

## Revisão sucinta sobre revestimento sol-gel anticorrosivo para aços

### Brief review of anticorrosive sol-gel coating for steels

DOI:10.34117/bjdv7n4-203

Recebimento dos originais: 08/03/2021

Aceitação para publicação: 08/04/2021

#### **Larissa de Souza Vieira da Silva**

Graduanda em Engenharia Metalúrgica

Instituição: Fundação Centro Universitário Estadual da Zona Oeste, UEZO

E-mail: larissasouzavieirasilva@gmail.com

#### **Roger Rodrigo Goetty Teixeira**

Graduando em Engenharia Metalúrgica

Instituição: Fundação Centro Universitário Estadual da Zona Oeste, UEZO

E-mail: roger.rrgt@gmail.com

#### **Ana Isabel de Carvalho Santana**

Doutora em Engenharia Metalúrgica e de Materiais pela Universidade Federal do Rio de Janeiro (UFRJ)

Instituição: Fundação Centro Universitário Estadual da Zona Oeste, UEZO

E-mail: anasantana@uezo.edu.br

#### **Wilma Clemente de Lima Pinto**

Doutora em Química Inorgânica pela Universidade Federal do Rio de Janeiro (UFRJ)

Instituição: Fundação Centro Universitário Estadual da Zona Oeste, UEZO

E-mail: wilma.clemente@uezo.edu.br

#### **Shirleny Fontes Santos**

Doutora em Engenharia Metalúrgica e de Materiais pela Universidade Federal do Rio de Janeiro (UFRJ)

Instituição: Fundação Centro Universitário Estadual da Zona Oeste, UEZO

Endereço: Avenida Manuel Caldeiras de Alvarenga, 1203, Campo Grande, CEP: 23070-200, Rio de Janeiro – RJ, Brasil

E-mail: shirleny@uezo.edu.br

### **RESUMO**

Os metais e ligas metálicas encontram-se entre os materiais mais utilizados no meio industrial, com amplas aplicações em automobilística, petróleo e gás, naval, etc. Devido à interação com o meio, muitas vezes agressivo, esses materiais estão sujeitos à corrosão que afeta o desempenho e causam prejuízos econômicos e ambientais. Assim, é fundamental o uso de métodos para inibir ou minimizar a corrosão, que sejam também ambientalmente amigáveis, destacando-se nesse sentido os revestimentos inorgânicos (filmes) obtidos por sol-gel. Esses filmes apresentam estabilidade química e térmica e excelentes propriedades de barreira que possibilitam seu uso como revestimento anticorrosivo. Neste sentido, este trabalho tem como objetivo revisar conceitos e trabalhos científicos sobre esse tema mostrando sua importância e as dificuldades ainda enfrentadas.

**Palavras-Chave:** Corrosão, Aço, Revestimento Sol-Gel, Sílica.

## **ABSTRACT**

Metals and metallic alloys are among the most used materials in the industrial sectors, with wide applications in automotive, oil and gas, naval construction, etc. Metals interact with the middle, often chemically aggressive, and are subject to corrosion that affects performance and causes economic and environmental damage. Thus, it is essential to use methods to inhibit or minimize corrosion, which are also environmentally friendly, such as inorganic coatings (films) obtained by sol-gel. These films have chemical and thermal stability and excellent barrier properties that allow their use as an anticorrosive coating. In this context, this work aims to review concepts and scientific researches on this subject, revealing its importance and the aspects that still needs improvement.

**Keywords:** Corrosion, Steel Alloys, Sol-Gel Coating, Silica.

## **1 INTRODUÇÃO**

Os metais são os materiais mais usados na indústria. Dentre esses, as ligas ferrosas e particularmente o aço, vêm sendo amplamente aplicadas nos setores automobilísticos, químico, petroquímico, naval, de petróleo e gás, etc. No entanto, em muitas aplicações, o aço é exposto a condições químicas que podem provocar a degradação do material, em um processo conhecido como corrosão (Gentil, 2007; Nunes, 2007; Menezes et al., 2019; Ruela e Silveira, 2017).

A corrosão é, usualmente, provocada pela interação entre um meio oxidante e o material. Os fenômenos corrosivos afetam diretamente o desempenho e a vida útil dos materiais, e em consequência, causam sérios prejuízos econômicos e ambientais (Menezes et al., 2019; Ruela e Silveira, 2017).

Considerando os custos causados pela corrosão e sendo o aço uma das ligas mais usadas na indústria, é de vital importância o uso de métodos para inibir a corrosão. Dentre esses métodos os mais comumente aplicados são: inibidores de corrosão, revestimentos orgânicos, metálicos e inorgânicos, proteção catódica e anódica. Tais métodos podem ser utilizados sozinhos ou mais de um ao mesmo tempo (Bach et al., 2019; Chiaverini, 2008; Menezes et al., 2019).

A aplicação de métodos combinados é uma das alternativas para prevenir possíveis falhas e aumentar a resistência à corrosão. A cromatização é um exemplo de pós-tratamento usado para aumentar a vida útil dos revestimentos de zinco. Este procedimento consiste em imergir o aço galvanizado em ácido crômico ou soluções contendo íons cromato provocando uma passivação do material, e consequente aumento

da resistência à corrosão. Além disso, o cromo hexavalente apresenta propriedades de barreira e capacidade auto-regenerativa (Nunes, 2007; Di Sarli et al., 2014; Jian et al., 2015).

No entanto, a aplicação de soluções contendo íons cromo hexavalente é extremamente nociva ao homem e ao meio ambiente por ser considerada uma substância carcinogênica. Considerando conciliar os interesses econômicos, crescimento industrial e proteção ao meio ambiente faz-se necessário a busca por métodos que não façam uso de agente nocivos, como o íon cromo VI (Di Sarli et al., 2014; Menezes et al., 2019).

Nesse sentido, revestimentos cerâmicos obtidos pelo método sol-gel, particularmente aqueles que formam uma rede de sílica ( $\text{SiO}_2$ ) são uma alternativa ecologicamente amigável aos revestimentos anticorrosivos baseados em cromo (Kunst et al., 2017; Alcantara-Garcia et al., 2020).

Os filmes obtidos pela técnica sol-gel usualmente são homogêneos e apresentam estabilidade química e térmica, alta pureza e excelentes propriedades de barreira que possibilitam seu uso como revestimento anticorrosivo. Além disso, os filmes podem ser obtidos a temperatura ambiente (Kunst et al., 2017).

Entretanto o levantamento bibliográfico sobre o tema mostra que existe uma variedade de condições que podem alterar a qualidade das camadas de sílica aplicadas sobre os metais, tanto no processo sol-gel, quanto no tratamento para adesão à superfície metálica, no tempo de imersão, na temperatura de cura, etc (Alcantara-Garcia et al., 2020; Alvarez et al., 2017; Diaz et al., 2014; Hu et al., 2009; Kunst et al., 2017).

Neste contexto o presente trabalho tem por objetivo mostrar a relevância desse tema (revestimentos sol-gel anticorrosivos), por meio de revisão sucinta de conceitos e trabalhos científicos, tendo-se em vista a forte tendência atual em aliar tecnologia, crescimento industrial e preocupação com o meio ambiente.

## 2 AÇOS/PROCESSOS CORROSIVOS

O aço é uma liga metálica obtida a partir da formação de uma solução sólida intersticial entre ferro e carbono (0,008 e 2,11%), podendo conter ainda teores de outros elementos, como silício (Si), níquel (Ni), molibdênio (Mo), cromo (Cr), titânio (Ti), vanádio (V) e outros (Askeland et al., 2008).

Os primeiros contatos dos homens com o aço datam de eras antes de cristo (2000 a.C.), de lá para cá vários processos para obtenção da liga foram sendo desenvolvidos e aperfeiçoados. Hoje, o aço, é um dos materiais mundialmente mais usados na indústria

para fabricação de bens de consumo e máquinas, no setor automobilístico, na construção civil, entre outros (Shackelford, 2008; Imianowsky, 2021).

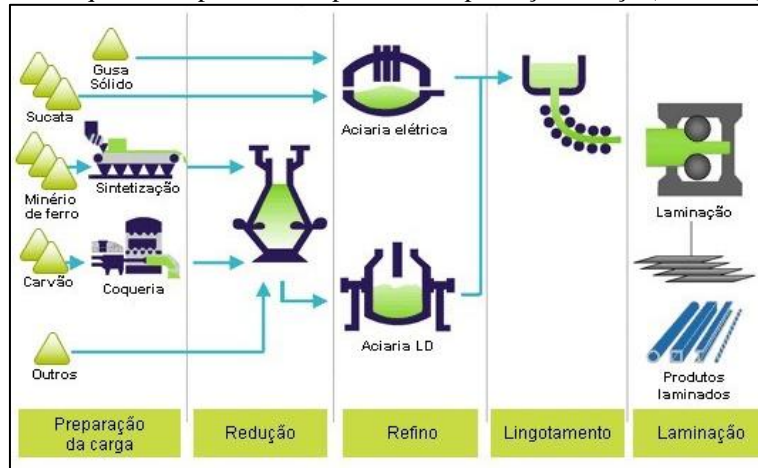
O aço apresenta propriedades importantes, tais como soldabilidade, moldabilidade, ductilidade e resistência à corrosão que podem, inclusive, ser ajustadas e alteradas mediante variação da composição química e tratamentos térmicos. Além disso, o grande desenvolvimento da indústria siderúrgica se deve ainda ao fato do relativamente baixo custo de fabricação, conformação e processamento do aço quando comparado a outras ligas e também à grande quantidade de minério de ferro e sucata, que são as matéria-primas para obtenção da liga de aço (Hamidon et al, 2020; Imianowsky, 2021).

A produção de aços utilizando minério de ferro, baseia-se na redução do ferro, inicialmente é feita a concentração do minério até 50-70% de  $Fe_2O_3$  ou  $Fe_3O_4$ . Em seguida, o material é aquecido em um alto-forno na presença de carbono (coque) e oxigênio. Nesse processo, ocorre a formação do ferro metálico líquido (chamado de ferro-gusa) a uma temperatura de cerca de  $1600^{\circ}C$  e usualmente com baixos percentuais de silício, manganês, enxofre, fósforo e titânio. Uma grande quantidade de oxigênio é utilizada para remover o excesso de carbono e assim gerar o aço líquido (Askeland et al., 2008).

Quando a matéria-prima é a sucata de aço, costuma-se usar o forno a arco elétrico e a composição química pode ser ajustada, possibilitando inclusive a obtenção de aços especiais, como o inoxidável, que podem também ainda sofrer um refino das impurezas em panela (Askeland et al., 2008).

O aço líquido, tanto proveniente do minério quanto da sucata, é vazado em moldes produzindo fundidos ou produtos solidificados com formato regular (ex: placas) para seguir para processamento por um dos métodos comumente usados para metais, tais como trefilação, laminação ou forjamento. Para isso o aço líquido é vazado em grandes moldes, chamados de lingotes ou solidificado continuamente com geometria regular no processo denominado de lingotamento contínuo, que é a forma mais moderna de se obter o material atualmente. A figura 1 exhibe um esquema simplificado de todo esse processo (Askeland et al., 2008; BETAEQ, 2019).

Figura 1 – Esquema simplificado do processo de produção do aço (BETAEQ, 2019).



A variação do teor de carbono e dos outros elementos de liga possibilita a obtenção de variados tipos de aço, com diferentes propriedades mecânicas e químicas e ampla variedade de aplicações. Uma forma de classificação típica divide os aços em aços carbono e aços liga (Askeland et al., 2008; Shackelford, 2008; Grupo Aço Cearense, 2017).

No aço carbono o teor de impurezas fica geralmente em torno dos 2% (tipicamente Si até 0,6%; Cu até 0,6% e Mn até 1,65%). Acima dos 2 até 5% de outros elementos já pode ser considerar aço de baixa-liga e acima de 5% é considerado de alta-liga e o teor de C é usualmente menor que 1%. Os Aços liga podem conter teores de silício, cobre e manganês maiores do que nos aços carbonos e quantidades significativas de Ni, Cr, Mo, Ti entre outros elementos (Askeland et al., 2008; Shackelford, 2008; Grupo Aço Cearense, 2017).

A Tabela 1 exhibe mais detalhes sobre a classificação de aços com base no teor de carbono. Os diferentes tipos de aços podem ser encaixados em outras formas de classificação quando se leva em conta outros aspectos, como microestrutura, tipos específicos de aplicação ou melhoramentos aplicados durante a fabricação e/ou processamento do aço, como mostrado na Tabela 2 que traz também alguns exemplos de aplicações (Askeland et al., 2008; Shackelford, 2008; Grupo Aço Cearense, 2017).

Tabela 1 – Formas de classificação dos aços de acordo com o teor de carbono.

**Tipos de Aços quanto ao teor de carbono**

Aços carbono	Alto carbono	$0,50\% < C < 2,11\%$
	Médio carbono	$0,20\% < C < 0,49\%$
	Baixo carbono	$0,05\% < C < 0,20\%$
	Extra baixo carbono	$0,015\% < C < 0,05\%$
	Ultrabaixo carbono	Abaixo de 0,015% de C
Aços liga	Alta liga	Elementos de liga $> 12\%$
	Média liga	$5\% < \text{Elementos de liga} < 12\%$
	Baixa liga	Elementos de liga $< 5\%$
	Baixa liga de alta resistência	$C < 0,25\%$ , elementos de liga $< 2\%$ .

Os dados mostrados na Tabelas 1 e 2 estão longe de cobrir a imensa variedade de tipos e aplicações dos aços. Essa variedade de tipos, que cresce a cada dia, é comumente também classificada pelo método criado pelo Instituto Americano de Ferro e Aço (AISI – American Iron and Steel Institute) e a Sociedade de Engenheiros Automotivos (SAE), que usam números de 4 ou 5 dígitos (askeland) para designar os aços. Os primeiros dois números se referem aos principais elementos de liga presente, e os últimos dois ou três números referem-se ao conteúdo médio de carbono em percentual multiplicado por 100. Desta forma, o aço AISI 1040 é um aço-carbono com 0,40% C em massa e o SAE 10120, contém 1,20% C (Askeland et al., 2008; Shackelford, 2008; Grupo Aço Cearense, 2017).

Entretanto, uma questão que surge no uso dos aços, assim como dos metais e ligas metálicas em geral, é a ocorrência da corrosão. No processo corrosivo ocorre a deterioração de um metal ou liga metálica, a partir de sua superfície, e ocorre devido a agressividade química do meio no qual o material está inserido. As reações que ocorrem no processo, notadamente oxidação e redução, podem converter o metal a óxido, hidróxido ou sal alterando sua composição química e consequentemente suas propriedades, notadamente, a resistência mecânica (Silva et al, 2015).

Todos os aços, inclusive o aço inoxidável, podem vim a sofrer corrosão dependendo do meio no qual ele esteja inserido. O próprio ar atmosférico que contém água funciona como meio agressivo que pode alterar a composição do ferro levando-o a ser tornar um óxido hidratado e gerar a conhecida ferrugem (Silva et al, 2015; Silva et al, 2020).

Tabela 2 – Exemplos de formas de classificação dos aços de acordo com o tipo de processamento e exemplos de aplicações.

Forma de Fabricação/processamento	Aplicações
Aço laminado à quente ( $T > 900^{\circ}\text{C}$ )	Tubos metálicos, autopeças e rodas.
Aço laminado à frio ( $T < 100^{\circ}\text{C}$ )	Eletrodomésticos, automóveis e esquadrias.
*Folhas de flandres (aços revestidos por Sn)	Latas para alimentos, embalagens de tintas e produtos químicos.
*Aço Galvanizado (imersão em Zn fundido)	Tubos para condução de fluidos, canos, e vigas de apoio.
*Aço Galvalume (Contém Zn, Si e Al)	Telhas, silos (para guardar grãos) e equipamentos para usos no mar.
*Aço Inoxidável (Contém Cr e Ní)	Tubulações, componentes de equipamentos, fornos, máquinas e utensílios.

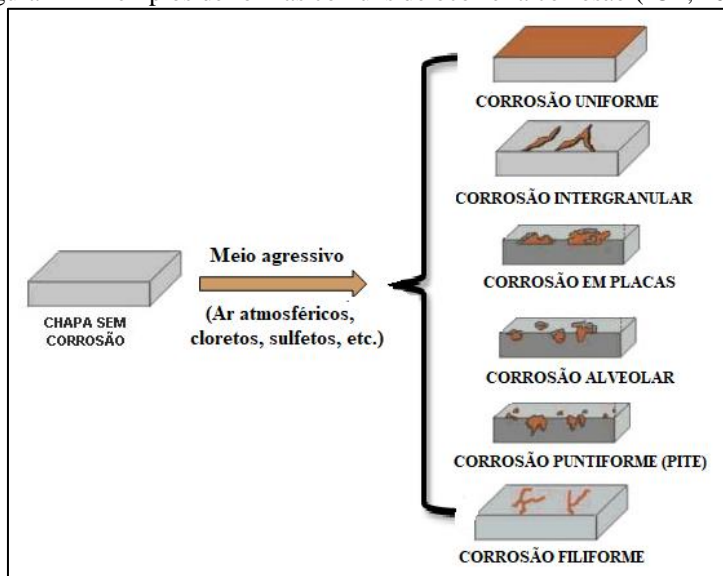
\*Aços que apresentam resistência a corrosão.

Além disso, muitos usos como na indústria naval e petroleira exigem que o aço seja exposto ao meio salino contendo íons cloro na forma de sal (NaCl) ou de ácido (HCl) que também reagem com o ferro e/ou os microconstituintes das ligas de ferro com carbono e promovem a corrosão (Hamidon et al, 2020; Menezes et al., 2019, Tapanes et al., 2020). A Figura 2 exhibe os tipos mais comuns de corrosão sofridos pelos metais, inclusive os aços (ICZ, 2020).

A ocorrência da corrosão leva a necessidade de troca ou reparação do componente metálico, o que gera um custo constante de manutenção e reparos das estruturas. Desse modo, junto com o desenvolvimento de novos tipos de aços cada vez mais tecnológicos podendo atender a necessidades específicas do setor produtivo, cresceu também a necessidade de uso de métodos para prevenir ou retardar a ocorrência da corrosão (Silva et al, 2015; Hamidon et al, 2020).

Dentre as diversas alternativas para prevenir a corrosão (galvanização, uso de cromo e níquel nas ligas, banho de estanho, etc) os métodos mais ambientalmente amigáveis, como uso de inibidores verdes e revestimentos inorgânicos, particularmente os obtidos por sol-gel, têm se destacado, graças a demanda mundial por aumento do uso de práticas sustentáveis em todos os setores industriais e da sociedade. Os revestimentos inorgânicos anticorrosivos ganham ainda maior destaque pela durabilidade e pela forma relativamente mais simples de produção e uso (Hamidon et al, 2020; Alibakhshi et al., 2018; Silva et al, 2020).

Figura 2 – Exemplos de formas comuns de ocorrer a corrosão (ICZ, 2020).



### 3 SOL-GEL/REVESTIMENTO SOL-GEL ANTICORROSIVO

O método de síntese de materiais via técnica sol-gel é amplamente descrito na literatura como uma forma relativamente simples de obter materiais vítreos e cerâmicos em geral, inclusive pigmentos cerâmicos (Alves et al, 2020; Betancourt-Parra et al, 2019; Collinson e Howells, 2000).

Óxidos de diferentes elementos, as vezes chamados de polímeros inorgânicos no caso dos vidros, podem ser obtidos mediante reações de hidrólise e condensação que ocorrem em meio úmido. Uma grande variedade de precursores alcóxidos de diferentes metais podem ser utilizados, como glicidoxipropiltrimetoxissilano, isopropóxido de titânio, propóxido de zircônio, tetraetilortotitanato, etc. Entretanto quando o interesse está em obter redes de sílica ( $\text{SiO}_2$ ) os precursores mais comuns são o tetrametilortosilicato (TMOS) e o tetraetilortosilicato (TEOS) (Alves et al, 2020; Betancourt-Parra et al, 2019; Fontinha et al, 2014, Bach et al., 2019).

As reações básicas que ocorrem num processo sol-gel, envolvendo um precursor de silício, são mostradas no esquema da Tabela 3 (Alfaya e Kubota, 2002; Collinson e Howells, 2000).

Usualmente o precursor alcóxido é misturado com água, obedecendo uma relação estequiométrica conforme o tipo de material (fibras, filmes, monolitos, partículas, etc) que se deseja obter, e um solvente que dissolve ambos os reagentes, usualmente um álcool cuja cadeia orgânica é a mesma existente no precursor alcóxido. É também adicionado um catalisador que pode ser ácido (ex: HCl), básico (ex;  $\text{NH}_3$ ) ou nucleofílico (ex:  $\text{F}^-$ ) (Alfaya e Kubota, 2002; Collinson e Howells, 2000).



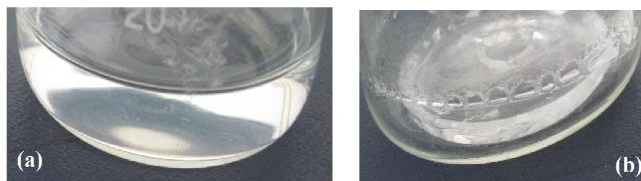
Tabela 3 – Reações básicas do processo sol-gel.

Hidrólise
$\text{Si(OR)}_4 + n\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{Si(OR)}_{4-n}(\text{OH})_n + n\text{ROH}$
Condensação
$\text{Si-OH} + \text{HO-Si} \rightarrow \text{Si-O-Si} + \text{H}_2\text{O}$
$\text{Si-OR} + \text{HO-Si} \rightarrow \text{Si-O-Si} + \text{ROH}$
R: CH <sub>3</sub> , C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> , etc.

Conforme as reações de condensação se processam o sol inicial ganha viscosidade, o que pode acontecer em segundos ou meses conforme o ajuste dos parâmetros reacionais, até formar uma estrutura porosa chamada de gel. Durante a secagem, que também pode ocorrer em tempo variável, a água e o álcool remanescentes evaporam dos poros ocasionando encolhimento da estrutura, usualmente menos porosa, entretanto aerogéis nos quais a porosidade é mantida podem ser obtidos por meio de secagem em meio supercrítico (Alfaya e Kubota, 2002; Betancourt-Parra et al, 2019).

A Figura 3 ilustra a obtenção de monolito vítreo de SiO<sub>2</sub>, mostrando a etapa inicial de sol (a) e a estrutura porosa obtida após 3 semanas de envelhecimento (b).

Figure 1 – Foto de processo sol-gel mostrando (a) etapa de sol e (b) gel seco, após 3 semanas de envelhecimento.



Alfaya e Kubota, 2002, citaram em seu trabalho que apenas a etapa de hidrólise do método sol-gel é bem conhecida, pois as reações de condensação iniciam antes mesmo da hidrólise ocorrer por completo, o que torna o mecanismo mais complexo do que parece.

As propriedades do material resultante, tais como área de superfície, características da porosidade (tamanho, formato, distribuição), resistência mecânica e tipo de material (pó, fibra, filme, monólito) depende fortemente do ajuste dos parâmetros do processo, ou seja, composição e concentração do precursores, quantidade de água, tipo e concentração do catalisador, aditivos utilizados como agentes para controle da secagem, temperatura, tempo de mistura e de envelhecimento, sequência na qual os componentes

são adicionados, etc (Alves et al, 2020; Betancourt-Parra et al, 2019; Collinson e Howells, 2000; Alibakhshi et al., 2018).

Particularmente para obtenção de revestimentos via método sol-gel, seja para substratos cerâmicos ou metálicos utilizam-se comumente as técnicas de spin coating, dip coating e spray-drying, entre outras (Nassar et al., 2003; Betancourt-Parra et al, 2019).

No Spin coating pequenas quantidades de uma solução são depositadas em um substrato que gira a dada velocidade e dispersa a solução por força centrífuga formando um filme homogêneo. Quando o solvente da solução evapora, as moléculas do óxido são depositadas. A espessura do filme obtido (tipicamente entre 0,1- 10  $\mu\text{m}$ ) depende das variáveis do processo como velocidade de rotação, viscosidade, características da solução depositada, etc (Nassar et al., 2003).

No Dip coating o substrato é imerso na solução de interesse e retirado a uma dada velocidade controlada dependendo da qual a espessura do filme é variada, usualmente da ordem de 0,3 – 3  $\mu\text{m}$ , a viscosidade da solução também influencia na espessura do filme (Nassar et al., 2003).

Na Técnica Spray-drying a solução é pulverizada sobre o substrato, após evaporação as gotas se aderem à superfície criando um filme com espessura tipicamente de 0,1 – 3  $\mu\text{m}$ . Neste processo fatores como tipo de boquilha do aparelho pressurizador, pressão do ar comprimido e distância com relação ao substrato são importantes para definir as características do filme obtido (Betancourt-Parra et al, 2019).

Como alguns exemplos das muitas aplicações dos produtos obtidos via método sol-gel podem se citar: síntese de pós de diversos óxidos, obtenção de vidros e revestimentos cerâmicos (esmaltes, filmes), fabricação de sensores (para gases, íons, moléculas orgânicas), como meio em estudos espectroscópicos para estudos em catálise, pós com diversas características para variadas aplicações, obtenção de materiais híbridos (orgânico-inorgânico) para diversas aplicações como revestimentos eletroquímicos, e revestimentos anticorrosivos (Collinson e Howells, 2000; Betancourt-Parra et al, 2019).

Particularmente no que se refere ao uso como agente para inibir processos corrosivos, o método sol-gel é considerado uma alternativa ambientalmente amigável aos revestimentos mais comuns que podem conter metais pesados danosos ao homem e ao meio ambiente (Cendron e Azambuja, 2016; Kunst et al, 2017).

A alternativa ambiental advinda da possibilidade de uso de revestimentos sol-gel tem se mostrado tão vantajosa que a literatura científica está repleta de exemplos de diferentes tipos de abordagem para preparo e aplicação dos revestimentos sol-gel em

diversos tipos de substratos metálicos. Graças ao seu amplo uso é possível notar uma tendência maior de estudos direcionados à proteção de aços (Bach et al, 2019). Alguns trabalhos representativos da variedade de abordagens encontradas na literatura merecem ser um pouco mais extensamente detalhados.

Uma das questões que preocupam os pesquisadores e usuários dos revestimentos sol-gel é a possibilidade de surgimento de rachaduras, poros e outros pequenos defeitos que podem promover a entrada de espécies que causam corrosão no metal, uma das alternativas bastante explorada é o uso de mais de um precursor de silício, dado que o revestimento apenas com base em um precursor, usualmente TEOS, costuma mostrar-se quebradiço (Mora et al, 2017; Izadi et al, 2019).

No trabalho de Alcantara-Garcia et al, 2020 estudou-se exatamente a variação da relação molar entre os precursores 3-glicidoxipropiltrimetoxissilano (GPTMS) e tetraetilortosilicato (TEOS) para síntese e aplicação do revestimento em aço por dip coating. Pôde ser observado com uso de MEV que o revestimento obtido com maior quantidade de GPTMS (1mol de TEOS para 3 mols de GPTMS) foi o que se mostrou com menos rachaduras e defeitos e foi o que apresentou também maior ângulo de contato evidenciando o aumento da hidrofobicidade da superfície. Além disso, este revestimento foi que o mostrou melhor resultado quanto à resistência a corrosão.

Outra opção para obtenção de camadas de revestimentos sem defeitos e resistentes é fazer um revestimento híbrido (orgânico/inorgânico) em que as moléculas orgânicas se incorporam ao revestimento garantindo a formação de uma camada com propriedades mecânicas e de barreira melhoradas (Hamidon, et al., 2020; Alibakhshi, et al. 2018).

Nesse sentido, no trabalho de Kunst et al, 2017 adicionou-se polietilenoglicol (PEG), em quatro diferentes concentrações: 20, 40, 60 and 80 g.L<sup>-1</sup>, ao sistema sol-gel baseado em TEOS, onde foi observado que a menor concentração de PEG favoreceu a formação de um filme com melhor propriedades de barreira, devido entre outros fatores ao fato de que o PEG em altas concentrações tende a formar uma estrutura semicristalina que é portanto mais frágil, estudos de RMN e FTIR também mostraram que a presença de PEG em baixas concentrações favorece a formação de espécies químicas mais flexíveis durante a formação do sol-gel, o que leva no final a formação de um filme mais compacto.

Outras variáveis do processo sol-gel também são importantes para eficácia do revestimento, como mostrado por Khosravi H et al, 2020 que estudou a influência da temperatura (700, 800 e 900°C), atmosfera de recozimento (ar e argônio) e o número de

camadas de revestimento (1, 2 e 3 camadas) em relação à resistência a corrosão de revestimentos de  $\text{TiO}_2\text{-SiO}_2$  obtidos por sol-gel. Os autores observaram que calcinação do revestimento, em temperatura de  $900^\circ\text{C}$ , utilizando atmosfera de ar e revestimentos com três camadas (obtidos por dip coating) foram os que apresentaram maior resistência a corrosão.

Já no trabalho de Alibakhshi et al. 2018 estudou-se a influência do tempo de hidrólise e concentração dos precursores TEOS e TMOMS (trimetoximetilsilano) na resistência à corrosão do substrato aplicado sobre uma peça de aço macio. Os autores observaram que uma relação 50/50 entre os precursores com tempo de hidrólise de 24 horas garantiu uma melhor performance do revestimento. O aumento do tempo para 48h de hidrólise, por exemplo, fez com que a banda relacionada a presença de água e silanóis não reagidos aumentasse de intensidade o que foi corroborado pelo resultado de ângulo de contato que indicou aumento da hidrofobicidade do recobrimento.

Outra alternativa que vem sendo investigada por diversos autores para melhoria da qualidade do revestimento sol-gel e aumento da resistência à corrosão é o uso de aditivos que podem ser orgânicos ou inorgânicos (Alinejad et al, 2016).

No trabalho de Hamidon, et al., 2020 além do preparo de um revestimento sol-gel híbrido com base em TEOS e APTES (3-aminopropiltriethoxisilano), utilizou-se extrato de cafeína como dopante para aumentar a eficiência de inibição do processo corrosivo, aumento também o caráter ambiental do estudo. A dopagem do sistema com 100 ppm de cafeína (maior quantidade testada) aumentou significativamente o ângulo de contato ( $96,41^\circ$ ), indicando aumento da hidrofobicidade. Com o teor mais alto de cafeína utilizado obtiveram-se ainda os melhores resultados em termos de aumento da performance de resistência a corrosão medido por meio da análise de curvas de polarização potenciodinâmica (PDP), espectroscopia de impedância eletroquímica (EIS) e ruído eletroquímico (ENM).

Ainda nesse sentido, no trabalho de Suleiman et al, 2020, estudou-se o efeito da adição de diversos precursores metálicos (óxido de nióbio, etóxido de titânio e propóxido de zircônio). Os óxidos metálicos foram adicionados a sóis preparados com base nos precursores metiltrimetoxisilano (MTMS) e 3-isocianatopropiltriethoxisilano (ICPTES) e outros aditivos poliméricos. Os resultados mostraram que todos os aditivos metálicos foram eficientes para produzir um revestimento sol-gel homogêneo, resistentes e sem defeitos. Entretanto quanto a resistência a corrosão em meio salino (3,5%) a adição de zircônio mostrou resultados mais efetivos do que os outros metais.

Já o trabalho de Izadi et al, 2019, mostrou uma outra inovação nessa área de estudo com uso de um aditivo inorgânico, argila montimorilonita, e um extrato orgânico com base em manjeriço, chamado de inibidor verde, outra linha de estudo que vem crescendo no sentido de utilizar compostos orgânicos de fontes naturais como inibidores. A montimorilonita é uma argila que apresenta entre suas lamelas cátions que podem ser trocados por moléculas orgânicas gerando um material funcionalizado. No trabalho em questão, realizou-se a troca iônica da argila com introdução de moléculas do extrato de manjeriço e esse material foi adicionado ao sol-gel preparado com base nos precursores TEOS/TEMS (triethoxymethylsilano). O revestimento final obtido aplicado ao substrato metálico de aço por dip-coating apresentou eficiência em relação a resistência à corrosão particularmente na maior concentração de argila funcionalizada estudada (10g/L), tendo sido observado que o inibidor verde é liberado das camadas da montimorilonita chegando a interface metal/revestimento via difusão onde forma quelatos com íons  $Fe^{2+}$  levando a formação de um filme fino que age como inibidor de corrosão.

Em um trabalho similar (Santana et al, 2016), os autores investigaram o uso da argila laponita (tamanho nanométrico) e de sal de cério para promover melhoria das propriedades anticorrosivas. Esse material foi adicionado ao sol-gel preparado com base nos precursores TEOS/ GPTMS (3-glicidoxipropiltrimetoxissilano), testaram-se sistemas com base no uso somente da argila e argila mais o sal de cério. Foi observado que a presença da argila diminui a velocidade de difusão do eletrólito (NaCl) e quando há a presença do cério a resistência à corrosão é melhorada, pois o cério é um metal de conhecida aplicação como anticorrosivo.

Há ainda na literatura registros do uso de nanopartículas de sílica (Mora et al., 2017), grafeno (Kumar et al., 2021) e nanodiamantes (Nezamdoust et al., 2020) para melhoria das propriedades mecânica dos revestimentos e das propriedades anticorrosivas, além de uma infinidade de outras abordagens.

#### **4 CONSIDERAÇÕES FINAIS**

Vivemos cada vez mais num contexto mundial de preocupação justificável com o meio ambiente e com a procura por meios mais sustentáveis para se viver em nosso planeta. Haja vista a questão recente da pandemia do COVID-19, quem pode garantir que esse e outros vírus não são uma consequência do desequilíbrio que o homem tem imposto ao planeta ao longo dos séculos?

Desta forma, todos os setores industriais e da sociedade têm sido conclamados a

buscar cada vez mais implementar práticas sustentáveis e minimizar os impactos gerados pelos produtos que utilizamos. Os metais, dentro desse contexto, são materiais fundamentais numa sociedade moderna e sua importância é fora de questionamentos. Entretanto são materiais suscetíveis a corrosão, fenômeno este que precisa ser controlado para prolongar a vida útil do produtos e equipamentos metálicos e diminuir o impacto econômico gerado pelo desgaste precoce desses materiais.

Muito se tem estudado sobre formas de inibir os processos corrosivos e muitos métodos eficientes vem sendo desenvolvidos. Contudo muitos deles, inclusive os mais eficientes, incluem uso de metais pesados e/ou tóxicos como o cromo VI e justamente no sentido de buscar alternativas sustentáveis, os revestimentos inorgânicos vêm sendo estudados, aplicados e aperfeiçoados.

Os principais estudos realizados já mostram o método sol-gel como uma boa alternativa, dada sua baixa complexidade e seu perfil não poluidor, e a fabricação de revestimentos híbridos como ótima opção para se obter materiais com propriedades de barreira e resistência mecânica e corrosiva melhoradas. Além da potencialidade demonstrada pela introdução de substâncias como argilas, óxido inorgânicos, nanopartículas, grafeno, entre outros que agregam propriedades a esses revestimentos.

Os estudos continuam avançando na busca de revestimentos cada vez mais eficientes, menos custosos, mais sustentáveis e que possam, quem sabe, a curto ou longo prazo substituírem os processos inibidores de corrosão não sustentáveis e contribuir para o desenvolvimento de um mundo melhor para todos.

### **AGRADECIMENTOS**

Os autores agradecem à Fundação de Amparo à Pesquisa do Estado do Rio de Janeiro (FAPERJ).

## REFERÊNCIAS

ALCANTARA-GARCIA, A.; GARCIA-CASAS, A.; MORALES, J. A., The effect of the organosilane content on the barrier features of sol-gel anticorrosive coatings applied on carbon steel, *Progress in Organic Coating*, v. 139, 105418, 2020.

ALFAYA, A. A. S.; KUBOTA, L. T., A utilização de materiais obtidos pelo processo de sol-gel na construção de Biossensores, *Química Nova*, v. 25, n. 5, p.835-841, 2002.

ALIBAKHSHI, E.; AKBARIAN, M.; RAMEZANZADEH, M.; RAMEZANZADEH, B.; MAHDAVIAN, M., Evaluation of the corrosion protection performance of mild steel coated with hybrid sol-gel silane coating in 3.5 wt.% NaCl solution, *Progress in Organic Coatings*, v. 123, p. 190-200, 2018.

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

ÁLVAREZ, D., COLLAZO, A., PÉREZ, C., Structural characterization and barrier properties of hybrid sol-gel films applied on tinplate, *Surface & Coatings Technology*, v. 321, p. 108–117, 2017.

ALVES, M. G. E; SANTOS, S. F., Revisitando o tema pigmentos cerâmicos com ênfase na cor amarela e aspectos ambientais, *Brazilian Journal of Development*, v. 6, n. 10, p.74649-74663, 2020.

ASKELAND, D. R.; PHULÉ, P. P. *Ciência e Engenharia dos Materiais*. São Paulo-SP. Editora Cengage Learning. 2008.

BACH, L. X.; THUAN, D. V.; THU, V. T. H.; PHAN, T. B.; HOAI, V. N. S.; NAM, N. D., An investigation on titania multilayer coatings for enhanced corrosion resistance of carbon steel in simulated seawater by sol-gel dip coating, *Journal of Materials Research and Technology*, v. 8, n. 6, p. 6400–6406, 2019.

BETAEQ - Startup brasileira de comunicação e ensino específicos em Engenharia Química, Produção do Aço, 2019. Disponível em: <https://betaeq.com.br/index.php/2019/05/03/producao-de-aco/> Acessado em 12/03/2021.

BETANCOURT-PARRA, S.; DOMÍNGUEZ-ORTIZ, M. A.; MOSQUERA-PALACIO, D. M.; HERRERA-GUERRA; J.; RÍOS-RENDÓN, C. M.; VILLA; C. E., Deposición de capas funcionales sobre esmaltes cerámicos mediante la técnica sol-gel (revisión), *Ingenius*, n. 21,. p. 9-20, 2019.

CENDRON, S. W.; AZAMBUJA, D. S., Revestimentos a base de TEOS/ácido fosfônico como tratamento anticorrosivo para a liga AA2024-T3, *Revista Matéria*, v. 21, n. 4, p. 943– 952, 2016.

CHIAVERINI, V., *Aços e Ferros Fundidos*, Editora ABM, São Paulo, 2008.

COLLINSON, M. M.; HOWELLS, A. R., Sol-gels and electrochemistry, *Analtical*

Chemistry, n. 1, p. 702A-709A, 2000.

DI SARLI, A. R.; CULCASI, J. D.; TOMACHUK, C. R.; ELSNER, C. I.; FERREIRA-JR., J. M., COSTA, I., A conversion layer based on trivalent chromium and cobalt for the corrosion protection of electrogalvanized steel, *Surface and Coating Technology*, v. 258, p. 426-436, 2014.

DÍAZ, J. J.; IBÁÑEZ, M. M.; ESCOLANO, M. H.; CABEDO, L.; IZQUIERDO, R.; SUAY, J.; GURRUCHAGA, M.; GONI, I., Study of the degradation of hybrid sol-gel coatings in aqueous medium, *Progress in Organic Coatings*, v. 77, p. 1799-1806, 2014.

FONTINHA, I. R.; MOREIRA, E.; SALTA, M. M.; ZHELUDKEVICH, M. L.; FERREIRA, M. G. S.; Effect of the metallic cleaning and oxidizing pre-treatments on the corrosion behaviour of sol-gel hybrid coated en aw-6063 alloy, *Corrosão e Proteção de Materiais*, v. 33, n. 3, p. 38-43, 2014.

GENTIL, V. *Corrosão*. 5ª edição. Rio de Janeiro-RJ. Editora LTC. 2007.

GRUPO AÇO CEARENSE, *Conheça os principais tipos de aço e suas aplicações*, 2017, Disponível em: <https://www.grupoacocearense.com.br/blog/vender-mais/principais-tipos-de-aco/> Acessado em 12/03/2021.

Imianowsky, G. W.; Walendowsky, M. A., Os principais aços carbono utilizados na construção civil. Disponível em: <http://www.crea-sc.org.br/portal/arquivosSGC/a%C3%A7os%20carbono%20constru%C3%A7%C3%A3o%20civil.pdf>. Acessado em 12/03/2021.

HAMIDON, T. S.; HUSSIN, M. H., 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*, v. 140, 105478, 2020.

HU, J.; LI, Q.; ZHONG, X.; ZHANG, L.; CHEN, B.; Composite anticorrosion coatings for AZ91D magnesium alloy with molybdate conversion coating and silicon sol-gel coatings, *Progress in Organic Coatings*, v. 66, p. 199-205, 2009.

ICZ – Instituto de Materiais Ferrosos, *Corrosão*, Disponível em: <http://www.icz.org.br/corrosao.php>, Acessado em 15/03/2021.

IZADI, M.; SHAHRABI, T.; MOHAMMADI, I.; RAMEZANZADEH, B., Synthesis of impregnated Na-montmorillonite as an eco-friendly inhibitive carrier and its subsequent protective effect on silane coated mild steel, *Progress in Organic Coatings*, v. 135, p. 135-147, 2019.

JIAN, S.-Y.; CHU, Y.-R.; LIN, C.-S., Permanganate conversion coating on AZ31 magnesium alloys with enhanced corrosion resistance, *Corrosion Science*, v. 93, p. 301-309, 2015.

KHOSRAVI H, S.; VEERAPANDIYAN, V. K.; VALLANT, R., REICHMANN, K., Effect of processing conditions on the structural properties and corrosion behavior of TiO-SiO multilayer coatings derived via the sol-gel method, *Ceramics International*, v.



46, n. 11, Part A, p. 17741-177511, 2020.

SILVA, K. A., SILVA, L. S. V., VASCONCELLOS, M. S., SANTOS, S. F., SANTANA, A. I. C., Etilenodiamina como inibidor de corrosão dos aços inoxidáveis austeníticos 304 e 316 em meio ácido, *Revista UNIVAP*, v. 26, n. 51, p. 191-200, 2020.

KUMAR, S. S. A.; BASHIR, S.; RAMESH, K.; RAMESH, S., New perspectives on Graphene/Graphene oxide based polymer nanocomposites for corrosion applications: The relevance of the Graphene/Polymer barrier coatings, *Progress in Organic Coatings*, v. 154, 106215, 2021.

KUNST, S. R.; LONGHI, M.; BELTRAMI, L. V. R.; ZINI, L. P.; BONIATTI, R.; CARDOSO, H. R. P.; VEJA, M. R. O.; MALFATTI, C.F., Effect of concentrations of plasticizers on the sol-gel properties developed from alkoxides precursors, *Polímeros*, v. 27, p. 346-352, 2017.

MENEZES, F. L.; E. TENTARDINI, E. K.; CASTRO, M. M. R.; Caracterização eletroquímica de filmes ZrN e ZRSiN depositados sobre o aço inoxidável 316l após um longo período de imersão em solução salina. *The Journal of Engineering and Exact Sciences*, v. 5, n. 3, p. 0238-0243, 2019.

MORA, L. V.; NAIK, S.; PAUL, S.; DAWSON, R.; NEVILLE, A., BARKER, R., Influence of silica nanoparticles on corrosion resistance of sol-gel based coatings on mild steel, *Surface and Coatings Technology*, v. 324, n. 15, p. 368-375, 2017.

MORA, L. V.; NAIK, S.; PAUL, S.; RICHARD, D.; NEVILLE, A.; BARKER, R., Influence of silica nanoparticles on corrosion resistance of sol-gel based coatings on mild steel, *Surface and Coatings Technology*, v. 324, n. 15, p. 368-375, 2017.

NASSAR, E. J., CIUFFI, K. J., GONÇALVES, R. R., MESSADDEQ, Y., RIBEIRO, S. J. L., Filmes de titânio-silício preparados por “spin” e “dip-coating”, *Química Nova*, v.26, n. 5, p. 674-677, 2003.

NEZAMDOUST, S.; SEIFZADEH, D.; HABIBI-YANGJEH, A., Nanodiamond incorporated sol-gel coating for corrosion protection of magnesium alloy, *Transactions of Nonferrous Metals Society of China*, v. 30, n. 6, p. 1535-1549, 2020.

NUNES, L.P. *Fundamentos de Resistência à Corrosão*, Rio de Janeiro: Editora Interciência, 2007.

RUELA, M. S. P.; SILVEIRA, D. M., Corrosão de aço galvanizado em soluções ácidas, *The Journal of Engineering and Exact Sciences*, v. 3, n. 8, p. 1250-1258, 2017.

SANTANA, I.; PEPE, A.; SCHREINER, W.; CERÉ, S. P. S., Hybrid sol-gel coatings containing clay nanoparticles for corrosion protection of mild steel, *Electrochimica Acta*, v. 203, n. 10, p. 396-403, 2016.

SANTOS, S. F.; SANTOS, M. L.; ALMEIDA, L. E.; COSTA JR, N. B.; GIMENEZ, I. F.; ARAKI, K.; MAYER, I.; ENGELMANN, F. M.; TOMA, H. E.; BARRETO, L. S., Fluorescent tetra-ruthenated porphyrins embedded in monolithic SiO<sub>2</sub> gels by the sol-gel

process, *Journal of Colloid and Interface Science*, v. 305, p. 264–269, 2007.

SHACKELFORD, J. F., 2008, *Ciência dos Materiais*, 6 edição, Editora Pearson Prentice Hall. São Paulo-SP

SULEIMAN, R. K.; KUMAR, A. M.; RAHMAN, M. M.; AL-BADOUR, F. A.; MELIANI, M. H., SALEH, T. A.; Effect of metal oxide additives on the structural and barrier properties of a hybrid organosilicon sol-gel coating in 3.5% NaCl médium, *Progress in Organic Coatings*, v. 148, 105825, 2020.

TAPANES, N. C. O., SANTOS, A. A., SANTANA, A. I. C., SILVA, N. C., GAIDZINSKI, R., PEREZ, R. S., Anticorrosivo para uso de aço microligado em contacto com diesel de alto enxofre utilizado em embarcações marítimas, *Brazilian Journal of Development*, v.6, n.6, p. 36929-36949, 2020.