ataque na microestrutura do metal. Na Figura 6 B observamos o filme adsorvido do inibidor na concentração de  $1000 \text{ mg/L}$  na superfície do zinco, deixando a superfície protegida contra a corrosão após os ensaios eletroquímicos, conferindo a eficiência elevada contra a inibição da corrosão para este metal e mostra a área do substrato de zinco metálico com o filme adsorvido do inibidor na concentração de  $1000 \text{ mg/L}$  em comparação com a região externa da célula eletroquímica que não foi exposta ao eletrólito, evidenciando o processo de adsorção do inibidor ao substrato e sua efetiva eficiência.



**Figura 6 – Imagens obtidas por MEV da superfície do zinco metálico após os testes eletroquímicos na ausência (A) de inibidor e em  $1000 \text{ mg/L}$  do inibidor em  $\text{NaCl}$   $0,1 \text{ mol/L}$  em  $\text{pH} = 5,0$  (B)**

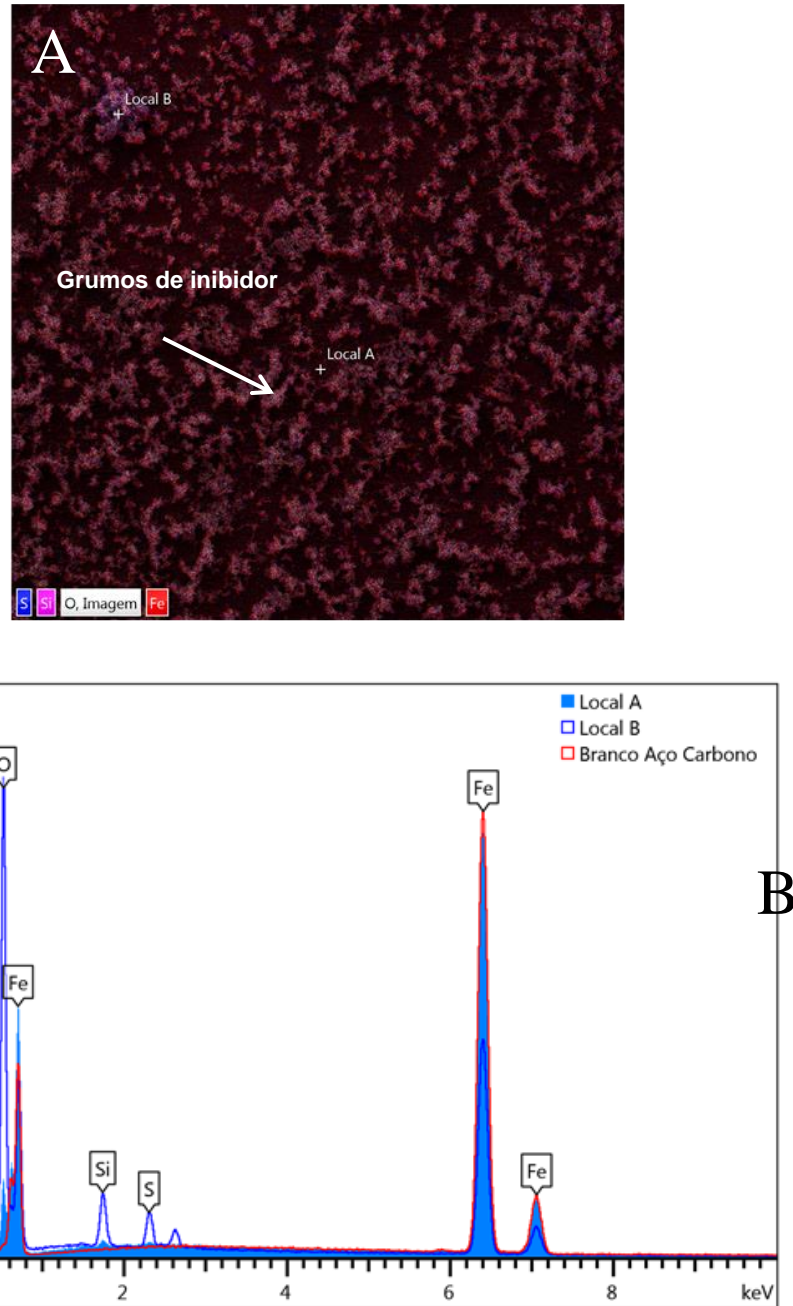
A imagem da Figura 7 A foi obtida por MEV para o aço carbono após os ensaios eletroquímicos na ausência do inibidor em meio ácido ( $\text{pH}=5,0$ ) de  $\text{NaCl}$   $0,1 \text{ mol/L}$  e revela a formação de sulcos na superfície do metal devido à perda de massa de ferro com alguns locais mais atacados pela corrosão devido a características microestruturais do aço carbono. Na Figura 7 B observa-se a presença do inibidor na concentração de  $1000 \text{ mg/L}$  na forma de “grumos” sobre a superfície do aço carbono e observa-se que a rugosidade da superfície está semelhante à condição sem o inibidor, superfície da Figura 7 A, pois o valor da eficiência de inibição de corrosão para a concentração de  $1000 \text{ mg/L}$  foi muito baixa para o ferro.



**Figura 7 - Imagens obtidas por MEV da superfície do aço carbono após os testes eletroquímicos na ausência (A) e na concentração de 1000 mg/L (B) do inibidor em NaCl 0,1 mol/L em pH = 5,0**

A caracterização do “grumo” foi feita comparando os espectros dos locais A e B (Figura 8 A) e região central da placa na ausência do inibidor (Figura 7 A). Observando a intensidade dos picos de silício e enxofre que estão presentes na molécula do inibidor, verificamos que estes elementos estão presentes no “grumo” (Local A) e ausentes no Local B que não possui “grumos”. O Local B possui intensidade de pico para o elemento ferro próxima à intensidade de pico para o mesmo elemento no local da região central do substrato na ausência de inibidor em meio ácido de NaCl 0,1 mol/L. (Figura 7 A).

Através desta comparação entre os pontos analisados por EDS, concluímos que o “grumo” nada mais é do que o inibidor condensado sobre a superfície do aço carbono, pois não temos uma adsorção uniforme sobre a superfície do metal.

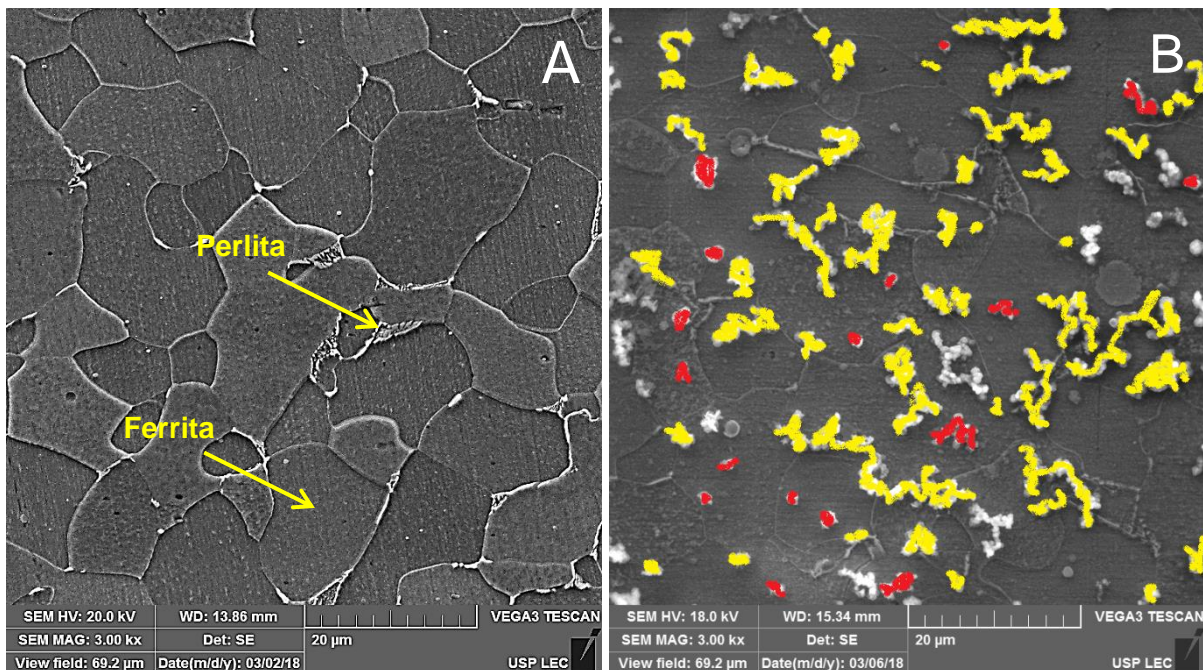


**Figura 8 - Imagem por elétrons retroespalhados (A) e EDS (B) da superfície do aço carbono após testes eletroquímicos na presença de 3-octanoiltio-1-propilssilanol na concentração de 1000 mg/L em NaCl 0,1 mol/L em pH = 5,0**

Observando as imagens obtidas por MEV verificou-se uma preferência de adsorção do inibidor sob a superfície metálica do aço carbono, pois se observa locais contendo o inibidor adsorvido e concentrado devido a condensação de suas moléculas e locais vazios, com a ausência de inibidor ou concentração muito baixa. Esta observação levou a realizar um exame metalográfico para o estudo da microestrutura do aço carbono na ausência de um eletrólito contendo inibidor (Figura 9 A) e depois de 3 horas de imersão da amostra em NaCl 0,1 mol/L contendo 1000 mg/L do inibidor em pH = 5,0 para o estudo do local preferencial de adsorção do inibidor na superfície do aço carbono 1020 (Figura 9 B).

Observando a Figura 9 A verifica-se que a quantidade de grãos de perlita é muito pequena em comparação aos grãos de ferrita. A Figuras 9 B mostra a distribuição dos grumos de inibidor. Não se observa uma clara preferência de adsorção pelos grãos de ferrita ou perlita. No entanto, nota-se que há vários trechos de contornos de grãos recobertos com os grumos de inibidor (as marcas amarelas são os grumos de inibidor nos contornos de grãos e as marcas vermelhas são os grumos do inibidor formados na superfície do grão, vários grumos não apresentam uma clara definição de seu local de nucleação e, por isso, estão em branco). Neste primeiro exame visual observa-se que há formação de grumos nos contornos de grãos, talvez, até, com certa preferência.

Duas possíveis causas para a preferência de adsorção do inibidor no contorno de grão pode ser a energia da superfície associada ao contorno de grão, sendo que a adsorção do inibidor diminui a energia dessa superfície, e a segunda é que os contornos de grão são locais de segregação de impurezas e no aço carbono com ferrita e perlita, as impurezas são o próprio carbono, o fósforo e o enxofre. O carbono existente nesta região possui uma eletronegatividade maior que a do ferro das áreas ao redor do contorno de grão e, portanto, maior capacidade de atrair os elétrons envolvidos em uma ligação química entre a hidroxila.



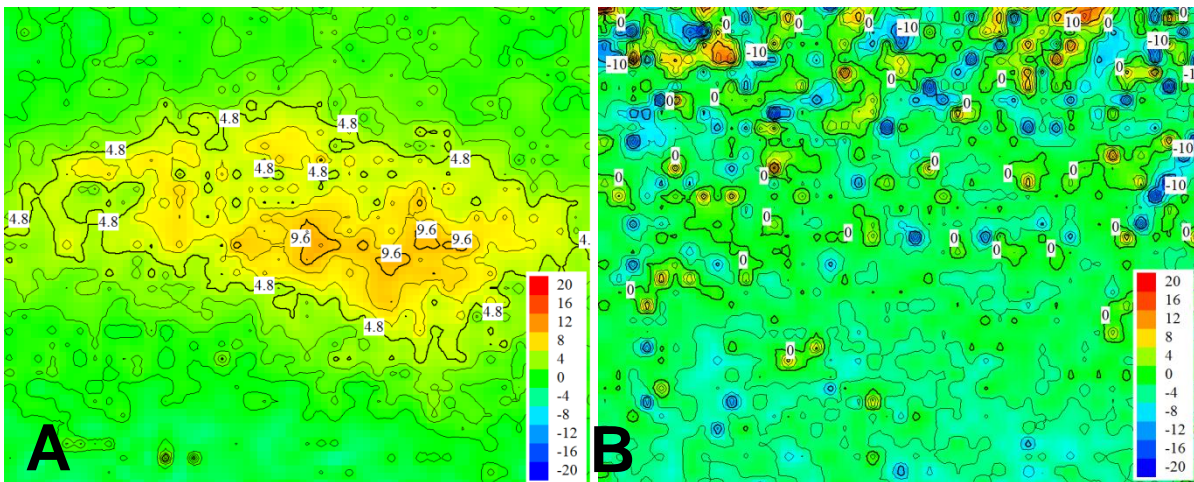
**Figura 9 – Micrografias por MEV da microestrutura composta por ferrita e perlita do aço carbono 1020 na ausência de eletrólito (A) e na presença de 3-octanoiltio-1-propilssilanol na concentração de 1000 mg/L em NaCl 0,1 mol/L em pH = 5,0 (B)**

### Ensaio de SVET

A Figura 11 apresenta os mapas de correntes iônicas obtidos através dos ensaios de SVET para as amostras de aço *galvannealed* na ausência de inibidor (Figura 11 A) e na presença de 1000 mg/L de inibidor (Figura 11 B), após 3 horas de imersão em NaCl 0,01 mol/L em pH = 5,0 para ambas as amostras.

Através dos mapas obtidos observa-se que a amostra sem inibidor (Figura 11 A) apresentou uma região ativa (anódica) mais homogênea na região central da superfície do aço *galvannealed* quando comparamos com a amostra na presença do inibidor (Figura 11 B) que apresenta regiões ativas (anódicas) mais localizadas e heterogêneas na superfície do aço *galvannealed*.

A adsorção do inibidor na superfície do aço *galvannealed* proporcionou a diminuição da área da região ativa anódica (Figura 11 B) e proporcionou um ataque localizado de corrosão nas regiões ricas em ferro (fase zeta) devido à baixa eficiência de inibição de corrosão do inibidor para o ferro existente em maior concentração nessas áreas que correspondem a fase zeta.



**Figura 11 – Mapa de SVET para o aço *galvannealed* em meio de NaCl 0,01 mol/L em pH = 5,0 após 3 horas de imersão na ausência (Figura 11 A) e na concentração de 1000 mg/L do inibidor (Figura 11 B).**

A Figura 12 apresenta os mapas de correntes iônicas obtidos através dos ensaios de SVET para as amostras de zinco sem inibidor (Figura 12 A) e na presença de 1000 mg/L de inibidor (Figura 12 B), após 3 horas de imersão em NaCl 0,01 mol/L em pH = 5,0 para ambas as amostras.

Através dos mapas obtidos observa-se que a amostra sem inibidor (Figura 12 A) apresentou ataques de corrosão localizados como observamos nas imagens obtidas por MEV e valores de densidade de corrente anódica elevados, cerca de  $180 \mu\text{A}/\text{cm}^2$  em comparação a amostra com a presença do inibidor de corrosão (Figura 12 B) que apresentou valores de densidade de corrente anódica de  $4 \mu\text{A}/\text{cm}^2$  com áreas ativas (anódicas) espalhadas de forma homogênea pela superfície do zinco devido a adsorção homogênea do inibidor pela superfície da amostra de zinco. A presença do inibidor foi responsável por uma queda significativa da densidade de corrente anódica, como já mencionado, de  $180 \mu\text{A}/\text{cm}^2$  para  $4 \mu\text{A}/\text{cm}^2$ , o que confere uma grande eficiência de inibição da corrosão do inibidor para o zinco.



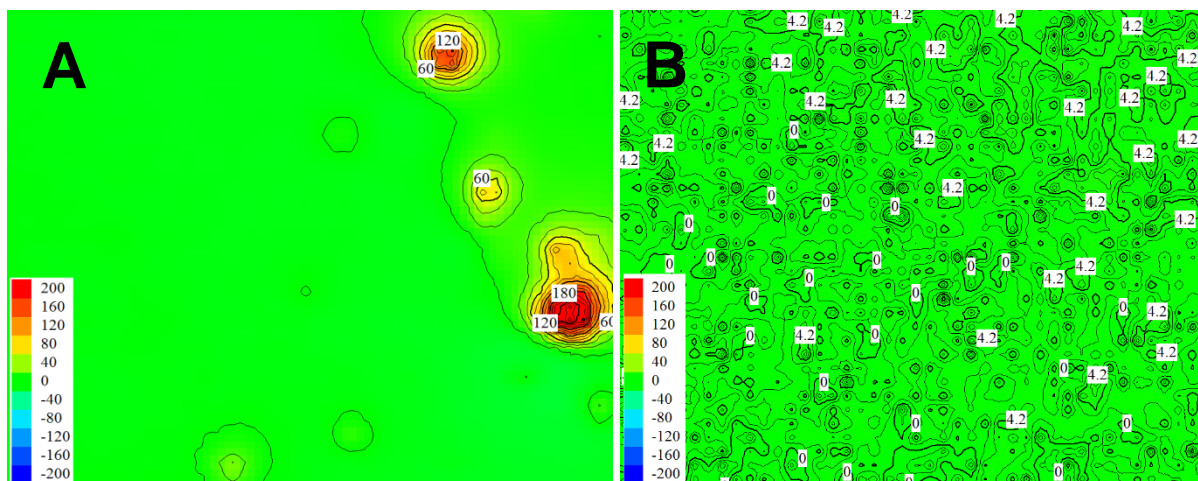


Figura 12 – Mapa de SVET para o zinco em meio de NaCl 0,01 mol/L em pH = 5,0 após 3 horas de imersão na ausência (Figura 12 A) e na concentração de 1000 mg/L do inibidor (Figura 12 B).

Por este estudo, observando os mapas de SVET, comprovamos a eficiência de inibição da corrosão para o zinco, ocorrendo ataques localizados no aço *galvannealed* em áreas ricas em ferro existente na fase zeta e uma altíssima eficiência no zinco metálico, diminuído significativamente a densidade de corrente anódica. O próximo passo, será realizar a análise para obtenção do mapa de SVET para o aço carbono para comparação com os resultados obtidos nas outras técnicas adotadas e comprovação da baixa eficiência de inibição de corrosão para o ferro como observado na técnica eletroquímica.

## Conclusões

Os resultados eletroquímicos mostram que o 3 - octanoiltio-1-propilssilanol atuou como inibidor de corrosão para o zinco e teve uma eficiência mais baixa de inibição da corrosão para o ferro. O inibidor apresentou uma eficiência de inibição da corrosão de 76 % para o aço *galvannealed*, 99 % para o zinco e 68 % para o aço carbono para uma concentração de 1000 mg/L do inibidor em todas as amostras.

A molécula do inibidor 3 - octanoiltio-1-propilssilanol se adsorve sobre a superfície ativa do aço *galvannealed* e zinco, formando um filme adsorvido protetor sobre estes substratos. O filme adsorvido se concentra mais nas áreas da fase eta (rica em zinco) da superfície irregular formada pelas fases eta e zeta do aço *galvannealed* e no zinco forma um filme adsorvido homogêneo, incolor e adesivo sobre a superfície, evitando que as respectivas superfícies fiquem em contato com o agente oxidante presente no eletrólito. No aço carbono a adsorção não ocorre de forma homogênea e pequenos “grumos” se formam sobre a superfície conferindo ao inibidor 3 - octanoiltio-1-propilssilanol uma eficiência de inibição baixa. Estes grumos se adsorvem com uma certa preferência nos contornos de grão do aço carbono, gerando uma heterogeneidade de adsorção do inibidor na superfície do metal, deixando a eficiência de inibição da corrosão mais baixa para este metal do que para o zinco e o aço *galvannealed*.

A distribuição da densidade de corrente obtida por SVET confirma o que já foi observado nos resultados eletroquímicos e nas imagens obtidas por MEV, em que a eficiência de inibição da corrosão do inibidor é alta para o aço *galvannealed* e o zinco e baixa para o ferro. A

diminuição das áreas ativas (anódicas) no aço *galvannealed* e zinco e a diminuição dos valores de densidade de corrente para o zinco de 180  $\mu\text{A}/\text{cm}^2$  para valores máximos de 4  $\mu\text{A}/\text{cm}^2$  comprova a adsorção homogênea do inibidor na superfície destas amostras e a sua alta eficiência de inibição de corrosão e a existência de ataques localizados na superfície do aço *galvannealed* permite comprovar a baixa inibição da corrosão do inibidor em áreas ricas de ferro ou na fase zeta, não permitindo que os valores de densidade de corrente caiam como ocorreu no zinco.

### Referências bibliográficas

---

CAPELOSSI, V. R.; AOKI, I. V. Influence of sonication on anticorrosion properties of a sulfursilane film doped with Ce (IV) on galvannealed steel. *Progress in Organic Coatings*, v. 76, n. 5, p. 812–820, maio 2013.

COOK, D. C. In-situ identification of iron-zinc intermetallics in galvannealed steel coatings and iron oxides on exposed steel. *Hyperfine Interactions*, v. 111, n. 1–4, p. 71–82, 1998.

COTTING, F.; AOKI, I. V. Obtenção de microcápsulas de poliestireno contendo inibidores de corrosão e aditivação em uma resina epóxi. Dissertação de Mestrado. Escola Politécnica da Universidade de São Paulo, 2012.

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

GARCIA, L. P.; SANTOS, A. R. Aplicação de inibidores de corrosão na indústria de petróleo e gás. *Unisanta Science and Technology*, v. 2, p. 19–23, 2013.

GENTIL, V. Corrosão. 6a ed. Rio de Janeiro: LTC- Livros Técnicos e Científicos, 2011.

MAINIER, F. B. As formulações inibidoras de corrosão e o meio ambiente. *Engevista*, v. 6, n. 3, p. 106–112, 2004.

MONTEMOR, M. F. et al. The early corrosion behaviour of hot dip galvanised steel pre-treated with bis-1,2-(triethoxysilyl)ethane. *Progress in Organic Coatings*, v. 51, n. 3, p. 188–194, dez. 2004.

PARANHOS, R. M. V.; LINS, V. DE F. C.; MACEDO, W. A. DE A. Caracterização de fases intermetálicas presentes em aço galvanizado por imersão à quente com tratamento térmico do revestimento metálico. Belo Horizonte, 2010.

SASTRI, V. S.; PACKWOOD, R. H. Surface analysis in corrosion inhibition mechanisms. *Materials and Corrosion*, v. 774, p. 2–7, 1981.

SUBRAMANIAN, V.; VAN OOIJ, W. J. Silane based metal pretreatments as alternatives to chromating: Shortlisted. *Surface Engineering*, v. 15, n. 2, p. 168–172, 1999.

ZUCCHI, F. et al. Inhibition of copper corrosion by silane coatings. *Corrosion Science*, v. 46, n. 11, p. 2853–2865, 2004.