

UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO DE JANEIRO
CENTRO DE CIÊNCIAS MATEMÁTICAS E DA NATUREZA – CCMN
INSTITUTO DE QUÍMICA – IQ
DEPARTAMENTO DE INOGÂNICA

Thayon Tayson Corrêa de Alcantara

Síntese e aplicação de óxidos mistos de Al e Ti como revestimento anticorrosivo do
aço carbono 1020 em meio de cloreto

Rio de Janeiro

2017

Thayon Tayson Corrêa de Alcantara

Síntese e aplicação de óxidos mistos de Al e Ti como revestimento anticorrosivo do aço carbono 1020 em meio de cloreto.

Trabalho de Conclusão de Curso apresentado ao Instituto de Química da Universidade Federal do Rio de Janeiro, como parte dos requisitos necessários à obtenção do grau de Químico com Atribuições Tecnológicas.

Orientador: Eliane D'Elia

Coorientador: Emerson Schwingel Ribeiro

Rio de Janeiro

2017

Síntese e aplicação de óxidos mistos de Al e Ti como revestimento anticorrosivo do aço carbono 1020 em meio de cloreto

Thayon Tayson Corrêa de Alcantara

Orientadora: Eliane D'Elia

Coorientador: Emerson Schwingel Ribeiro

Projeto final submetido ao corpo docente do Instituto de Química da Universidade Federal do Rio de Janeiro (IQ/UFRJ), como parte dos requisitos necessários à obtenção do diploma de Químico com Atribuições Tecnológicas.

Aprovado por:

Dr^a. Eliane D'Elia (Orientadora)
Instituto de Química – UFRJ

Dr. Emerson Schwingel Ribeiro (Coorientador)
Instituto de Química – UFRJ

Dr^a. Iracema Takase
Instituto de Química – UFRJ

Dr^a. Leila Yone Reznik
Escola de Química – UFRJ

Rio de Janeiro

2017

Dedico este trabalho aos amigos Maira Nudelman (*in memoriam*) e Rafael Campos (*in memoriam*), cuja simplicidade e senso de justiça serão sempre um exemplo para todos nós.

Agradecimentos

Gostaria de começar agradecendo a professora Eliane D'Elia e o professor Emerson Schwingel Ribeiro pelas orientações e pela oportunidade de trabalhar neste projeto, sem os quais não seria possível adquirir todo o conhecimento ao decorrer do trabalho.

Agradeço a toda equipe do LabEE e LaDANM em especial aos colegas de laboratório Cristiano Nunes, Yuri Hemerly, Rafael Calazans, Matheus Rangel, José Guilherme, Patrícia Crisóstomo, Isabel Hernades, Daniela Ramos e Renan Muniz cujas conversas e conselhos foram diversas vezes essenciais para execução deste trabalho.

Agradeço também aos velhos amigos do AMRJ em especial o Luiz Aguiar, Elione Dantas, Stenio Aguiar, Joabe Salles, Edson Ferreira, Ari Santos e Vivian Lopes cuja compreensão e preocupação nos momentos de estudo tornaram possível o meu ingresso à UFRJ.

Não só agradeço a compreensão, mas também peço desculpas a muitos dos meus familiares, por nem sempre estar presente nas reuniões em família, muitas vezes sacrificadas por conta dos estudos.

Agradeço todos os professores e técnicos administrativos do Instituto de Química da UFRJ em especial a professora e diretora Cassia Curan por sua intensa dedicação, ao longo desses anos, na administração geral do IQ, a técnica administrativa Sônia Bulhões por todo esforço aplicado quando se trata de ajudar a classe discente, aos professores Joel Jones e Flávia Martins, os quais considero como verdadeiros pais na universidade.

Agradeço ainda a todos os amigos de turma de Química com atribuições tecnológicas de 2010, não só os que chegaram ao final do curso, mas também os que por diversos motivos tiveram que tomar caminhos diferentes. Enfrentar essa batalha ao lado de vocês durante esse tempo foi de fato uma das melhores coisas que aconteceram na graduação.

Aos meus amigos Matheus Valença, José Raphael, Jessica Milagre, Yasmin Laranjeira, Igor Vogel, Cyrus Andriolo, Luis Felipe, Guilherme Barros, Raísa Gioia, Vinicius Grilo, Lucas Martins, Diana Roza agradeço por todas as experiências compartilhadas, todas as conversas, momentos de lazer, pelo apoio nos momentos difíceis e, sobretudo por fazerem parte das melhores fases da minha graduação.

Agradeço as duas irmãs que ganhei ao longo desses anos no curso de Química, Nathália Pontes e Viviane Azevedo. Agradeço os puxões de orelha em meus momentos de dispersão, as diversas vezes em que ofereceram um ombro amigo nos momentos difíceis. Agradeço toda a força que me deram e que me permitiu continuar sempre seguindo em frente e acima de tudo agradeço todas as adversidades que puseram em prova a nossa amizade, e diferentemente do que se espera a tornou ainda mais forte.

Agradeço a minha tia Sandra Corrêa cuja paciência e ajuda foram fundamentais para finalização deste trabalho.

Agradeço ao meu irmão Luã Thiganah por estar presente e sempre me apoiar em qualquer momento que seja. Sou extremamente grato por saber que sempre poderei contar com você ao meu lado.

Agradeço ao meu pai Almir Santana por todos os conselhos dados ao longo de todos esses anos. Tenho certeza que eles foram de extrema ajuda para as tomadas de decisões nos momentos mais difíceis.

Por último e definitivamente não menos importante, gostaria de agradecer a minha mãe Gleidis Maria por todo apoio e dedicação ao longo de toda essa difícil jornada. Muito obrigado por sempre acreditar, mesmo nos momentos em que nem mesmo eu acreditava, e nunca deixar que eu desistisse. Sem dúvidas que meu sucesso não seria o mesmo sem você.

“O segredo da vitória está em conhecer a si mesmo e a seu adversário.”

Gichin Funakoshi

RESUMO

Revestimentos baseados em processos de fosfatização são vastamente conhecidos por suas características de proteção contra corrosão, quando associados a esquemas de pintura. No entanto sua utilização é extremamente prejudicial ao meio ambiente devido a enorme quantidade de resíduos poluentes. Novos revestimentos protetores que sejam alternativos à fosfatização são, portanto, promissores. Além de ser um processo de simples aplicação, a formação de revestimentos a base de alcóxidos gerados a partir de processo Sol-Gel, é menos prejudicial que revestimentos baseados em cromatização ou fosfatização. Estudos sobre a aplicação de óxidos de alumínio e outros metais, como revestimentos protetores da corrosão, demonstram que são efetivos na inibição da corrosão, no entanto óxidos mistos de alumínio e titânio a partir do processo Sol-Gel ainda não foram estudados. Neste trabalho foi verificada a ação anticorrosiva do óxido misto de titânio e alumínio aplicado em amostras de aço carbono 1020 e sinterizados em diferentes temperaturas. Foram realizadas medidas de impedância eletroquímica, curvas de polarização potenciodinâmica e análise de MEV/EDS com placas de aço carbono 1020 revestidas com óxidos mistos e também com óxidos de alumínio e titânio puros. Os resultados referentes aos óxidos mistos sinterizados a 600 °C mostraram uma boa resistência à corrosão.

LISTA DE ILUSTRAÇÕES

<p><i>Figura 1: Subdivisões do Dip Coating. (a) Imersão; (b) start-up; (c) deposição; (d) drenagem; (e) evaporação; (f) processo de revestimento contínuo. Fonte: Adaptado de BRINKER, 1990.</i></p>	27
<p><i>Figura 2: Fase de deposição do processo de dip coating em estado estacionário. Fonte: Adaptado de BRINKER, 1990.</i></p>	29
<p><i>Figura 3: Arranjo experimental para realizar medidas de impedância AC em sistemas eletroquímicos. Fonte: Adaptado de WOLYNEC, 2013.</i></p>	31
<p><i>Figura 4: Circuito elétrico equivalente de uma interface metal-eletrólito. Fonte: Adaptado de WOLYNEC, 2013.</i></p>	32
<p><i>Figura 5: Representação de Bode de Log Z versus log ω. Fonte: Adaptado de WOLYNEC, 2013.</i></p>	33
<p><i>Figura 6: representação de Bode de log - ϕ versus log ω. Fonte: Adaptado de WOLYNEC, 2013.</i></p>	Erro! Indicador não definido.
<p><i>Figura 7: Arranjo experimental para a determinação do potencial de corrosão. ET = eletrodo de trabalho; ER = eletrodo de referência. Fonte: Adaptado de WOLYNEC, 2013.</i></p>	35
<p><i>Figura 8: Arranjo experimental para levantamento de curvas de polarização. ET = eletrodo de trabalho; ER = eletrodo de referência; CE = contra-eletrodo. Fonte: Adaptado de WOLYNEC, 2013.</i></p>	36
<p><i>Figura 9: Curva de polarização obtida em um potenciostato para o caso de corrosão simples. Fonte: Adaptado de WOLYNEC, 2013.</i></p>	37
<p><i>Figura 10: Diagrama dos potenciais de circuito aberto dos aços-carbono, revestidos com Al₂O₃ (Al 100, Al 300 e Al 600) e sem revestimento.</i></p>	44
<p><i>Figura 11: Diagrama dos potenciais de circuito aberto dos aços-carbono, revestidos com TiO₂ (Ti 100, Ti 300 e Ti 600) e sem revestimento.</i></p>	45
<p><i>Figura 12: Diagrama dos potenciais de circuito aberto dos aços-carbono, revestidos com óxidos mistos (Misto 100, Misto 300 e Misto 600) e sem revestimento.</i></p>	46
<p><i>Figura 13: Curva de polarização do aço-carbono desengraxado sem revestimento.</i></p>	47
<p><i>Figura 14: Comparação das curvas de polarização do aço-carbono desengraxado sem revestimento (Branco) e com revestimento de óxido de Alumínio aquecido a 100 °C (Al 100), 300 °C (Al 300) e 600 °C (Al 600).</i></p>	49
<p><i>Figura 15: Comparação das curvas de polarização do aço-carbono desengraxado sem revestimento (Branco) e com revestimento de óxido de Titânio aquecido a 100 °C (Ti 100), 300 °C (Ti 300) e 600 °C (Ti 600).</i></p>	50
<p><i>Figura 16: Comparação das curvas de polarização do aço-carbono desengraxado sem revestimento (Branco) e com revestimento de óxido misto de Titânio e Alumínio aquecido a 100 °C (Misto 100), 300 °C (Misto 300) e 600 °C (Misto 600).</i></p>	51
<p><i>Figura 17: Comparação das curvas de polarização do aço-carbono desengraxado sem revestimento (Branco) e com revestimento dos óxidos aquecidos a 100 °C.</i></p>	52
<p><i>Figura 18: Comparação das curvas de polarização do aço carbono desengraxado sem revestimento (Branco) e com revestimento dos óxidos aquecidos à 300 °C.</i></p>	53
<p><i>Figura 19: Comparação das curvas de polarização do aço carbono desengraxado sem revestimento (Branco) e com revestimento dos óxidos aquecidos a 600 °C.</i></p>	54
<p><i>Figura 20: Diagrama de Bode do aço-carbono desengraxado e sem revestimento.</i></p>	55
<p><i>Figura 21: Diagrama de Bode do aço-carbono com revestimento de óxido de Alumínio aquecidos a 100 °C (Al 100).</i></p>	56

<i>Figura 22: Diagrama de Bode do aço-carbono com revestimento de óxido de Alumínio aquecidos a 300 °C (Al 300).</i>	57
<i>Figura 23: Diagrama de Bode do aço-carbono com revestimento de óxido de Alumínio aquecidos a 600 °C (Al 600).</i>	58
<i>Figura 24: Diagrama de Bode do aço-carbono com revestimento de óxido de Titânio aquecido a 100 °C (Ti 100).</i>	59
<i>Figura 25: Diagrama de Bode do aço-carbono com revestimento de óxido de Titânio aquecido a 300 °C (Ti 300).</i>	60
<i>Figura 26: Diagrama de Bode do aço-carbono com revestimento de óxido de Titânio aquecido a 600 °C (Ti 600).</i>	60
<i>Figura 27: Diagrama de Bode do aço-carbono revestido com óxidos mistos aquecidos a 100 °C (Misto 100).</i>	61
<i>Figura 28: Diagrama de Bode do aço carbono revestido com óxidos mistos aquecidos a 300 °C (Misto 300).</i>	62
<i>Figura 29: Diagrama de Bode do aço-carbono revestido com óxidos mistos aquecidos a 600 °C (Misto 600).</i>	63
<i>Figura 30: Morfologia superficial do corpo de prova revestido com óxido de Alumínio aquecido a 100°C.</i>	65
<i>Figura 31: Morfologia superficial do corpo de prova revestido com óxido de Alumínio aquecido a 300°C.</i>	66
<i>Figura 32: Morfologia superficial do corpo de prova revestido com óxido de Alumínio aquecido a 600°C.</i>	67
<i>Figura 33: Morfologia superficial do corpo de prova revestido com óxido de Alumínio aquecido a 600°C.</i>	68
<i>Figura 34: Morfologia superficial do corpo de prova revestido com óxido de Alumínio aquecido a 600°C.</i>	69
<i>Figura 35: Morfologia superficial do corpo de prova revestido com óxido de Titânio aquecido a 100°C.</i>	70
<i>Figura 36: Morfologia superficial do corpo de prova revestido com óxido de Titânio aquecido a 300°C.</i>	71
<i>Figura 37: Morfologia superficial do corpo de prova revestido com óxido de Titânio aquecido a 600°C.</i>	72
<i>Figura 38: Morfologia superficial do corpo de prova revestido com óxido misto aquecido a 100°C.</i>	73
<i>Figura 39: Morfologia superficial do corpo de prova revestido com óxido misto aquecido a 300°C.</i>	74
<i>Figura 40: Morfologia superficial do corpo de prova revestido com óxido misto aquecido a 600°C.</i>	75
<i>Figura 41: Morfologia superficial do corpo de prova revestido com óxido misto aquecido a 600°C.</i>	76
<i>Figura 42: Morfologia superficial do corpo de prova revestido com óxido misto aquecido a 600°C.</i>	77
<i>Figura 43: Morfologia superficial do corpo de prova sem revestimento.</i>	78
<i>Figura 44: Área analisada do aço-carbono sem revestimento.</i>	79
<i>Figura 45: Espectro de energia dispersiva do aço-carbono sem revestimento.</i>	80
<i>Figura 46: Área analisada do aço-carbono revestido com Al₂O₃, aquecido a 100 °C.</i>	80

<i>Figura 47: Espectro de energia dispersiva do depósito de óxido de Alumínio, aquecido a 100 °C.</i>	81
<i>Figura 48: Área analisada do aço-carbono revestido com TiO₂, aquecido a 100 °C.</i>	82
<i>Figura 49: Espectro de energia dispersiva do depósito de óxido de Titânio, aquecido a 100 °C.</i>	82
<i>Figura 50: Área analisada do aço-carbono revestido com óxidos mistos, aquecidos a 100 °C.</i>	83
<i>Figura 51: Espectro de energia dispersiva do depósito de óxido misto, aquecido a 100 °C.</i>	83

LISTA DE TABELAS

<i>Tabela 1: Valores de potenciais de circuito aberto, ECA, após a estabilização, referente à figura 9.....</i>	<i>44</i>
<i>Tabela 2: Valores de potenciais de circuito aberto, ECA, após a estabilização, referente à figura 10.....</i>	<i>45</i>
<i>Tabela 3: Valores de potenciais de circuito aberto, ECA, após a estabilização, referente à figura 11.....</i>	<i>46</i>
<i>Tabela 4: Parâmetros eletroquímicos obtidos pela extrapolação do ramo anódico com o potencial de circuito aberto ECA, para corpos de prova sem revestimento.....</i>	<i>48</i>
<i>Tabela 5: Parâmetros eletroquímicos obtidos pela extrapolação do ramo anódico com o potencial de circuito aberto, ECA, para corpos de prova revestidos com óxidos de Alumínio.</i>	<i>50</i>
<i>Tabela 6: Parâmetros eletroquímicos obtidos pela extrapolação do ramo anódico com o potencial de circuito aberto, ECA, para corpos de prova revestidos com óxidos de Titânio.</i>	<i>51</i>
<i>Tabela 7: Parâmetros eletroquímicos obtidos pela extrapolação do ramo anódico com o potencial de circuito aberto, ECA, para corpos de prova revestidos com óxidos mistos.....</i>	<i>52</i>
<i>Tabela 8: Tabela dos tipos de revestimentos e seus respectivos valores do módulo de impedância em 0,01 Hz.</i>	<i>63</i>
<i>Tabela 9: Dados referentes ao espectro de energia dispersiva do depósito de óxido de Alumínio.....</i>	<i>81</i>
<i>Tabela 10: Dados referentes ao espectro de energia dispersiva do depósito de óxido de Titânio, aquecido a 100 °C.....</i>	<i>82</i>
<i>Tabela 11: Dados referentes ao espectro de energia dispersiva do depósito de óxido misto, aquecido a 100 °C.</i>	<i>84</i>

Sumário

1. INTRODUÇÃO	15
1.1- Corrosão e seus mecanismos	17
1.2- Formas de corrosão	18
1.3- Custos da corrosão	20
1.3.1- Custos diretos e indiretos	20
1.3.2- Estatísticas da corrosão	20
1.4- Revestimentos inorgânicos	21
1.4.1- Fosfatização	22
1.4.2- Cromatização	23
1.5- Sol-Gel e seus mecanismos	24
1.5.1- Processamento Sol-Gel	24
1.5.2- Formação do filme	26
1.5.3- Filmes e revestimentos	29
1.5.4- Filmes de proteção	30
1.6. Técnicas eletroquímicas.....	30
1.6.1- Espectroscopia de impedância Eletroquímica	30
1.6.2 – Curva de polarização potenciodinâmica.....	33
2. OBJETIVOS	38
2.1- Objetivo geral	38
2.2- Objetivos específicos	38
3. MATERIAIS E MÉTODOS	39
3.1- Materiais.....	39
3.2- Métodos	40
3.2.1- Preparação do sol de Titânio	40
3.2.2- Preparação do sol de Alumínio	40
3.2.3- Síntese do sol de óxido misto	41
3.2.4- Preparo dos corpos de prova.....	41
3.2.5- Deposição dos óxidos	41
3.2.6- Sinterização dos óxidos	42
3.2.7- Preparo da solução de NaCl 3,5% (m/v)	42

3.2.8- Ensaio eletroquímico	42
3.2.8.1 - Espectroscopia de Impedância Eletroquímica	43
3.2.8.2 - Curva de Polarização	43
3.2.9- Microscopia Eletrônica de Varredura	43
4 - RESULTADOS E DISCUSSÃO	44
4.1 – Ensaio Eletroquímico	44
4.1.1 – Curvas de potencial de circuito aberto.	44
4.1.2 – Curvas de Polarização Potenciostática	47
4.1.2 – Espectroscopia de Impedância Eletroquímica	55
4.2 – Microscopia Eletrônica de Varredura	65
4.3 – Espectroscopia de Energia Dispersiva	79
5 - CONCLUSÃO	85
6 - REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	86

1. INTRODUÇÃO

A corrosão pode ser definida como a deterioração de um material metálico, por ação química ou eletroquímica do meio. A deterioração causada pela interação físico-química entre o material e o seu meio operacional representa alterações prejudiciais indesejáveis, sofridas pelo material, tais como desgaste, variações químicas ou modificações estruturais, tornando-o impróprio para uso. **(GENTIL, 2011).**

Os aços carbono são ligas metálicas formadas majoritariamente por ferro e carbono, largamente utilizados em aplicações industriais e de engenharia, embora a sua alta taxa de corrosão em ambientes agressivos sempre foi considerado um grande problema.

O uso de revestimentos é especialmente recomendado para proteger essas ligas em temperaturas moderadas. A resistência à oxidação pode ser melhorada com aplicação de revestimento. Diversas camadas de revestimento podem ser utilizadas para aumentar suas propriedades de resistência à corrosão e oxidação **(LI, 2009).**

Os revestimentos não metálicos inorgânicos são aqueles constituídos de compostos inorgânicos que são depositados diretamente na superfície metálica ou formados sobre essa superfície. Entre os diversos revestimentos inorgânicos depositados sobre superfícies metálicas, os óxidos se destacam por sua resistência à corrosão em elevadas temperaturas **(GENTIL, 2011).**

Dentre a classe dos revestimentos não metálicos inorgânicos estão os revestimentos cerâmicos que são conhecidos por serem uma promissora tecnologia de superfície pela sua avançada resistência à corrosão, oxidação e ao desgaste. Existem muitas formas para se obter revestimentos cerâmicos sobre corpos metálicos. Dentre elas, o processo sol-gel é considerada uma das mais promissoras técnicas por ser simples, de fácil implementação, relativamente barata e permite revestir as mais complexas formas geométricas **(LI, 2009).**

O processo sol-gel envolve o crescimento de redes inorgânicas através da formação de uma suspensão coloidal de espécies sólidas em um líquido (sol), que é convertido em gel através da poli condensação do sol. A microestrutura dos

revestimentos cerâmicos obtidos a partir do processo sol-gel depende do método de síntese, condições de reação, temperatura de recozimento e dopantes **(GIL,2016)**. Ao mesmo tempo o processo sol-gel fornece um preciso controle de sua composição e uma facilidade no controle de dopantes até determinado nível. Diversas pesquisas foram realizadas na aplicação de revestimentos de SiO_2 , Al_2O_3 , CeO_2 , nano- TiO_2 , $\text{ZrO}_2\text{-SiO}_2$, $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ a partir da técnica sol-gel para proteger diversos materiais metálicos como aço macio, aço inox, magnésio, alumínio e suas ligas do processo de corrosão. Segundo LI (2009), a alumina é um dos mais importantes revestimentos protetores, por ser excelente isolante e ter uma baixa condutividade elétrica, o que a torna um revestimento protetor ideal. **(ZHELUDKEVICH, 2005)**. A alumina apresenta um comportamento hidrofóbico e coeficientes de dilatação térmica incompatíveis com aço carbono **(LI,2009)**

A titânia, TiO_2 , tem alta estabilidade química, resistência ao calor e baixa condutividade elétrica, tornando-a um excelente material anticorrosivo. Embora os filmes de TiO_2 sejam largamente utilizados em catálise química, pouco se sabe sobre a utilização deles como revestimentos protetores para corpos de aço carbono. **(ZHELUDKEVICH, 2005)**.

A proposta deste trabalho foi utilizar uma mistura do TiO_2 (óxido de titânio) e Al_2O_3 (óxido de alumínio), sintetizados por meio do processo sol-gel, como revestimento de aço carbono, com o intuito de inibir processos corrosivos.

1.1- Corrosão e seus mecanismos

De acordo com VLACK (2000), corrosão é a deterioração e a perda de um material devido a um ataque químico ou eletroquímico. As condições que favorecem a corrosão envolvem tanto alterações químicas quanto eletrônicas e estão constantemente presentes.

Apenas em condições ideais a corrosão pode ser completamente evitada. Os materiais deveriam ser completamente uniformes sem heterogeneidades, quer em composição, quer em estrutura e as vizinhanças deveriam também ser inteiramente uniformes. Embora seja impossível atingir essas condições, é possível minimizar a corrosão consideravelmente, o que implica num aumento de vida do produto. Para isso é preciso trabalhar o mais próximo possível desse estado ideal. **(VLACK, 2000)**.

Segundo GENTIL (2011), no estudo dos processos corrosivos devem ser sempre consideradas as variáveis dependentes do material metálico, do meio corrosivo e das condições operacionais, pois o estudo dessas variáveis permitirá indicar o melhor material para ser utilizado em determinados equipamentos ou instalações. Dentre essas variáveis devem ser consideradas:

- Material metálico - composição química, presença de impurezas, processos de obtenção, tratamentos térmicos e mecânicos, estado da superfície, forma, união de materiais, contato com outros metais;
- Meio corrosivo - composição química, concentração, impurezas, pH, teor de oxigênio, pressão, sólidos suspensos;
- Condições operacionais - solicitações mecânicas, movimento relativo entre material metálico e meio, condições de imersão no meio, meios de proteção contra a corrosão, operação contínua ou intermitente.

Podem ser apresentados diferentes mecanismos, de acordo com o meio corrosivo e o material utilizado. Considera-se, no mecanismo eletroquímico, a ocorrência de reações químicas com transferência de elétrons através de uma interface ou eletrólito. No mecanismo químico, há reações químicas diretas entre o material metálico, ou não metálico, e o meio corrosivo, não havendo geração de corrente elétrica, diferente do mecanismo anterior.

Na corrosão eletroquímica, os elétrons são cedidos em uma determinada região e recebidos em outra. Esse processo eletroquímico de corrosão é composto de três etapas principais:

- Processo anódico - passagem dos íons para a solução;
- Deslocamento dos elétrons e íons - transferências dos elétrons das regiões anódicas para as regiões catódicas pelo circuito metálico e difusão de ânions e cátions na solução;
- Processo catódico - recepção de elétrons, na área catódica, pelos íons ou moléculas existentes na solução.

Como é seguida a Lei de Faraday, a intensidade do processo de corrosão pode ser avaliada tanto pelo número de cargas dos íons que se descarregam no catodo, como pelo número de elétrons que migram do anodo para o catodo. **(GENTIL, 2011).**

1.2- Formas de corrosão

De acordo com GENTIL (2011), os tipos de corrosão podem ser apresentados considerando a forma de ataque e as inúmeras causas da corrosão e seus mecanismos. Assim pode-se classificar a corrosão segundo uma série de fatores como a morfologia, as causas, os fatores mecânicos, o meio corrosivo e a localização do ataque. A caracterização segundo a morfologia auxilia bastante no entendimento do mecanismo e na aplicação de medidas adequadas de proteção. Entre elas destacam-se as seguintes características fundamentais das diferentes formas de corrosão:

- Uniforme: a corrosão se processa em toda a superfície, ocorrendo perda uniforme de espessura.
- Por placas: a corrosão se localiza em algumas regiões da superfície metálica e não em toda a extensão, formando placas com escavações.
- Alveolar: a corrosão se processa na superfície metálica produzindo sulcos ou escavações semelhantes a alvéolos apresentando fundo arredondado e profundidade geralmente menor que o seu diâmetro.

- Intergranular: a corrosão se processa entre os grãos de rede cristalina do material metálico, o qual perde suas propriedades mecânicas e pode fraturar quando solicitado por esforços mecânicos.
- Puntiforme: a corrosão se processa em pontos ou em pequenas áreas localizadas na superfície metálica, que são cavidades que apresentam o fundo em forma angulosa e profundidade geralmente maior do que o seu diâmetro.
- Filiforme: a corrosão se processa sobre forma de finos filamentos, mas não profundos, que se propagam em diferentes direções e não se ultrapassam, pois se admite que o produto de corrosão, em estado coloidal, apresenta carga positiva, apresentando, portanto uma repulsão.
- Em torno do cordão de solda: forma de corrosão que se observa em torno do cordão de solda.
- Esfoliação: a corrosão se processa de forma paralela à superfície metálica.
- Transgranular: a corrosão se processa através dos grãos da rede cristalina do material metálico, o qual perde suas propriedades mecânicas. **(GENTIL, 2011).**

1.3- Custos da corrosão

A corrosão gera um impacto econômico e ambiental significativo em praticamente todas as infraestruturas do mundo, desde autoestradas, pontes e construções, até sistemas de óleo e gás, de processos químicos e de água. **(LIESER,2010).**

1.3.1- Custos diretos e indiretos

Segundo JAMBO (2008), os custos da corrosão podem ser diretos ou indiretos. Os custos diretos são aqueles associados à perda de materiais, produtos e equipamentos ocasionados pela corrosão.

Custos provenientes da inspeção de equipamentos, assim como perdas devido ao reprocessamento e manutenção também podem ser considerados como custos diretos da corrosão.

Os custos associados à prevenção dos danos causados pela corrosão com relação a pessoas, meio ambiente e instalações são chamados indiretos. São também indiretos custos previsíveis e, por vezes de difícil mensuração ou intangíveis, como desgaste à imagem, multas, indenizações, custos compensatórios, etc. **(JAMBO, 2008).**

1.3.2- Estatísticas da corrosão

De acordo com JAMBO (2008), em 1998 um amplo estudo sobre os custos de corrosão e estratégias de prevenção foi encomendado pelo Congresso Americano. Em 2001 foi divulgado o documento Corrosion Costs and Preventive Strategies in United States of America, elaborado pela empresa CC Technologies em parceria com a Federal Highway Administration (FHWA) e a National Association of Corrosion Engineers (NACE) que apresentou de modo estruturado o levantamento dos impactos da corrosão e seus efeitos sobre a economia americana.

Neste estudo, o custo direto da corrosão foi avaliado em 26 setores industriais nos quais a corrosão é conhecida e os dados foram extrapolados para uma

estimativa de espectro nacional. Esse processo permitiu a avaliação da extensão dos custos de corrosão em todos os setores produtivos e de serviços da economia.

Este estudo estimou o custo da corrosão nos EUA em 3,1% do PIB, ou em valores monetários da época, de 276 bilhões de dólares por ano. Salienta-se que dos valores gastos com corrosão, estima-se que a simples adoção de práticas de combate já conhecidas poderia levar à redução da ordem de 25 a 30% do montante. Custos similares foram estimados por estudos realizados no Reino Unido, Alemanha e Japão. **(JAMBO, 2008)**

Segundo LIESER (2010), em 2009 os custos com corrosão apenas em sistemas de água e esgoto nos Estados Unidos foram estimados em mais de 50 bilhões de dólares. Um estudo recente estima que o custo médio anual da corrosão relacionada com tubulações de transmissão de gás natural, óleo bruto e líquido perigoso são de sete bilhões de dólares divididos em custo capital (38%), operação e manutenção (52%) e falhas (10%).

No Golfo Persico, onde o mar e o solo possuem uma maior salinidade, os custos da corrosão foram estimados em 2006 de 10 a 15 bilhões de dólares por ano.

Na China, estudo estimado mostra que o custo anual da corrosão em 2001 foi de 61 bilhões de reais, o que coloca os custos de corrosão bastante elevado em nações mais industrializadas, cerca de 5,2% de seu PIB. **(LIESER, 2010)**.

No Brasil não há um estudo tão específico em relação aos impactos gerados pela corrosão na economia, porém extrapolando-se esses números, pode-se estimar os custos da corrosão em algo próximo de 69 a 116 bilhões de dólares por ano. **(JAMBO, 2008)**.

1.4- Revestimentos inorgânicos

Segundo GENTIL (2011), revestimentos formados diretamente na superfície metálica, conhecidos como revestimentos de conversão, são obtidos por reações químicas entre o material dessa superfície e o meio adequado. Uma vez formados,

os produtos resultantes dessas reações protegem o material metálico contra posterior ação corrosiva.

Entre os processos usados para a obtenção de revestimentos inorgânicos, estão a fosfatização e cromatização. **(GENTIL, 2011)**

1.4.1- Fosfatização

Segundo GENTIL (2011), a fosfatização permite a aplicação de camada de fosfato sobre variados materiais metálicos como ferro, zinco, alumínio, cádmio e magnésio. Esse tipo de revestimento tem especial importância que decorre, não propriamente, das propriedades intrínsecas, e sim de seus efeitos secundários. A camada fosfatizante, por si só, não tem boa qualidade, porém a sua presença exalta a eficiência de outros métodos convencionais de proteção, como o uso de tintas.

Deve-se isso ao aumento de porosidade e área específica da superfície tratada, o que permite uma penetração de tinta, e de modo a criar uma unidade integrada metal base/depósito cristalino/recobrimento orgânico. A aderência do filme é então muito maior do que no caso de uma superfície não tratada.

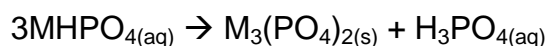
Quando um metal é imerso em um banho fosfatizante, ocorre um ataque ácido ao metal base, devido à presença de íons H^+ . Paradoxalmente no processo de fosfatização inicia-se com uma reação de corrosão



Exemplificando para o caso do ácido fosfórico, tem-se:



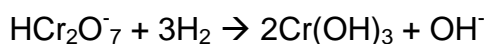
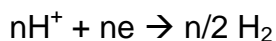
Onde o ácido fosfórico atua apenas como um agente corrosivo, formando o fosfato primário do metal. Além disso, tem-se a formação de fosfatos secundários e terciários, que podem se depositar sobre a superfície metálica. **(GENTIL, 2011).**



1.4.2- Cromatização

Segundo GENTIL (2011), cromatização é um processo em que o revestimento obtido é produzido em soluções contendo cromatos ou ácido crômico. Esse revestimento pode ser obtido sobre o metal ou sobre camadas de óxidos ou de fosfatos. A princípio, o objetivo é aumentar a resistência à corrosão como no aço galvanizado, evitando assim a corrosão ou oxidação branca ou melhorar a aderência de tintas sobre materiais metálicos, como alumínio e magnésio ou suas ligas. Posteriormente, é utilizado como vedante de poros suplementando a proteção dada pelas camadas de óxido ou fosfatos obtidos, respectivamente, por anodização ou fosfatização.

Costuma-se adicionar, na solução de cromatização, ativadores como sulfato, nitrato, cloreto, fluoreto, fosfato ou acetato. Eles aceleram o ataque do metal, e o gás hidrogênio resultante reduz a parte do íon cromato, dando origem à hidróxido de cromo e cromato básico de cromo: Cr(OH)_3 . Cr(OH)CrO_4 ou $\text{Cr}_2\text{O}_3 \cdot \text{CrO}_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$, que se depositam sobre a superfície. Essa camada contém, também, óxido do metal tratado e metal alcalino, sob a forma de cromato duplo básico



E com a elevação do pH tem-se:



A cromatização pode ser feita em meio básico ou ácido, geralmente em temperaturas ambientes, não necessitando de aquecimento. O tempo de tratamento varia de segundos a alguns minutos e o revestimento é aplicado por imersão. Depois da cromatização, o material deve ser cuidadosamente lavado e seco. **(GENTIL, 2011)**

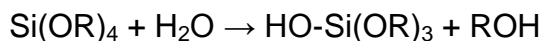
1.5- Sol-Gel e seus mecanismos

1.5.1- Processamento Sol-Gel

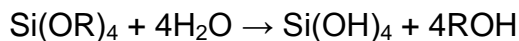
De acordo com BRINKER (1990), um colóide é uma suspensão cuja fase dispersa é tão pequena que forças gravitacionais são negligenciadas e as interações são dominadas por forças de curtas distâncias, como a de van der Waals, e cargas superficiais. O sol é uma suspensão coloidal de partículas sólidas em um líquido. Um aerossol é uma suspensão coloidal de partículas sólidas em um gás e uma emulsão é uma suspensão de gotículas de um líquido em outro. Todos esses tipos de colóides podem ser utilizados para gerar polímeros ou partículas capazes de formar materiais cerâmicos.

No processo Sol-gel, os precursores para preparação de um colóide consistem em um elemento metálico cercado por vários ligantes não metálicos. Alcóxidos metálicos são membros da família dos compostos metalorgânicos, que possuem um ligante orgânico associado a um metal ou a um metalóide.

Alcóxidos metálicos são ótimos precursores, pois reagem de maneira instantânea com água. Reação essa chamada de hidrólise, devido ao fato do íon hidroxila se ligar ao metal, como na reação a seguir:

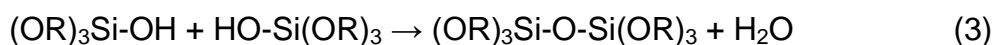


Dependendo da quantidade de água e dos catalisadores presentes, a hidrólise pode acontecer de maneira completa,

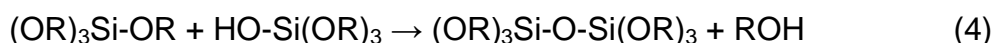


ou parar enquanto o metal estiver apenas parcialmente hidrolisado.

Duas moléculas parcialmente hidrolisadas podem se ligar em uma reação de condensação, assim como:



Ou



Por definição, a condensação libera uma pequena molécula como água ou álcool. **(BRINKER, 1990).**

Segundo WANG (2008), materiais cerâmicos são mais resistentes que metais à oxidação, corrosão, erosão e desgaste e tem boas propriedades térmicas e elétricas que fazem com que sejam particularmente interessantes como materiais de revestimentos.

Revestimentos cerâmicos são regularmente depositados em metais para melhorar suas performances em ambientes agressivos de altas temperaturas. Algumas importantes aplicações são: aumentar a resistência contra corrosão, diminuir o desgaste, as perdas por calor e radiações refletivas em sistemas de altas temperaturas.

Aplicações em baixas temperaturas também são importantes, onde os revestimentos são necessários para proporcionar resistência à corrosão e à abrasão ou boas propriedades dielétricas.

Há diversas técnicas para revestimentos metálicos com camadas cerâmicas: PVD, CVD, Spray de plasma, eletroforese, Sol-Gel. **(WANG, 2008).**

Processo sol-gel é um meio viável de preparação de vidro, cerâmicas e revestimentos finos através da hidrólise e condensação de alcóxidos metálicos em solventes orgânicos. Comparados com técnicas convencionais, o processo sol-gel tem diversas vantagens, pois muitos óxidos multicomponentes podem ser preparados com um alto grau de pureza e homogeneidade, com fácil controle estequiométrico e baixas temperaturas de processamento se comparados com métodos tradicionais de pós-cerâmicos ou fusão de vidro. **(ZHELUDKEVICH, 2005).**

1.5.2- Formação do filme

De acordo com BRINKER (1990), certamente um dos aspectos tecnologicamente mais importantes do processamento sol-gel é que, anterior à gelificação, o fluido sol ou solução é ideal para preparação de filmes finos por processos comuns como pulverização, *spinning* ou *dipping* (imersão direta).

Comparados com processos de formação de filmes finos convencionais assim como CVD (deposição química em fase vapor), evaporação ou pulverização catódica, a formação de filmes por sol-gel requer consideravelmente menos equipamentos e é potencialmente menos custosa; contudo a maior vantagem do processamento sol-gel em relação aos métodos de revestimentos convencionais é a possibilidade de controlar com precisão a microestrutura do filme depositado. **(BRINKER,1990).**

1.5.2.1- Dip coating

O processo de revestimento denominado *dip coating* pode ser subdividido em 5 estágios: imersão, *start-up*, deposição, drenagem e evaporação. Com solventes voláteis, assim como etanol, a evaporação normalmente acompanha os estágios de *start-up*, deposição e drenagem. O processo de revestimento contínuo é simples, pois separa a imersão dos outros estágios, eliminando essencialmente o estágio *start-up* e “ocultando” o estágio de drenagem no filme depositado. **(BRINKER, 1990)**

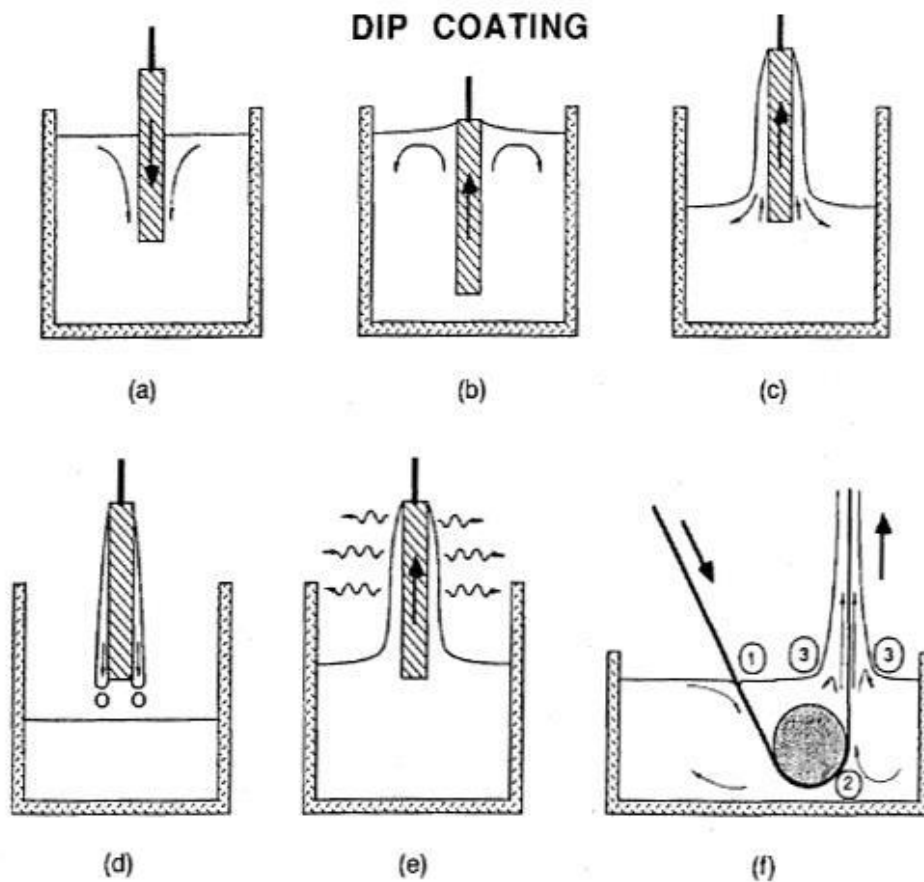


Figura 1: Subdivisões do Dip Coating. (a) Imersão; (b) start-up; (c) deposição; (d) drenagem; (e) evaporação; (f) processo de revestimento contínuo. Fonte: Adaptado de BRINKER, 1990.

Através de uma camada fluido-mecânica limitada, o substrato móvel é capaz de carrear parte da solução em direção à região de deposição, 3, onde a camada limite se divide em duas partes. A camada interna se move para cima assim como o substrato, enquanto a camada externa é devolvida ao banho. A espessura do filme depositado está relacionada com a posição das linhas de fluxo, dividindo-se em movimentos de subida e descida das camadas. Uma competição entre até seis forças na região de deposição do filme determina a espessura e a posição das linhas de fluxo: (1) arraste viscoso ascendente sobre a solução pelo movimento do substrato, (2) força da gravidade, (3) força resultante da tensão superficial da curvatura do menisco, (4) força inercial da camada limite da solução ao atingir a

região de deposição, (5) gradiente de tensão superficial, e (6) a pressão de disjunção ou conjunção (importante para filmes com menos de 1 μ m de espessura).

Apesar da composição da solução não ser relativamente afetada pela evaporação, o filme muito mais fino experimenta um aumento substancial da concentração. Quanto mais lenta for a velocidade do substrato, mais fino será o filme formado e maior será a sobreposição das fases de deposição e secagem. A partir do momento que a condensação continuar acontecendo durante a formação do filme sol-gel, as taxas de condensação e evaporação relativa vão ditar ainda mais o grau de reticulação que acompanha as fases de drenagem e deposição. A taxa de evaporação pode ser claramente, controlada pelo ambiente de deposição.

A figura 2 representa esquematicamente a fase de deposição do processo de *dip coating* em estado estacionário. Espécies poliméricas diluídas e sem interação que formam o banho de revestimento são concentradas na superfície do substrato pela drenagem gravitacional acompanhado de uma evaporação vigorosa e outras reações de condensação. A concentração da solução aumenta por um fator de 20 ou 30, forçando os precursores a maiores proximidades. Correspondentemente, a viscosidade aumenta progressivamente devido ao aumento da concentração e das reações de condensação adicionais promovidas pela mesma. **(BRINKER, 1990).**

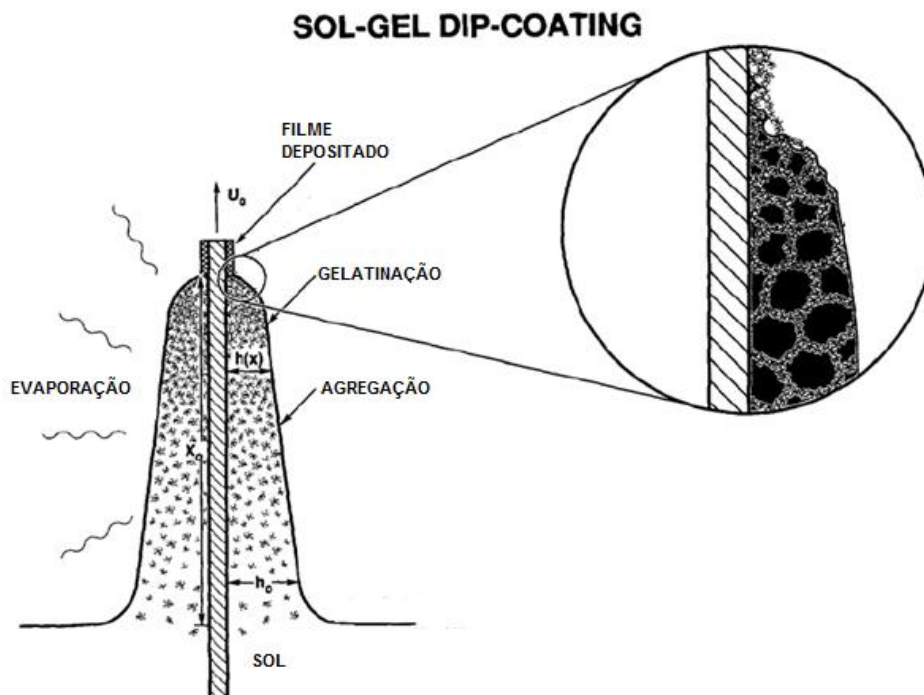


Figura 2: Fase de deposição do processo de dip coating em estado estacionário. Fonte: Adaptado de BRINKER, 1990.

1.5.3- Filmes e revestimentos

Filmes e revestimentos representam a mais antiga aplicação comercial da tecnologia sol-gel. Filmes finos (normalmente $< 1\mu\text{m}$ de espessura) formados por dipping ou spinning são pouco utilizados como matérias-primas e podem ser processados rapidamente sem formação de rupturas, superando a maioria das desvantagens do processamento de sol-gel. Além disso, substratos grandes podem ser acomodados e é possível revestir uniformemente os dois lados dos substratos simetricamente axiais ou planares como canos, tubos, bastões e filamentos de difícil manipulação por processos de revestimento mais convencionais. A mais antiga aplicação de filmes sol-gel foi em revestimentos óticos em 1969. Desde então, outras aplicações para filmes sol-gel surgiram na área de eletrônica, de revestimentos anticorrosivos, membranas e de sensores. **(BRINKER, 1990).**

1.5.4- Filmes de proteção

Filmes de proteção concedem resistência à corrosão ou abrasão, promovem adesão, aumentam a força, ou promovem passivação ou planarização.

Em geral filmes sol-gel aparentam ser bem adequados para muitas aplicações como as de passivação e proteção, desde que se possa preparar camadas livres de imperfeições em baixas temperaturas compatíveis com o substrato, e a composição do filme pode ser precisamente adaptada. Contudo, três maiores inconvenientes de filmes sol-gel, do ponto de vista de camadas resistentes à abrasão e a corrosão são (1) revestimentos espessos ($>1\mu\text{m}$) são difíceis de efetuar sem fraturas; (2) filmes sol-gel são em geral bastante frágeis; e (3) em geral altas temperaturas são necessárias para conseguir boas propriedades. **(BRINKER, 1990)**.

1.6. Técnicas eletroquímicas

1.6.1- Espectroscopia de impedância Eletroquímica

Segundo RIBEIRO (2015), a espectroscopia de impedância eletroquímica (EIE) é uma técnica poderosa para a caracterização de uma grande variedade de sistemas eletroquímicos e para a determinação da contribuição de processos individuais de eletrodo ou eletrólito nestes sistemas. Pode ser usada para investigar a dinâmica de cargas ligadas ou móveis nas regiões de volume ou de interface de qualquer tipo de material líquido ou sólido.

A EIE é uma técnica que trabalha no domínio da frequência. O conceito básico envolvido em EIE é que uma interface pode ser vista como uma combinação de elementos de circuito elétricos passivos, isto é, resistência, capacitância e indutância. Quando uma corrente alternada é aplicada a esses elementos, a corrente resultante é obtida usando a lei de Ohm. **(RIBEIRO,2015)**

O método de impedância eletroquímica apresenta diversas vantagens com relação às técnicas de corrente contínua, destacando-se as seguintes:

- Utilização de sinais muito pequenos que não perturbam as propriedades do eletrodo.
- Possibilidade de estudar reações de corrosão e medir taxas de corrosão em meios de baixa condutividade.
- A resistência de polarização e a capacitância da dupla camada podem ser determinadas numa mesma medida.

Uma das limitações do método é a de que ele determina somente a resistência de polarização; os declives de Tafel têm que ser determinados por outro método, como por exemplo, curvas de polarização anódica e catódica (**WOLYNEC, 2013**).

1.6.1.1- Medidas de impedância AC em sistemas eletroquímicos

Segundo WOLYNEC (2013), as medidas de impedância AC em sistemas eletroquímicos podem ser realizadas de acordo com o arranjo experimental mostrado na Figura 3. Conforme se pode observar, a aplicação de corrente alternada à célula eletroquímica é feita através de um potenciostato. O sinal alternado, a uma dada frequência, é programado pelo microcomputador e aplicado ao eletrodo de trabalho através do potenciostato. A resposta do eletrodo é recebida pelo detector de resposta em frequência, a qual encaminha os dados ao microcomputador para processamento.

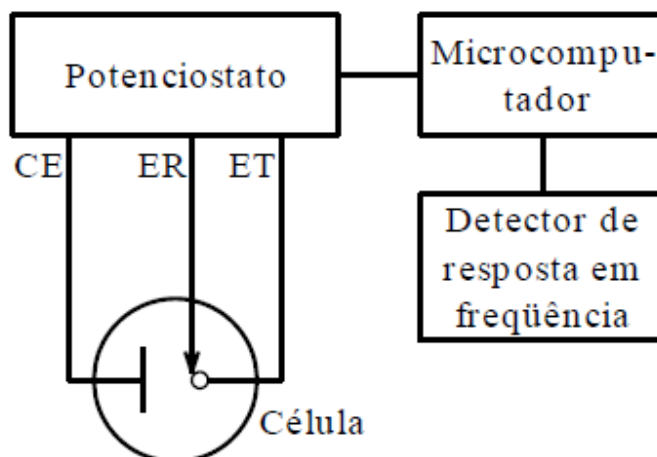


Figura 3: Arranjo experimental para realizar medidas de impedância AC em sistemas eletroquímicos. Fonte: Adaptado de WOLYNEC, 2013.

A aplicação da corrente alternada pode ser feita tanto no modo potenciostático quanto no galvanostático. No primeiro caso, o microcomputador manda à célula um potencial alternado, e a resposta recebida pelo detector é a corrente, enquanto no segundo caso é o contrário. **(WOLYNEC, 2013).**

1.6.1.2- Análise dos resultados de impedância eletroquímica

A interface metal-eletrólito de um eletrodo pode ser representada por um circuito elétrico equivalente como mostrado na Figura 4.

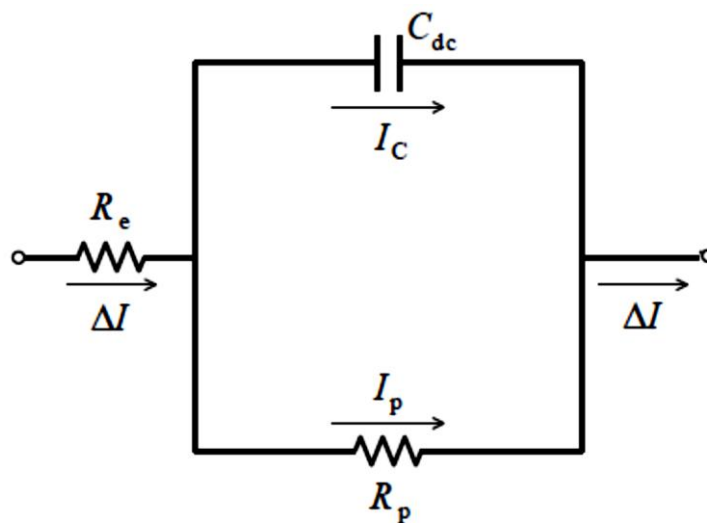


Figura 4: Circuito elétrico equivalente de uma interface metal-eletrólito. Fonte: Adaptado de WOLYNEC, 2013.

É possível mostrar que a impedância Z do circuito representado acima é dada por:

$$Z = Z_r + jZ_i = R_e + \frac{R_p}{1 + j\omega R_p C_{dc}}$$

1.6.1.3 – Representação gráfica – representação de Bode

A representação de Bode é uma das mais utilizadas. Ela consiste na representação do $\log |Z|$ versus $\log \omega$ e de $-\phi$ versus $\log \omega$, resultando nas figuras 5 e 6, respectivamente. **(WOLYNEC,2013).**

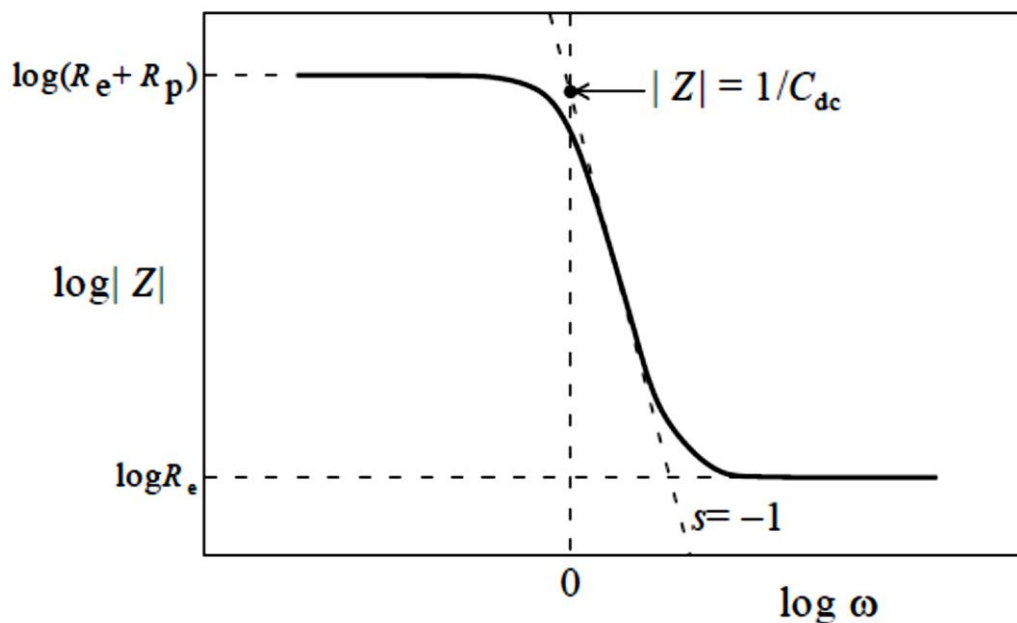


Figura 5: Representação de Bode de Log $|Z|$ versus $\log \omega$.

Fonte: Adaptado de WOLYNEC, 2013.

Tanto para baixas, quanto para altas frequências, o valor de $|Z|$ independe de ω , assim os valores de R_p e R_e podem ser determinados a partir dos patamares horizontais da figura 5. (WOLYNEC,2013).

1.6.2 – Curva de polarização potenciodinâmica

Conforme MELQUIADES (2011), as reações eletroquímicas que podem ocorrer na interface de um corpo de prova dependem do potencial de eletrodo a que a superfície está submetida. O estudo destas reações pode ser feito através da relação entre o potencial aplicado e a corrente gerada nas reações eletroquímicas que se desenvolvem. Assim, a varredura contínua de potencial e o correspondente registro da corrente gerada permite o estudo do comportamento eletroquímico de um material, gerando a curva de polarização deste material.

A polarização potenciodinâmica é a técnica para a obtenção de curvas de polarização, e prevê a varredura contínua do potencial, iniciando-se ou no potencial de corrosão ou em potenciais onde predominam reações catódicas ou anódicas, rebaixando-se o potencial a uma taxa de varredura constante.

Fatores como a velocidade de varredura, a composição da solução, o tempo de imersão anterior a varredura de potencial e a temperatura de ensaio podem influenciar a forma das curvas de polarização. A corrente, nas curvas de polarização, é mostrada em valores absolutos, e é dividida, posteriormente, pela área de material exposta às reações, obtendo-se as densidades de corrente. A curva de polarização potenciodinâmica sob controle potencioestático é uma técnica muito utilizada em estudos de corrosão, uma vez que importantes informações podem ser obtidas, tais como, densidade de corrente de corrosão, potencial de corrosão, potencial de passivação, entre outras. **(MELQUIADES, 2011)**

O potencial de corrosão (E_{cor}), segundo WOLYNEC (2013), é um dos parâmetros eletroquímicos de mais fácil determinação experimental. De fato, como se trata de um potencial assumido pelo metal, é suficiente proceder a medida direta desse potencial com relação a um eletrodo de referência.

O metal, cujo potencial de corrosão é medido, é designado por eletrodo de trabalho (ET). As extremidades do eletrodo de trabalho e do eletrodo de referência (ER) são conectadas diretamente aos terminais de um voltímetro de alta impedância, o que permite medir diretamente o potencial de corrosão. Em muitas aplicações existe interesse em se acompanhar o valor do potencial de corrosão ao longo do tempo. Neste caso é conveniente conectar o voltímetro a um registrador e proceder ao registro contínuo da variação do potencial com o tempo. **(WOLYNEC,2013).**

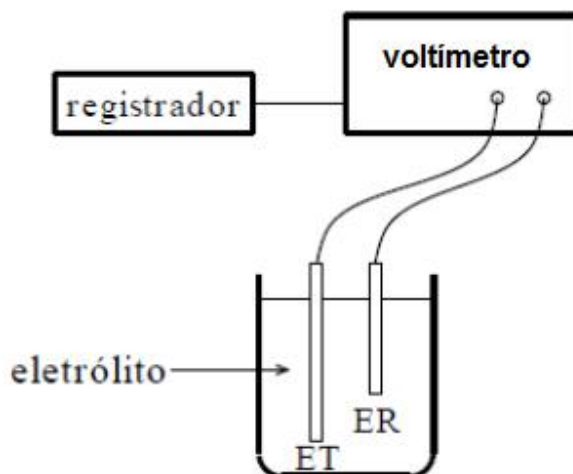


Figura 6: Arranjo experimental para a determinação do potencial de corrosão. ET = eletrodo de trabalho; ER = eletrodo de referência. Fonte: Adaptado de WOLYNEC, 2013.

O potencial de corrosão (E_{cor}) pode ser definido como aquele em que a taxa de oxidação é exatamente igual à taxa de redução, o potencial a partir do qual se inicia o processo de corrosão metálica. No E_{cor} as correntes catódica (i_c) e anódica (i_a) são iguais em magnitude, cujo valor é conhecido como, corrente de corrosão (i_{cor}).

A densidade de corrente de corrosão, obtida a partir da curva de polarização (i_{cor}) é um parâmetro que permite relacionar, os resultados eletroquímicos ao tempo de vida útil do material no meio. **(MELQUIADES, 2011).**

1.6.2.1- Representação Gráfica – Curva de Polarização

De acordo com WOLYNEC (2013), um controle adequado do potencial de eletrodo é conseguido com um potenciostato, através do qual é possível, além de impor ao eletrodo o potencial desejado com relação ao eletrodo de referência, também medir a corrente de polarização e, inclusive, registrá-la em função do potencial por meio de um registrador. Pode-se assim, obter as curvas de polarização experimentais, as quais representam a relação entre o potencial de eletrodo aplicado e a correspondente corrente medida no potenciostato.

O potenciostato é um equipamento eletrônico cuja principal característica é a capacidade de impor ao eletrodo de trabalho o potencial de eletrodo desejado.

Normalmente equipado para a medida do potencial de corrosão, o potenciostato pode funcionar como um voltímetro e neste caso, o contra-eletrodo é mantido fora do circuito.

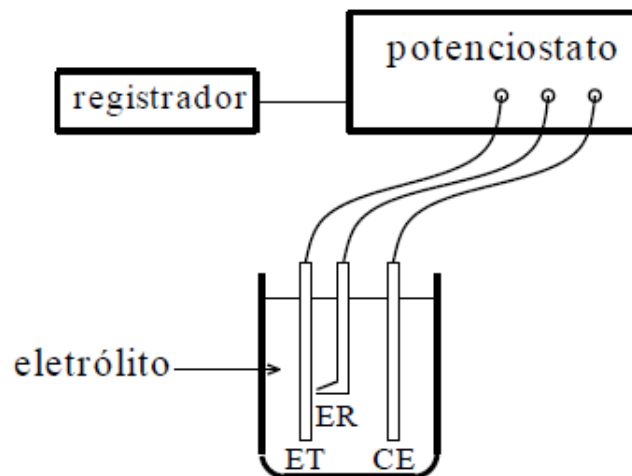


Figura 7: Arranjo experimental para levantamento de curvas de polarização. ET = eletrodo de trabalho; ER = eletrodo de referência; CE = contra-eletrodo. Fonte: Adaptado de WOLYNEC, 2013.

A polarização de um eletrodo por meio de um potenciostato conduz ao levantamento de uma curva de polarização que não é mais representativa da polarização de uma única reação, mas, sim, do efeito global de todas as reações que ocorrem simultaneamente sobre o eletrodo. A Figura 9 ilustra curvas de polarização de um caso simples em que ocorre oxidação de um metal à custa da redução de hidrogênio.

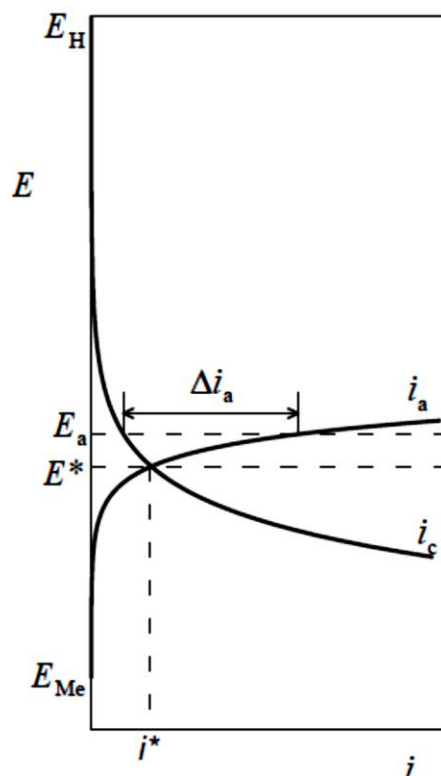


Figura 8: Curva de polarização obtida em um potenciostato para o caso de corrosão simples.

Fonte: Adaptado de WOLYNEC, 2013.

Se o potencial aplicado pelo potenciostato for igual ao potencial de corrosão (E_{cor}), nenhuma corrente será detectada pelo aparelho, pois neste potencial a corrente anódica i_a é totalmente neutralizada pela corrente catódica i_c . Contudo, num potencial E_a maior que E_{cor} , i_a supera em magnitude o valor de i_c e, neste caso, o potenciostato supre e registra a diferença. De forma análoga, num potencial E_c menor que E_{cor} , i_c supera em magnitude o valor de i_a e, neste caso, o potenciostato também registra a diferença. (WOLYNEC,2013).

2. OBJETIVOS

2.1- Objetivo geral

O objetivo geral deste trabalho é analisar a ação anticorrosiva da camada do óxido misto de $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{TiO}_2$ aplicada sobre a superfície do aço carbono 1020.

2.2- Objetivos específicos

- 1 – Síntese dos óxidos mistos a partir do processo Sol-Gel;
- 2 – Avaliação do efeito protetor dos óxidos mistos de $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{TiO}_2$ na corrosão do aço-carbono 1020 em meio de cloreto;
- 3 – Análise comparativa com os óxidos puros.

3. MATERIAIS E MÉTODOS

3.1- Materiais

- Becker
- Placa de aquecimento
- Agitador magnético
- Dip coater
- Mufla
- Butóxido de titânio
- Butóxido de alumínio
- Proveta
- Estufa
- Dessecador
- Potenciostato
- Gaiola de faraday
- Célula eletrolítica
- Água destilada
- Água miliQ
- Etanol
- Corpos de prova de aço carbono 1020
- Lixa d'água de granulometria 100
- Politriz
- Balão volumétrico
- Bastão de vidro
- Funil
- Erlenmeyer
- Proveta
- Pipeta
- pH metro
- Balança analítica

3.2- Métodos

Os materiais utilizados neste trabalho para a síntese do sol de óxido misto de titânio/alumínio foram manuseados como recebidos, sem purificação posterior. Foram usados os precursores alcóxidos tetra-butóxido de titânio (TBT) 97%, Sigma-Aldrich, $MM = 340,42 \text{ g mol}^{-1}$; tri-sec-butóxido de alumínio, 97%, Sigma Aldrich, $MM = 246,32 \text{ g mol}^{-1}$; etanol ($\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$) absoluto, 99,8%, Sigma Aldrich, $MM = 46,07 \text{ g mol}^{-1}$; Hidróxido de Amônio (NH_4OH), 25%, Merck, $MM = 35,04 \text{ g mol}^{-1}$; Ácido Acético Glacial (CH_3COOH), 99,7%, RioLab, $MM = 60,05 \text{ g mol}^{-1}$

3.2.1- Preparação do sol de Titânio

Na preparação do sol de titânio, tetra-butóxido de titânio ($\text{Ti}[\text{O}(\text{CH}_2)_3\text{CH}_3]_4$) (Sigma Aldrich), etanol absoluto ($\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$) (Sigma Aldrich), água ultra pura (H_2O) e ácido acético (CH_3COOH) (RioLab) foram misturados em proporções volumétricas de 0,1 : 1,0 : 0,05 : 0,1, respectivamente. O sistema reacional foi mantido sob vigorosa agitação por 120 min a uma temperatura de 60 °C. (Adaptado: ARIER, 2013)

3.2.2- Preparação do sol de Alumínio

Para preparação do sol de alumínio, foram misturados tri-sec-butóxido de alumínio ($\text{Al}[\text{OCH}(\text{CH}_3)\text{C}_2\text{H}_5]_3$) (Sigma Aldrich), etanol absoluto ($\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$) (Sigma Aldrich) e ácido acético (CH_3COOH) (RioLab) em proporções volumétricas de 1,0 : 23,0 : 4,0, respectivamente. O sistema reacional foi mantido sob agitação por 120 min a uma temperatura de 60 °C.(Adaptado: ARIER, 2013)

3.2.3- Síntese do sol de óxido misto

O sol de óxido misto foi preparado a partir da mistura das soluções de TiO_2 e Al_2O_3 previamente preparadas em proporções molares de 1,0:1,0. Após a mistura o pH da solução foi ajustado em 6,0 com a adição, gota a gota, de hidróxido de amônio (NH_4OH , Merck).

3.2.4- Preparo dos corpos de prova

Os corpos de prova utilizados foram de aço carbono e possuíam um furo de diâmetro nominal de 2 mm para propiciar o manuseio e dimensões de 25 mm x 25 mm x 2 mm

O procedimento de preparo das amostras consistiu no lixamento prévio dos corpos de prova por meio da politriz utilizando uma lixa d'água de granulometria 100 mesh, seguido de um lixamento manual com lixa d'água de mesma granulometria com o intuito de manter as ranhuras da superfície do corpo de prova na mesma direção.

O processo de limpeza dos corpos de prova após o lixamento consistiu na remoção da impureza através da aplicação de etanol e se necessário a utilização de papel toalha embebido de etanol. A limpeza era conduzida até que, visualmente, não apresentasse mais nenhuma sujeira.

3.2.5- Deposição dos óxidos

Deve-se salientar que a formação dos óxidos, dá-se através do processo de deposição sobre corpos de prova, pela coesão entre a espécie em solução e o aço carbono.

Para deposição sobre corpos de prova fez-se o uso do Dip Coater, que tem como finalidade realizar imersões de corpos de prova em soluções com velocidade controlada. A imersão e emersão na solução foram realizadas a uma velocidade de

1,06 mm/s. Os corpos de prova permaneceram totalmente submersos na solução por 60 segundos até se iniciar a emersão. Os corpos de prova, depois de retirados da solução, foram colocados na estufa durante 10 minutos a 100°C (Adaptado de MELQUIADES, 2011).

O processo de deposição se repetiu por 6 vezes para garantir a formação de 6 camadas de óxido sobre a superfície dos corpos de prova.

3.2.6- Sinterização dos óxidos

Para realizar a sinterização dos óxidos sobre a superfície dos corpos de prova, utilizou-se uma mufla thermolyne 48000. Os corpos de prova foram colocados na posição vertical no interior da mufla, que foi programada para atingir e manter a temperatura final por 30 minutos antes de realizar a retirada. Os óxidos foram aquecidos à temperatura de 300°C e 600°C.

3.2.7- Preparo da solução de NaCl 3,5% (m/v)

Em um Becker de vidro pesou-se 35,0 g de NaCl, em uma balança analítica, devidamente calibrada e tarada após o recipiente ser colocado. Em seguida foi-se adicionando água destilada à temperatura ambiente. A solução foi transferida quantitativamente para um balão volumétrico de 1000 mL que, em seguida, foi avolumado até o seu menisco. Após aferir o balão volumétrico a solução foi transferida para um recipiente de vidro próprio para armazenamento da solução.

3.2.8- Ensaio eletroquímico

Para estudo eletroquímico utilizou-se uma célula eletroquímica ligada ao potenciostato Autolab PGSTAT128N (Metrohm) acoplado ao computador.

Os eletrodos utilizados foram:

- Eletrodo de referência: Eletrodo de calomelano saturado $\text{Hg} / \text{Hg}_2\text{Cl}_2 / \text{Cl}^-_{\text{aq}}$ (mol L^{-1}).
- Contra eletrodo: Rede de platina
- Eletrodo de trabalho: Placas de aço, com dimensão de 2 cm x 2 cm, tratadas com o óxido em estudo, com área exposta de $0,785 \text{ cm}^2$.

Utilizou-se como eletrólito uma solução de NaCl 3,5% (m/v) à temperatura ambiente.

Com o conjunto de eletrodos e solução NaCl 3,5% formou-se a célula eletroquímica que, por sua vez, foi conectada ao potenciostato e inserida em uma gaiola de Faraday para que as análises pudessem ser realizadas.

3.2.8.1 - Espectroscopia de Impedância Eletroquímica

As medidas de impedância eletroquímica foram obtidas no potencial de circuito aberto com 10mV de amplitude de perturbação senoidal na faixa de frequência de 100.000Hz a 10mHz com 10 pontos por década.

3.2.8.2 - Curva de Polarização

As curvas de polarização foram obtidas à temperatura ambiente. O potencial foi variado a uma velocidade de $0,166 \text{ mV s}^{-1}$ de -300 mV a 300 mV em relação ao potencial de circuito aberto (E_{CA}).

3.2.9- Microscopia Eletrônica de Varredura

O microscópio utilizado foi o modelo FEI QUANTA 200 com detector de elétrons secundários.

4 - RESULTADOS E DISCUSSÃO

4.1 – Ensaio Eletroquímico

4.1.1 – Curvas de potencial de circuito aberto.

A Figura 10 representa a comparação entre as curvas de potencial de circuito aberto do aço-carbono sem revestimento e dos aços-carbono revestidos por Al_2O_3 , sinterizados a 100 °C, 300 °C e 600 °C.

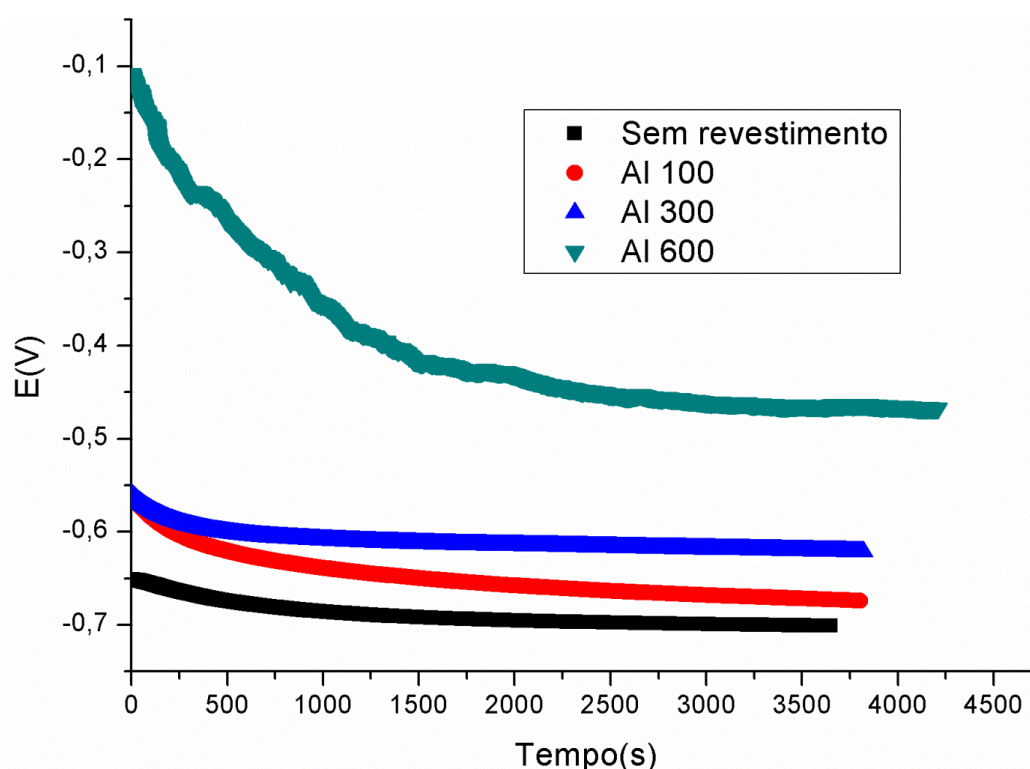


Figura 9: Diagrama dos potenciais de circuito aberto dos aços-carbono, revestidos com Al_2O_3 (Al 100, Al 300 e Al 600) e sem revestimento.

Tabela 1: Valores de potenciais de circuito aberto, E_{CA} , após a estabilização, referente à figura 9.

Tipo de revestimento	E_{CA} (mV)
Sem revestimento	-701
Al100	-674
Al 300	-621
Al 600	-467

A figura 11 representa a comparação entre as curvas de potencial de circuito aberto do aço-carbono sem revestimento e dos aços-carbono revestidos por TiO_2 , sinterizados a 100 °C, 300 °C e 600 °C.

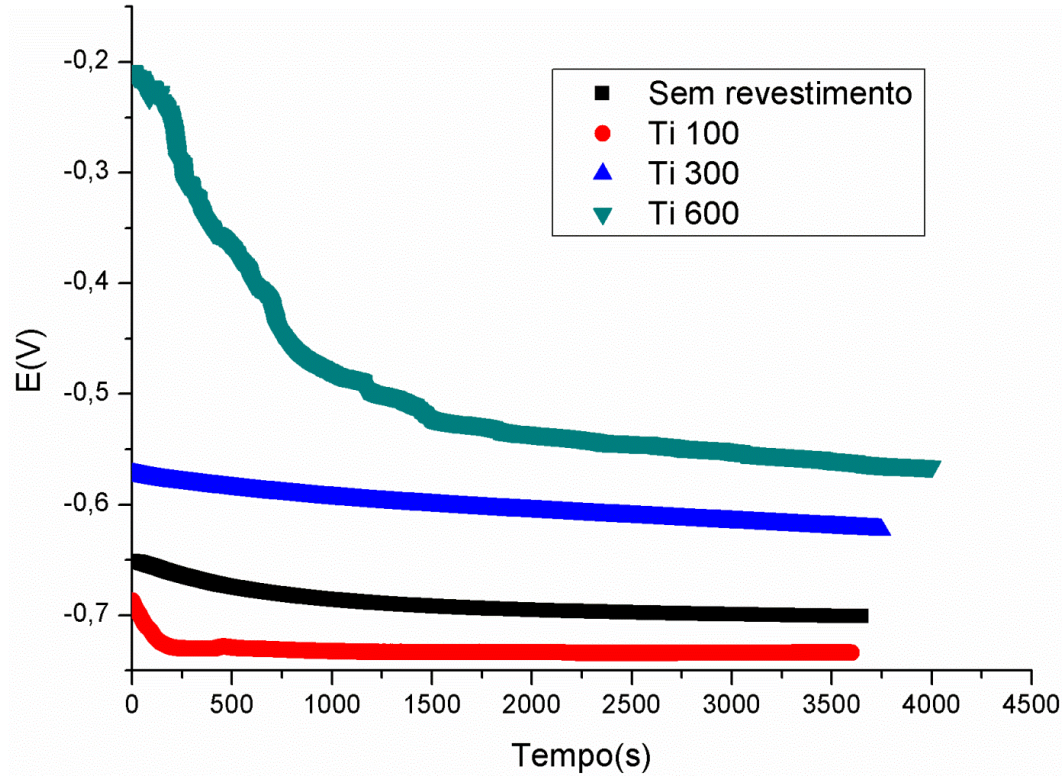


Figura 10: Diagrama dos potenciais de circuito aberto dos aços-carbono, revestidos com TiO_2 (Ti 100, Ti 300 e Ti 600) e sem revestimento.

Tabela 2: Valores de potenciais de circuito aberto, E_{CA} , após a estabilização, referente à figura 10.

Tipo de revestimento	E_{CA} (mV)
Sem revestimento	-701
Ti 100	-734
Ti 300	-623
Ti 600	-566

A figura 12 representa a comparação entre as curvas de potencial de circuito aberto do aço-carbono sem revestimento e dos aços-carbono revestidos por óxidos mistos sinterizados a 100 °C, 300 °C e 600 °C.

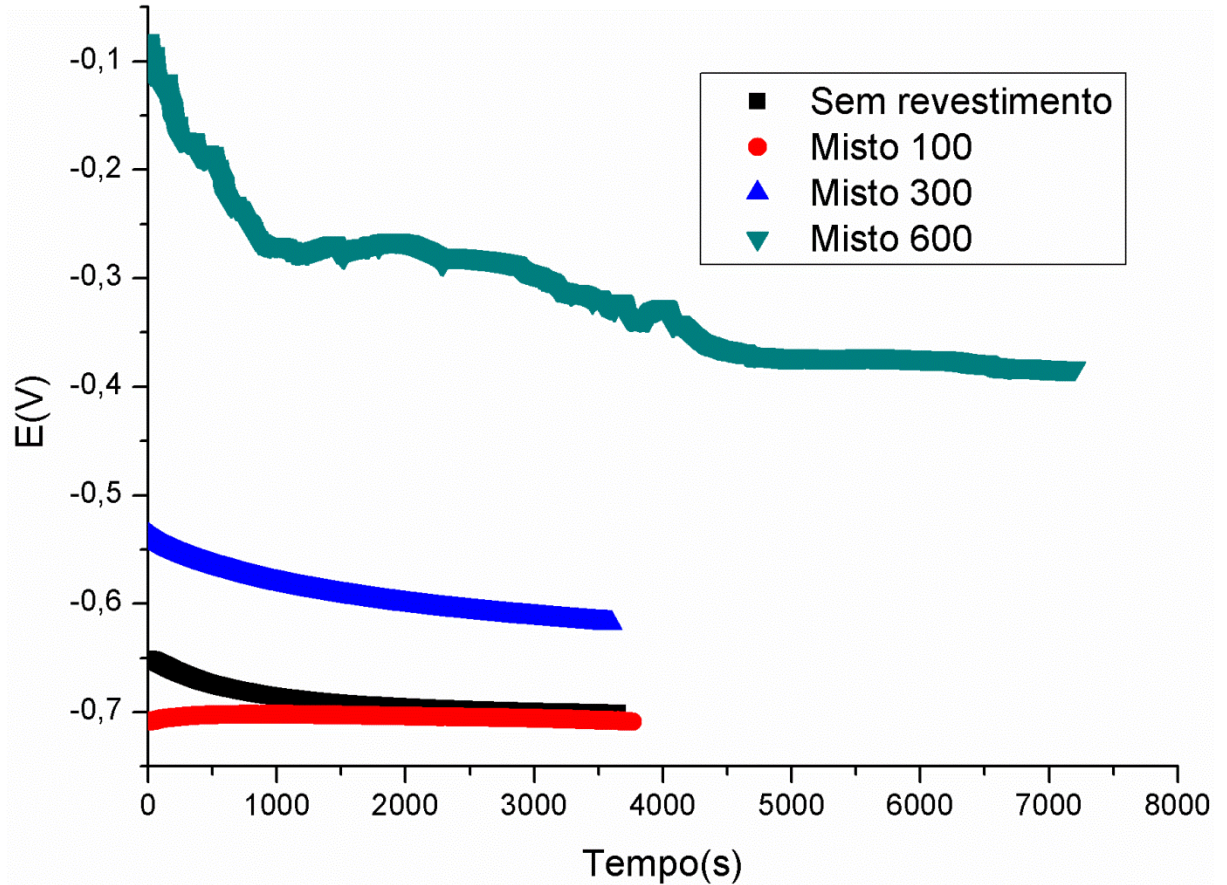


Figura 11: Diagrama dos potenciais de circuito aberto dos aços-carbono, revestidos com óxidos mistos (Misto 100, Misto 300 e Misto 600) e sem revestimento.

Tabela 3: Valores de potenciais de circuito aberto, E_{CA} , após a estabilização, referente à figura 11.

Tipo de revestimento	E_{CA} (mV)
Sem revestimento	-701
Misto 100	-709
Misto 300	-618
Misto 600	-383

Todos os óxidos isolados, assim como os mistos, tornaram o potencial de circuito aberto mais positivo, ou seja, mais nobre. Aqueles sinterizados a 600 °C foram os que mais deslocaram o potencial com deslocamento de +234 mV para Al_2O_3 , +135 mV para TiO_2 e +318 mV para o óxido misto. Estes resultados mostram que houve modificação da superfície metálica. No caso do óxido misto, o deslocamento elevado do potencial acarretou um aumento do tempo de estabilização para certificar que este aumento no potencial se mantinha constante após longo tempo de imersão, comportamento este que foi observado por 7200 s.

4.1.2 – Curvas de Polarização Potenciodinâmica

A figura 13 representa a curva de polarização do aço-carbono 1020 desengraxado e sem revestimento em $\text{NaCl}_{(\text{aq})}$. A mesma foi utilizada como base de comparação para as demais curvas de polarização.

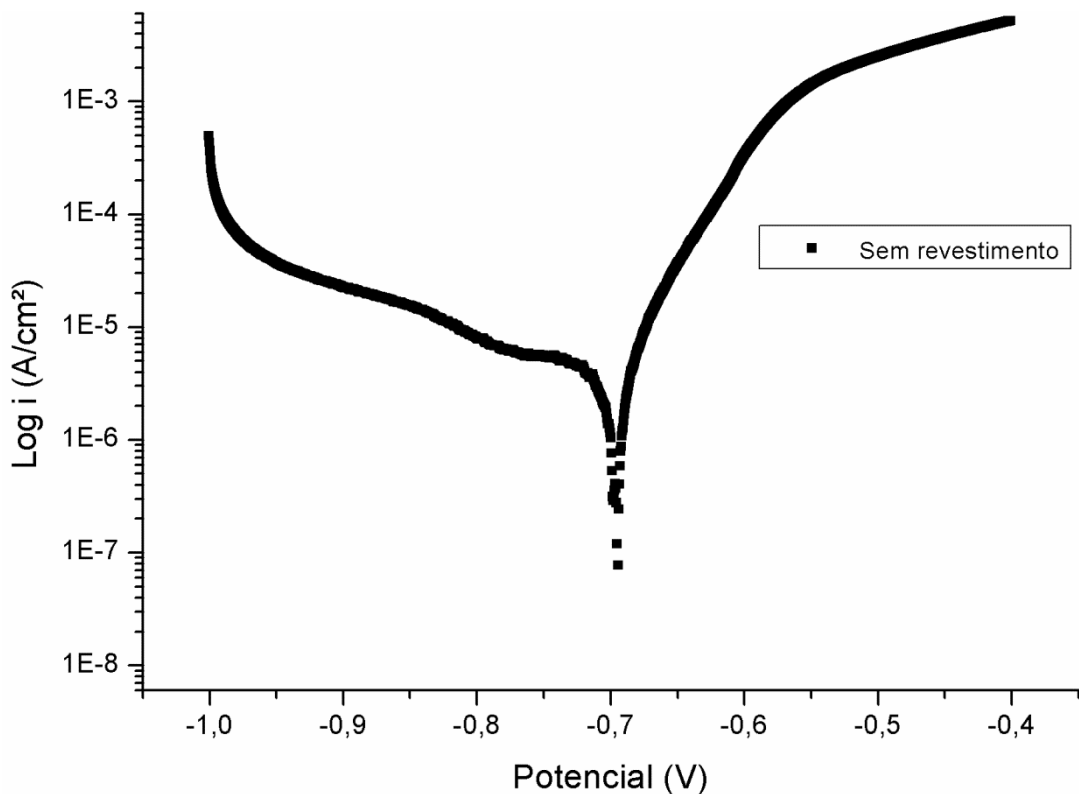
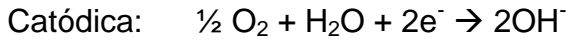


Figura 12: Curva de polarização do aço-carbono desengraxado sem revestimento.

Os processos anódico e catódico, neste caso, são a oxidação do Fe a Fe^{+2} e a redução do oxigênio, respectivamente, conforme as reações abaixo:



Em sobretensões catódicas elevadas, há também a redução da água a $\text{H}_{2(\text{g})}$, em torno de -1,0 V/ECS, com abrupto aumento da corrente.

Neste caso o método da extrapolação de Tafel, com extrapolação das regiões lineares dos ramos anódicos e catódicos, não é aplicado por haver controle do transporte de massa no processo catódico de redução do oxigênio, portanto, o processo do eletrodo está sob controle misto. Como no ramo anódico é possível observar uma região linear, a obtenção da densidade de corrente de corrosão foi feita extrapolando esta região com uma reta que passasse no potencial de circuito aberto.

Tabela 4: Parâmetros eletroquímicos obtidos pela extrapolação do ramo anódico com o potencial de circuito aberto E_{CA} , para corpos de prova sem revestimento.

	E_{CA} (mV)	J_{corr} (A/cm ²)
Sem revestimento	-701	4,2725E-06

A Figura 14 apresenta as curvas de polarização obtidas com o aço-carbono revestido por Al_2O_3 sinterizados a 100 °C, 300 °C e 600 °C.

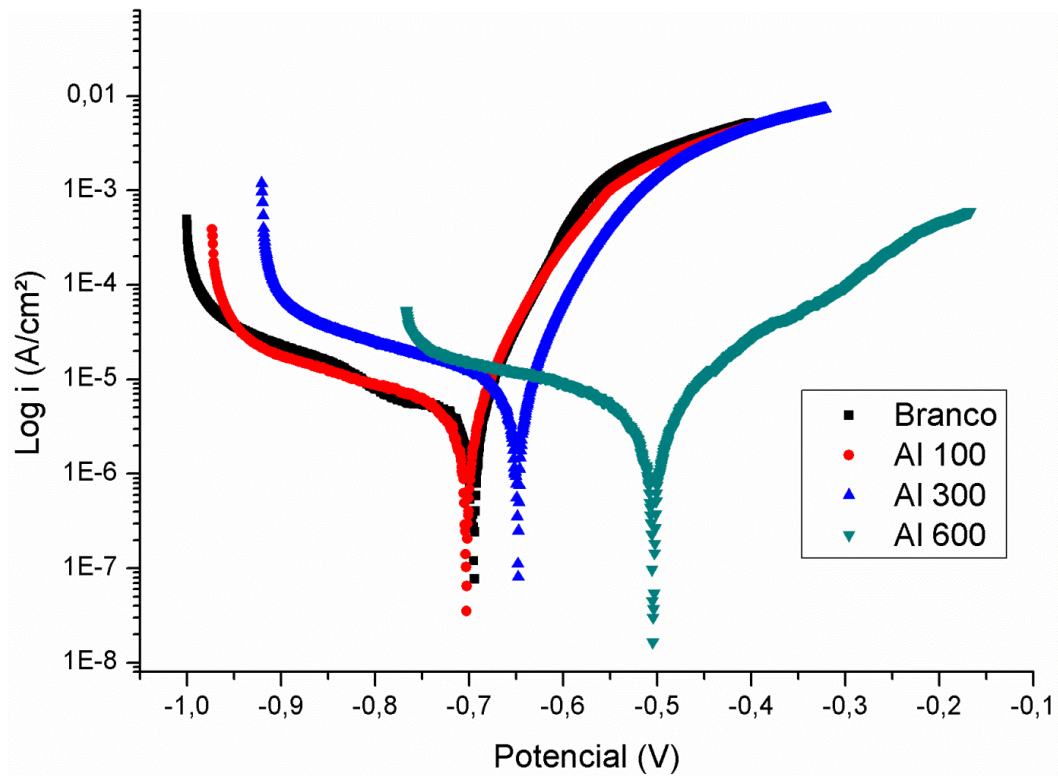


Figura 13: Comparação das curvas de polarização do aço-carbono desengraxado sem revestimento (Branco) e com revestimento de óxido de Alumínio aquecido a 100 °C (Al 100), 300 °C (Al 300) e 600 °C (Al 600).

O perfil das curvas anódicas e catódicas não é alterado pela presença dos óxidos, porém observa-se um deslocamento para potenciais mais positivos com o filme de Al_2O_3 sinterizado a 300 °C e a 600 °C, demonstrando proteção contra a dissolução metálica. Por exemplo, a -450 mV a densidade de corrente anódica obtida com o aço revestido com Al_2O_3 sinterizado a 600 °C é 100 vezes menor do que com o aço não revestido.

Tabela 5: Parâmetros eletroquímicos obtidos pela extrapolação do ramo anódico com o potencial de circuito aberto, E_{CA} , para corpos de prova revestidos com óxidos de Alumínio.

	E_{CA} (mV)	J_{corr} (A/cm ²)
Sem revestimento	-701	3,35E-06
Al100	-674	1,41E-05
Al 300	-621	2,45E-05
Al 600	-467	1,54E-05

A Figura 15 apresenta as curvas de polarização obtidas com o aço carbono revestido por TiO_2 sinterizados a 100 °C, 300 °C e 600 °C.

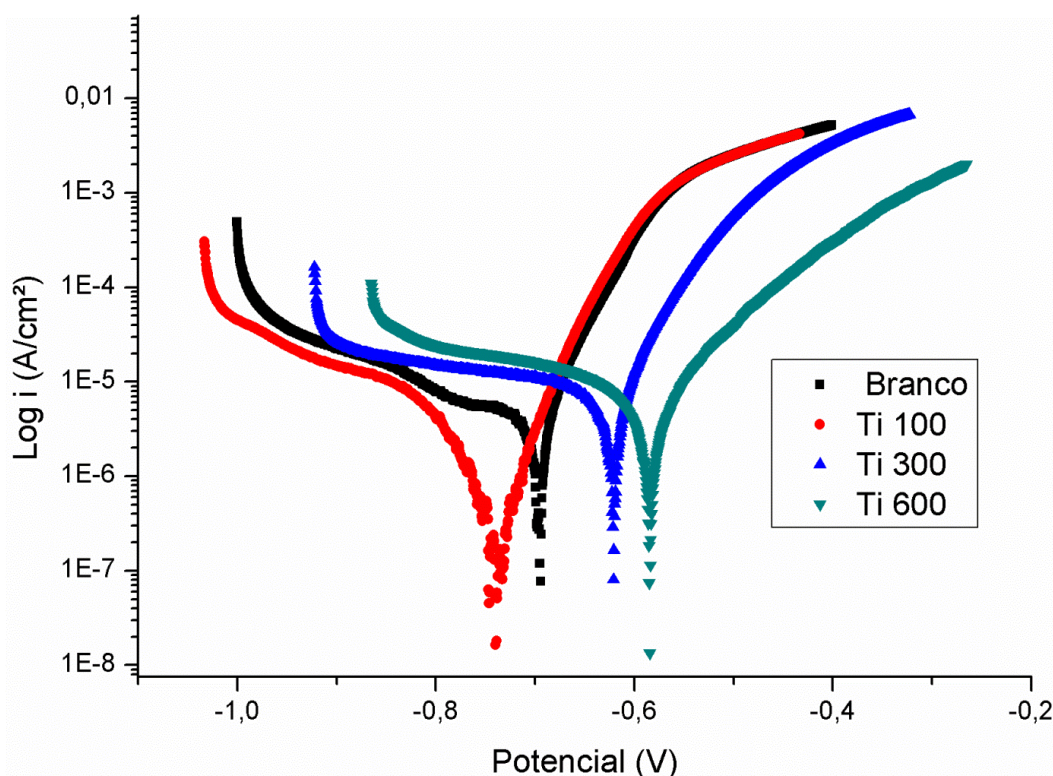


Figura 14: Comparação das curvas de polarização do aço-carbono desengraxado sem revestimento (Branco) e com revestimento de óxido de Titânio aquecido a 100 °C (Ti 100), 300 °C (Ti 300) e 600 °C (Ti 600).

Novamente, observa-se um deslocamento para potenciais mais positivos com o filme de TiO_2 sinterizado a 300 °C e a 600 °C, demonstrando proteção anticorrosiva. A -500 mV a densidade de corrente obtida com o aço revestido com TiO_2 sinterizado a 600 °C é aproximadamente 100 vezes menor do que com o aço não revestido.

Tabela 6: Parâmetros eletroquímicos obtidos pela extrapolação do ramo anódico com o potencial de circuito aberto, E_{CA} , para corpos de prova revestidos com óxidos de Titânio.

	E_{CA} (mV)	J_{corr} (A/cm ²)
Sem revestimento	-701	3,35E-06
Ti 100	-734	5,92E-07
Ti 300	-623	5,61E-06
Ti 600	-566	7,50E-06

A Figura 16 apresenta as curvas de polarização obtidas com o aço carbono revestido por óxidos mistos sinterizados a 100 °C, 300 °C e 600 °C.

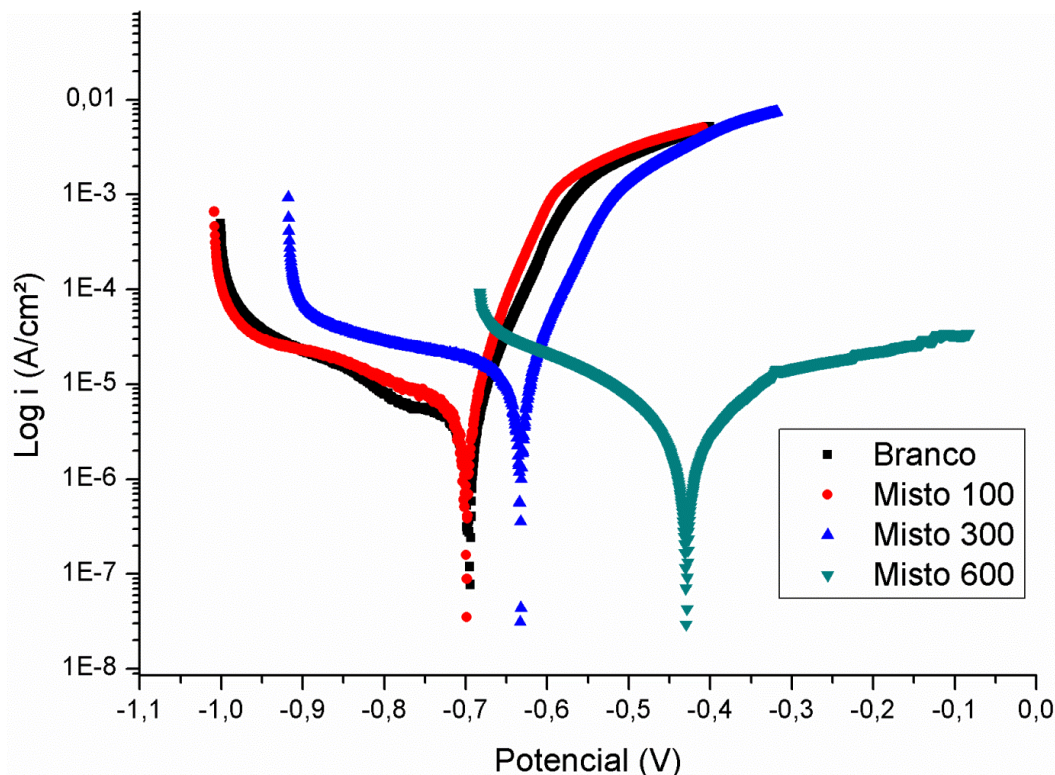


Figura 15: Comparação das curvas de polarização do aço-carbono desengraxado sem revestimento (Branco) e com revestimento de óxido misto de Titânio e Alumínio aquecido a 100 °C (Misto 100), 300 °C (Misto 300) e 600 °C (Misto 600).

Observa-se um deslocamento para potenciais mais positivos com o filme de óxidos mistos sinterizados a 300 °C e a 600 °C, demonstrando proteção anticorrosiva. A -400 mV, a densidade de corrente obtida com o aço

revestido por óxidos mistos, sinterizados a 600 °C é aproximadamente 1000 vezes menor do que com o aço não revestido.

Tabela 7: Parâmetros eletroquímicos obtidos pela extrapolação do ramo anódico com o potencial de circuito aberto, E_{CA} , para corpos de prova revestidos com óxidos mistos.

	E_{CA} (mV)	J_{corr} (A/cm ²)
Sem revestimento	-701	3,35E-06
Misto 100	-709	3,33E-06
Misto 300	-618	1,69E-05
Misto 600	-383	4,01E-06

A Figura 17 apresenta as curvas de polarização obtidas com o aço carbono revestido por TiO₂, Al₂O₃ e óxidos mistos sinterizados a 100 °C.

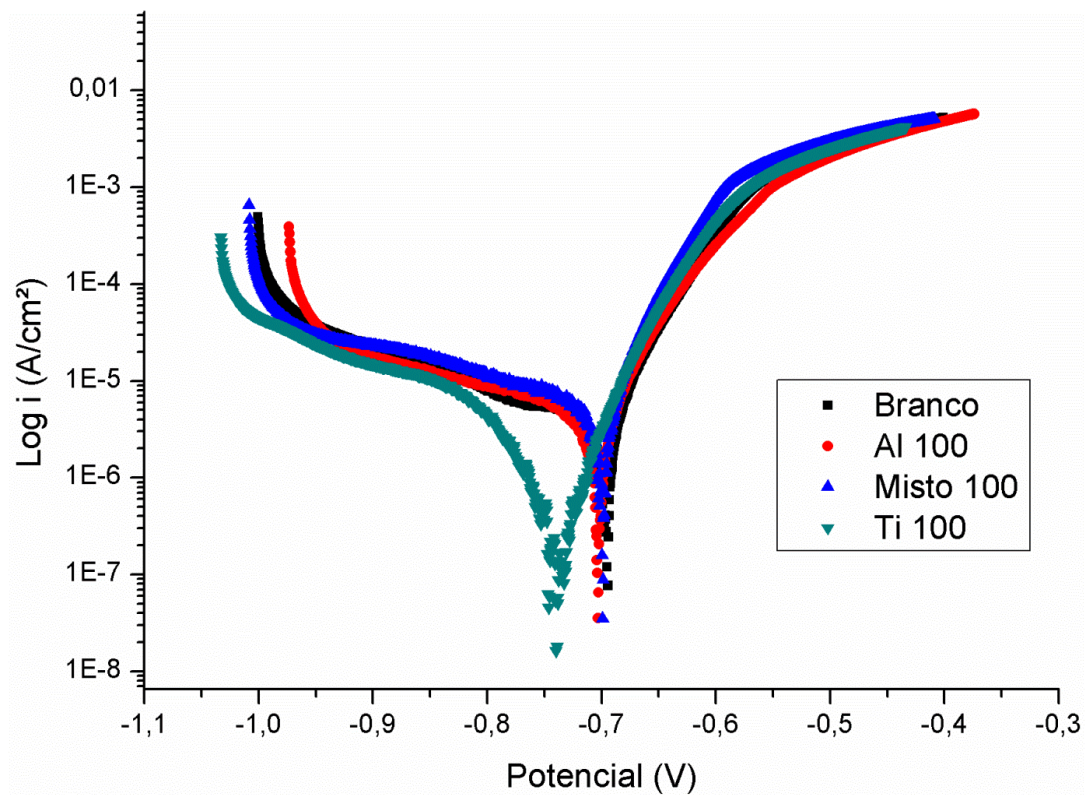


Figura 16: Comparação das curvas de polarização do aço-carbono desengraxado sem revestimento (Branco) e com revestimento dos óxidos aquecidos a 100 °C.

A Figura 18 apresenta as curvas de polarização obtidas com o aço-carbono sem revestimento e revestidos por TiO_2 , Al_2O_3 e óxidos mistos sinterizados a $300\text{ }^\circ\text{C}$.

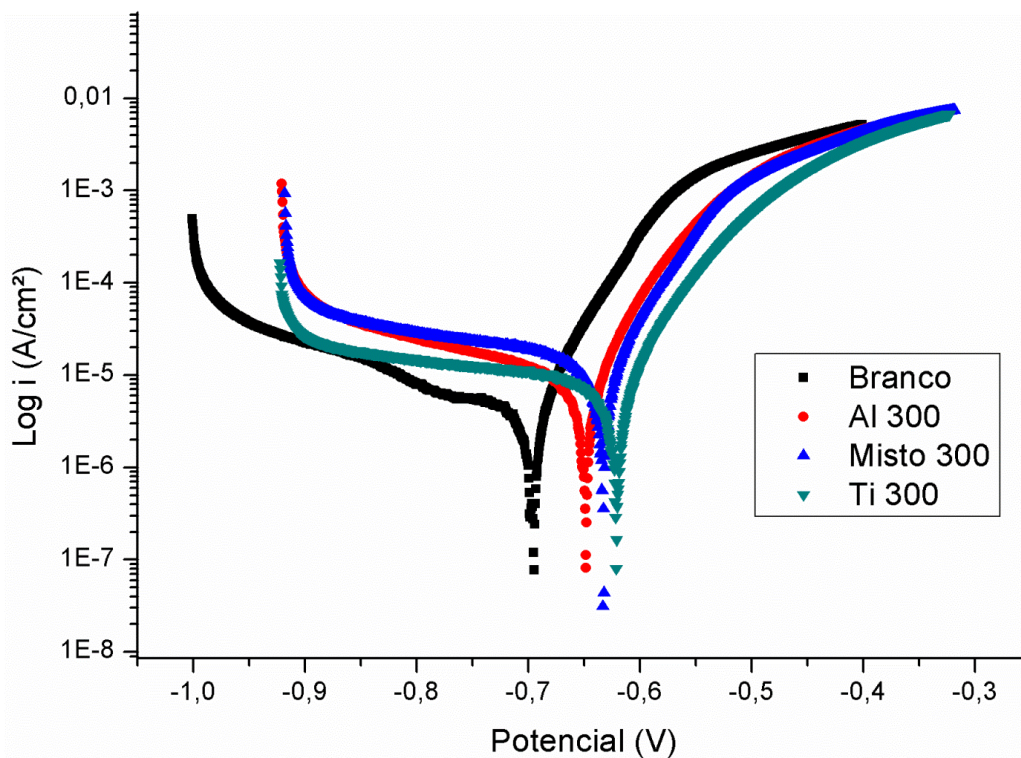


Figura 17: Comparação das curvas de polarização do aço carbono desengraxado sem revestimento (Branco) e com revestimento dos óxidos aquecidos à $300\text{ }^\circ\text{C}$.

Na Figura 19, observamos as curvas de polarização para o aço-carbono 1020 sem revestimento e revestidas com Al_2O_3 , TiO_2 e os óxidos mistos sinterizados a 600 °C.

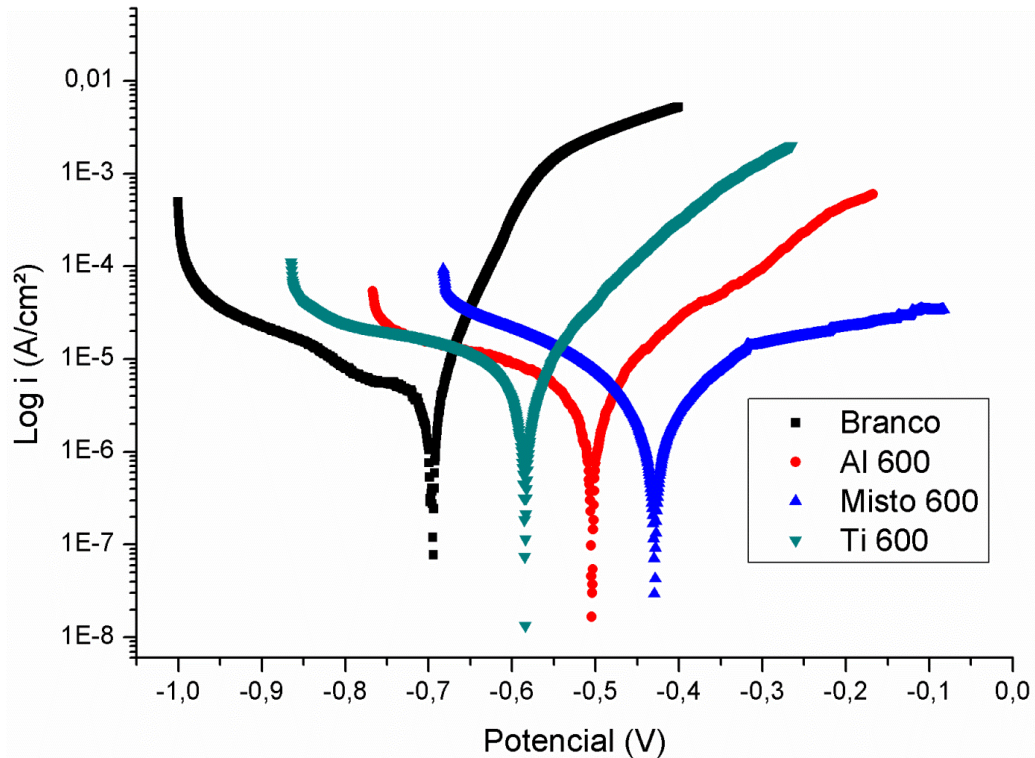


Figura 18: Comparação das curvas de polarização do aço carbono desengraxado sem revestimento (Branco) e com revestimento dos óxidos aquecidos a 600 °C.

Neste caso, há deslocamento de potenciais mais anódicos na ordem TiO_2 , Al_2O_3 e óxidos mistos com 100, 200 e 300 mV mais positivos, respectivamente, levando a densidade de corrente para valores bem menores em -400 mV para o aço-carbono revestido com o óxido misto.

Pelos valores de j_{corr} obtidos fazendo a extrapolação somente com o ramo anódico e a reta em E_{CA} , é possível observar valores de j_{corr} maiores para os corpos de prova com os revestimentos. Estes resultados mostram que provavelmente este método não é adequado para este tipo de cálculo.

4.1.2 – Espectroscopia de Impedância Eletroquímica

A Figura 20 apresenta o diagrama de impedância eletroquímica do aço carbono desengraxado sem revestimento. As Figuras 21 a 29 apresentam diagramas de impedância dos demais óxidos preparados em diferentes temperaturas.

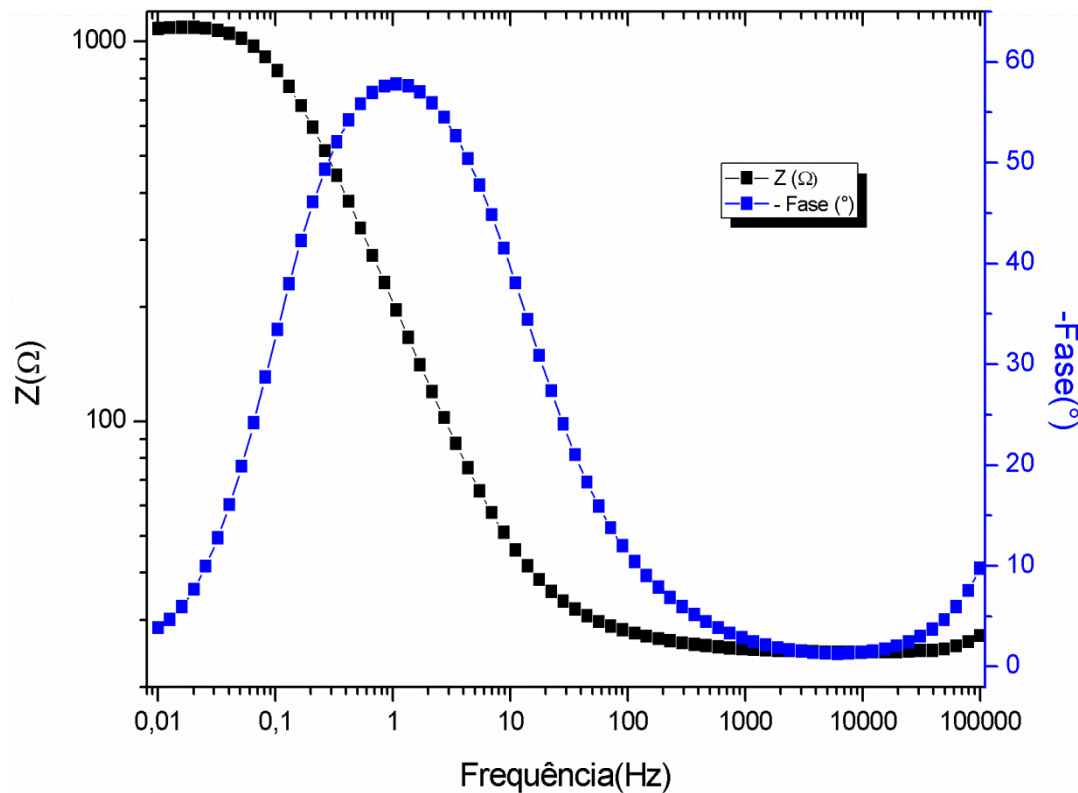


Figura 19: Diagrama de Bode do aço-carbono desengraxado e sem revestimento.

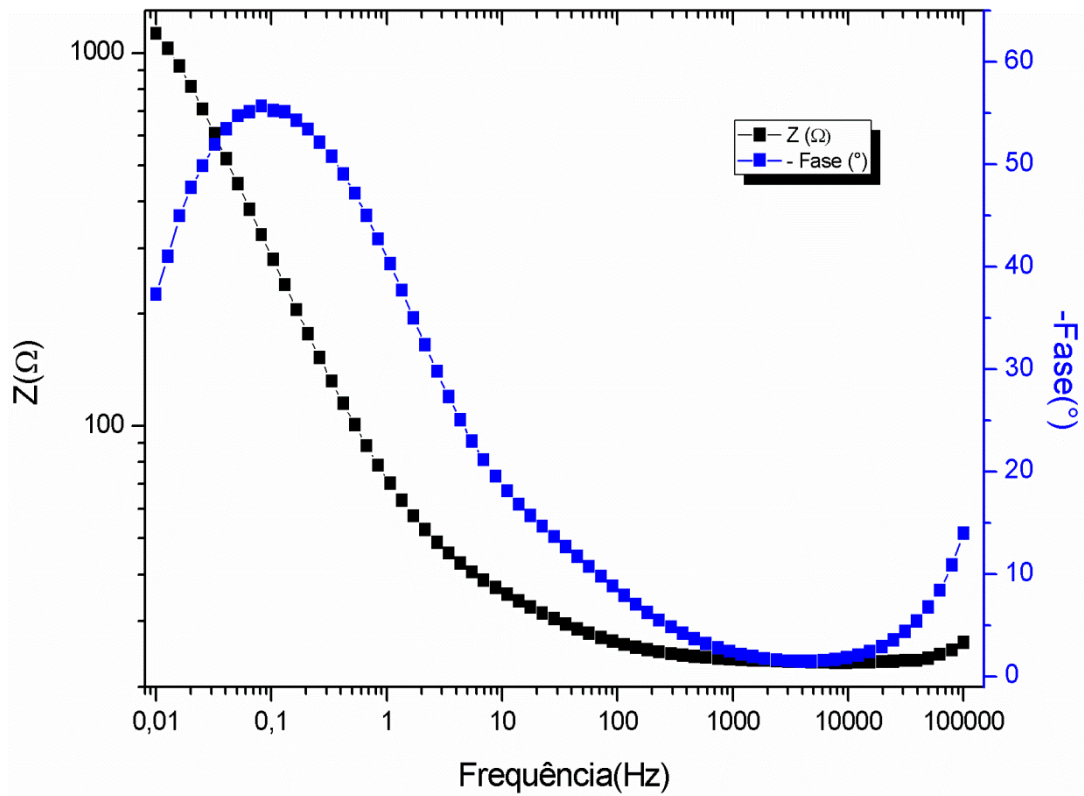


Figura 20: Diagrama de Bode do aço-carbono com revestimento de óxido de Alumínio aquecido a 100 °C (Al 100).

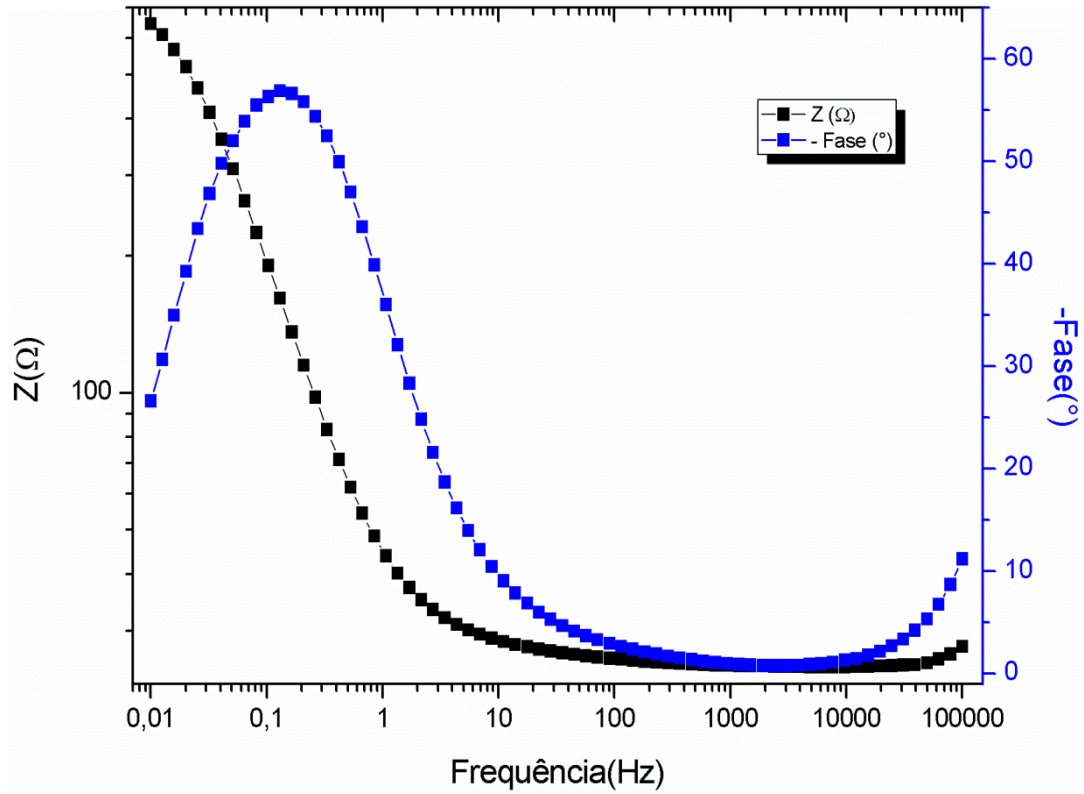


Figura 21: Diagrama de Bode do aço-carbono com revestimento de óxido de Alumínio aquecido a 300 °C (Al 300).

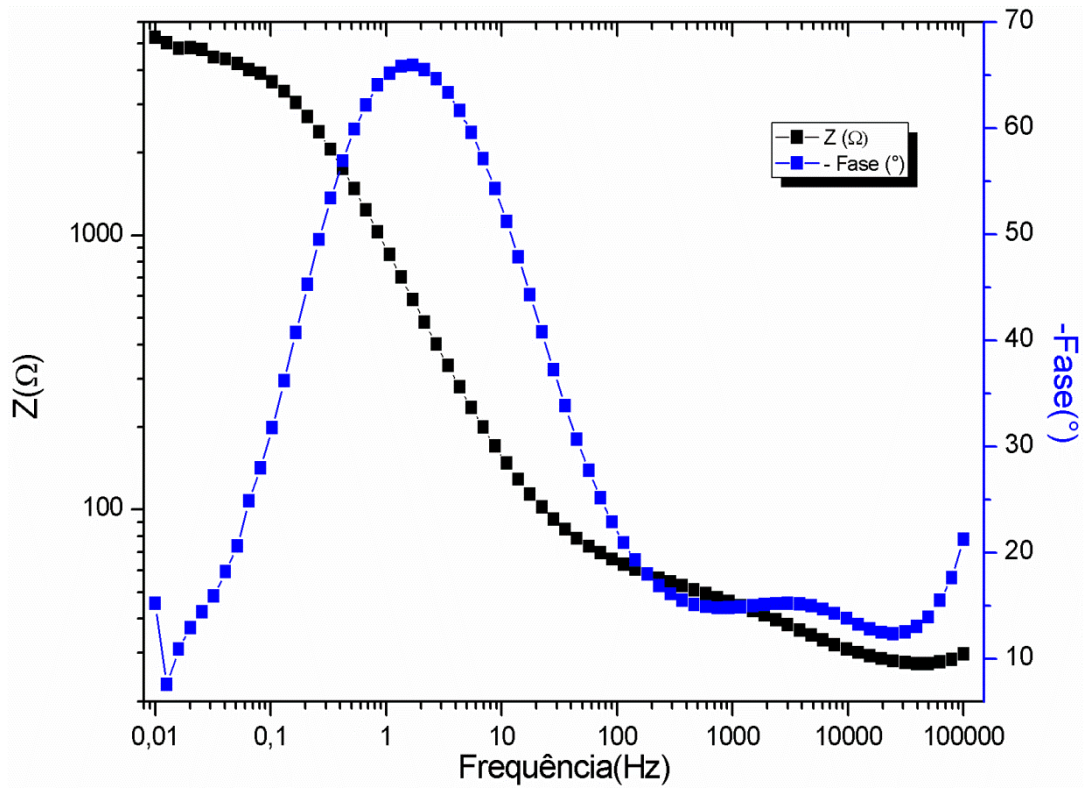


Figura 22: Diagrama de Bode do aço-carbono com revestimento de óxido de Alumínio aquecido a 600 °C (Al 600).

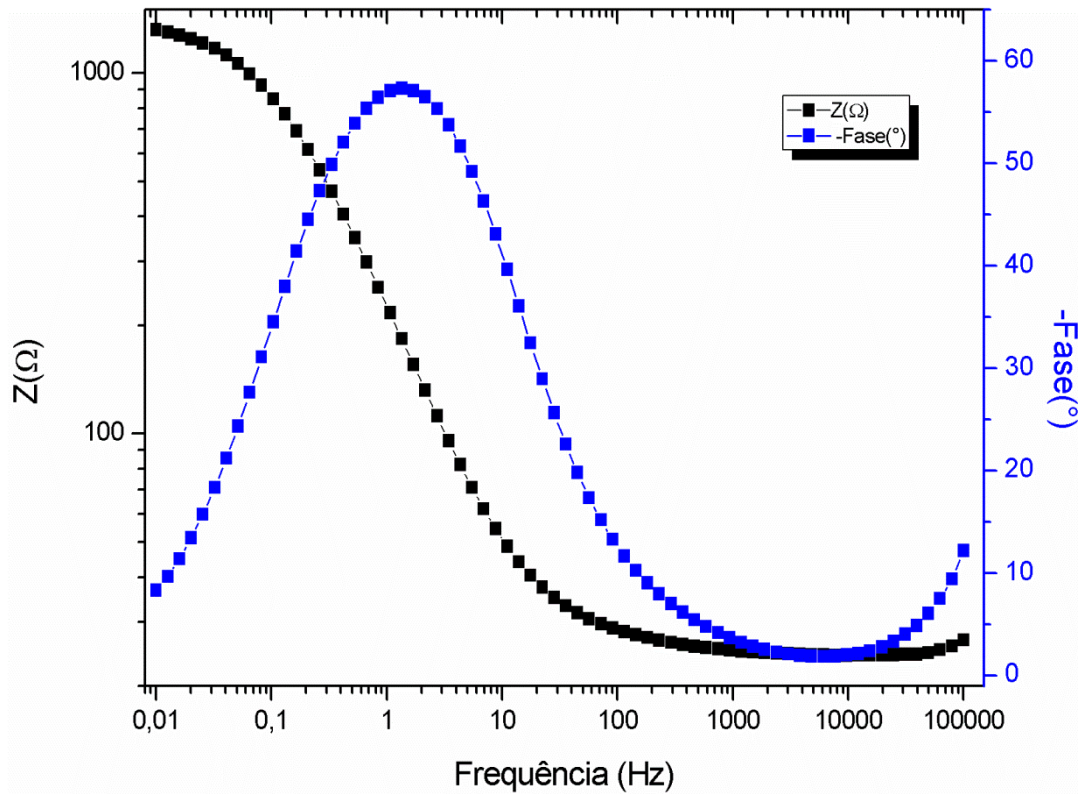


Figura 23: Diagrama de Bode do aço-carbono com revestimento de óxido de Titânio aquecido a 100 °C (Ti 100).

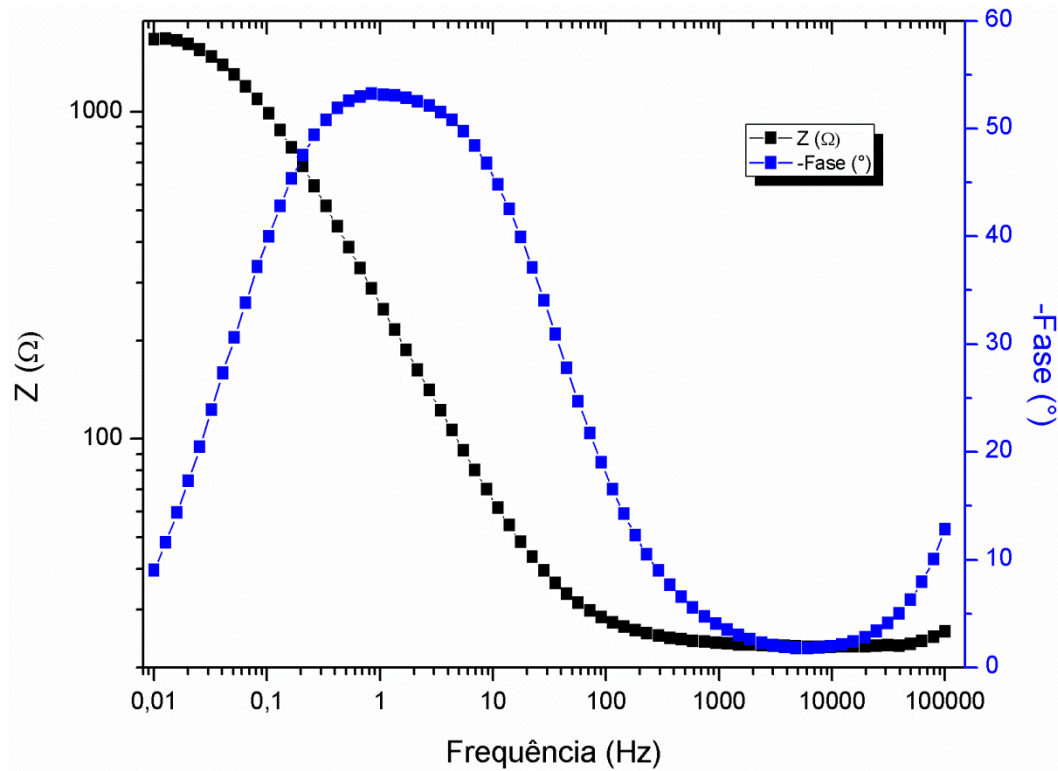


Figura 24: Diagrama de Bode do aço-carbono com revestimento de óxido de Titânio aquecido a 300 °C (Ti 300).

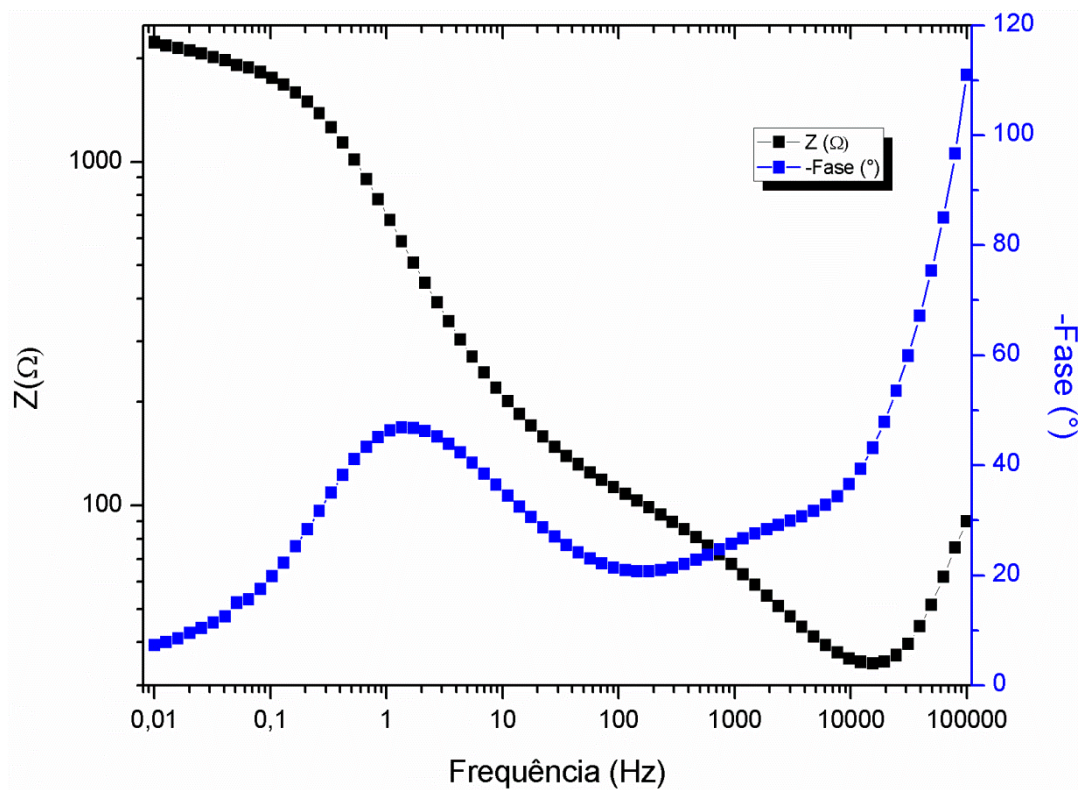


Figura 25: Diagrama de Bode do aço-carbono com revestimento de óxido de Titânio aquecido a 600 °C (Ti 600).

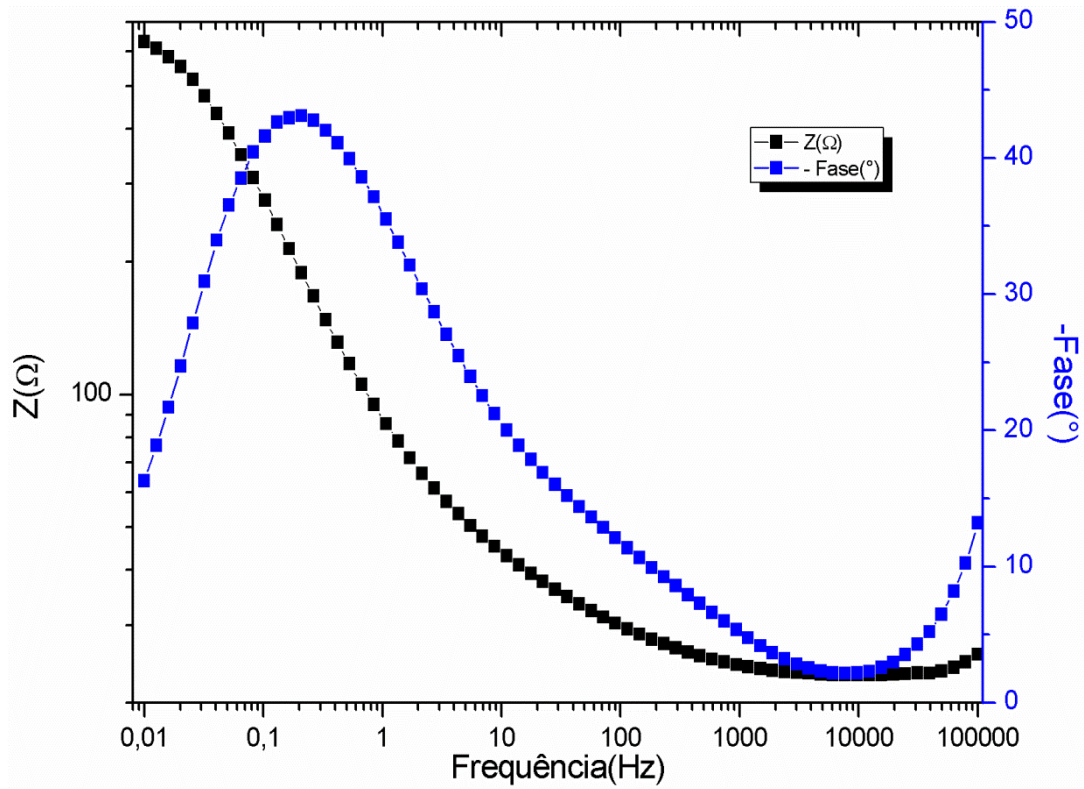


Figura 26: Diagrama de Bode do aço-carbono revestido com óxidos mistos aquecidos a 100 °C (Misto 100).

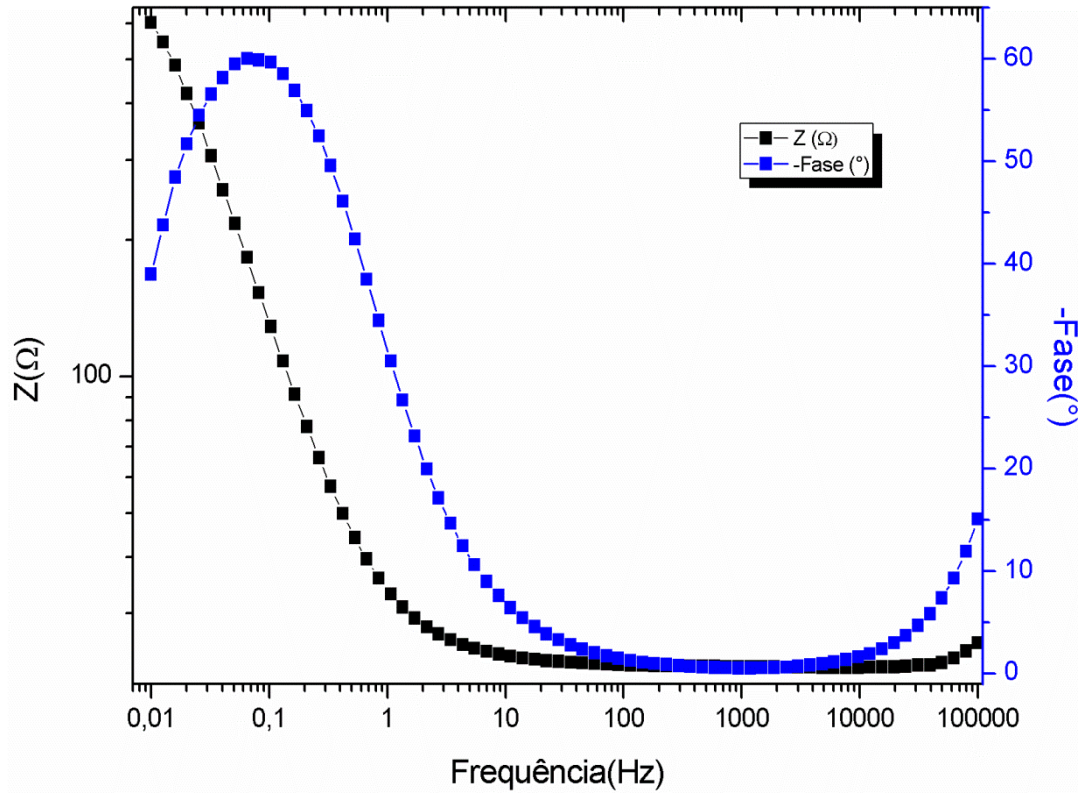


Figura 27: Diagrama de Bode do aço carbono revestido com óxidos mistos aquecidos a 300 °C (Misto 300).

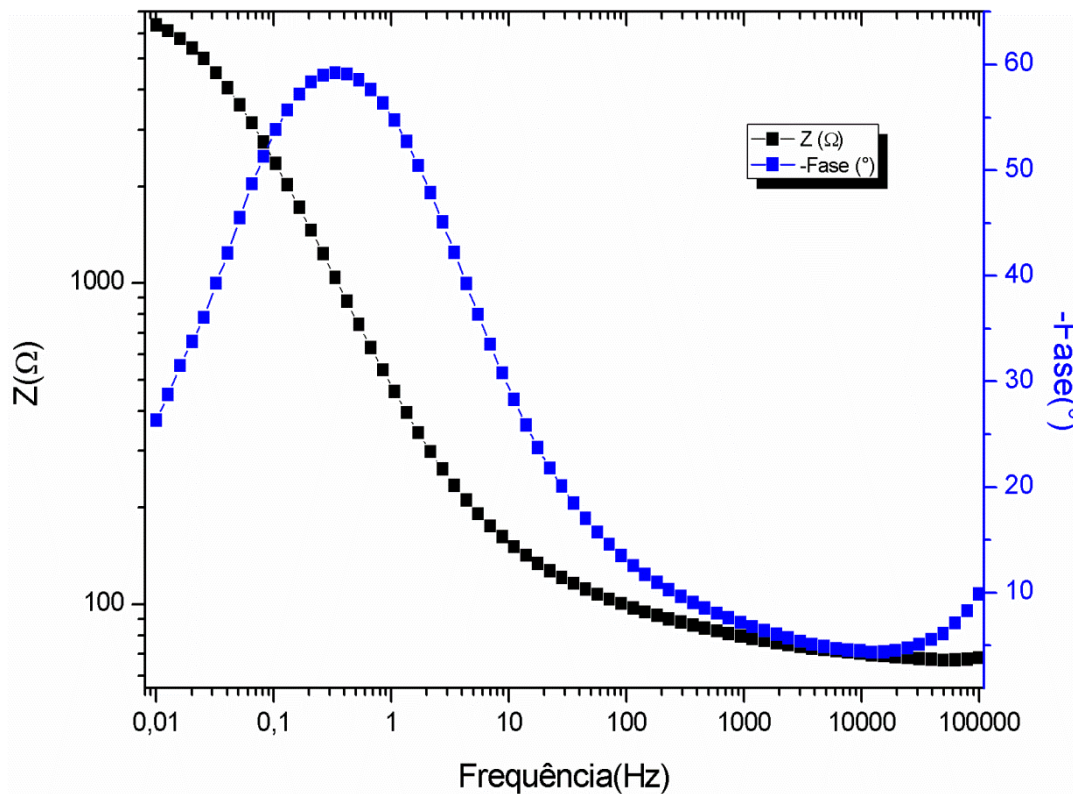


Figura 28: Diagrama de Bode do aço-carbono revestido com óxidos mistos aquecidos a 600 °C (Misto 600).

Tabela 8: Tabela dos tipos de revestimentos e seus respectivos valores do módulo de impedância em 0,01 Hz.

Revestimento	$ Z $ (f = 0,01 Hz)
Sem revestimento	1077,06 Ω
Al 100	1126,23 Ω
Al 300	647,94 Ω
Al 600	5230,04 Ω
Ti 100	1313,50 Ω
Ti 300	1605,90 Ω
Ti 600	2241,68 Ω
Misto 100	629,31 Ω
Misto 300	606,24 Ω
Misto 600	6343,90 Ω

O diagrama de impedância do aço-carbono desengraxado e sem revestimento apresenta uma constante de tempo em aproximadamente 2 Hz, que está relacionada a fenômenos de transferência de carga e à capacitância da dupla camada elétrica. Observou-se um módulo de impedância em 10 mHz igual a 1077 $\Omega \text{ cm}^2$.

Na presença do Al_2O_3 , tanto faz deslocar a constante de tempo para frequências mais baixas para Al_2O_3 sinterizados a 100 °C e 300 °C. Em 600 °C note-se a presença de uma resposta na faixa de frequências mais altas. Este comportamento, em frequências mais altas, é normalmente atribuído à resposta do revestimento com sua capacitância e resistência dos poros. O IZI em 10 mHz aumentou para o Al_2O_3 sinterizado a 600 °C, o que atesta o seu efeito protetor.

Este comportamento é também observado para o TiO_2 , a sinterização a 600 °C provocou um aumento no IZI em 10 mHz e modificou o gráfico de Fase *versus* $\log f$, mostrando um máximo em aproximadamente 45°, o que caracteriza um processo difusional. Neste caso, novamente, é possível observar uma resposta na faixa de mais altas frequências que deve estar relacionada à capacitância e resistência do revestimento.

Analisando os diagramas de Bode dos aços-carbono revestidos por óxidos mistos, Al_2O_3 , TiO_2 e sem revestimentos, verifica-se que há um aumento dos módulos de impedância, $|Z|$, em 10 mHz, dos revestimentos a 600 °C. Dentre os revestimentos a 600 °C, destacam-se os óxidos mistos, cujo módulo de impedância, em 10 mHz, é 6343,90 Ω .

4.2 – Microscopia Eletrônica de Varredura

As Figuras 30 a 42 ilustram as superfícies dos corpos de prova, ampliadas em 2000 vezes, para verificar o aspecto morfológico dos óxidos depositados. A Figura 43 ilustra a superfície do corpo de prova de aço-carbono desengraxado e sem revestimento como base de comparação das demais micrografias.

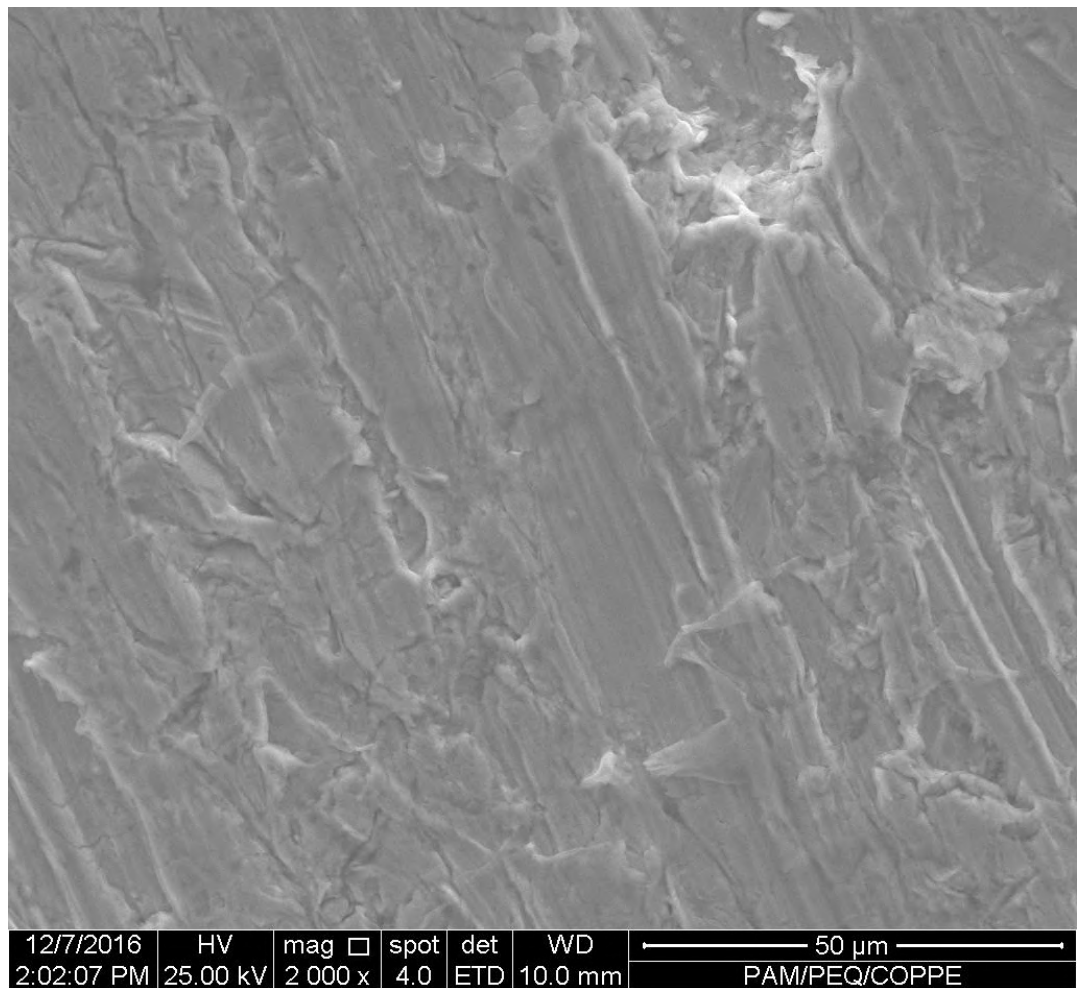


Figura 29: Morfologia superficial do corpo de prova revestido com óxido de Alumínio aquecido a 100°C.

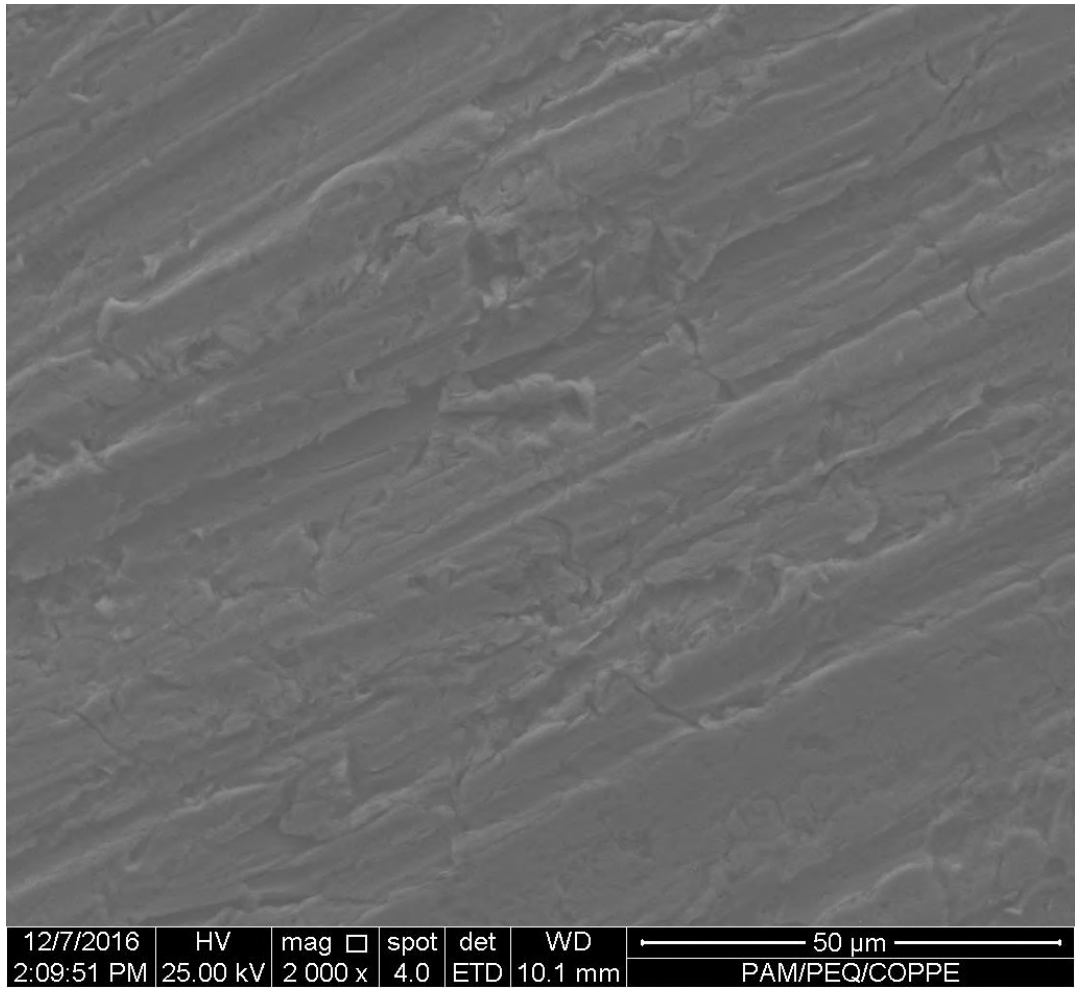


Figura 30: Morfologia superficial do corpo de prova revestido com óxido de Alumínio aquecido a 300°C.

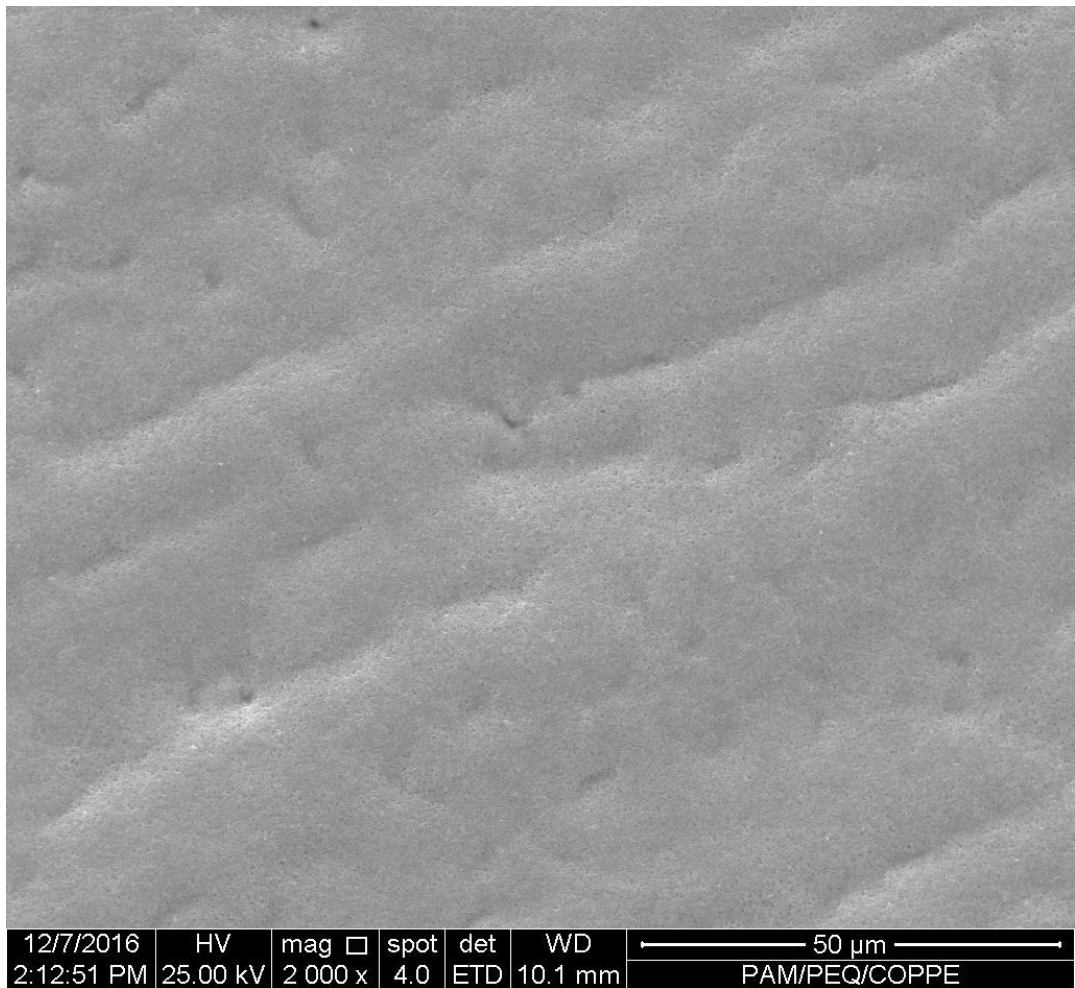


Figura 31: Morfologia superficial do corpo de prova revestido com óxido de Alumínio aquecido a 600°C.

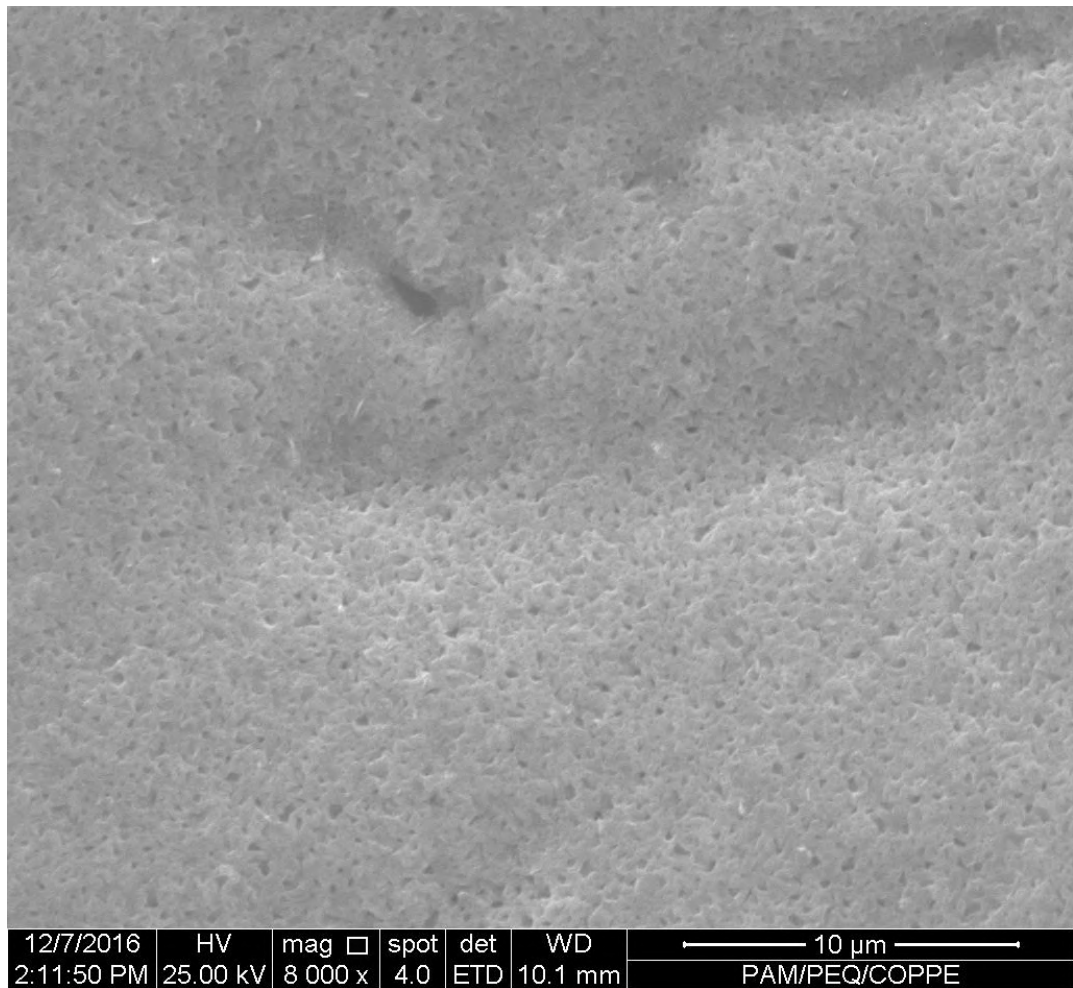


Figura 32: Morfologia superficial do corpo de prova revestido com óxido de Alumínio aquecido a 600°C. (Ampliação de 5000x)

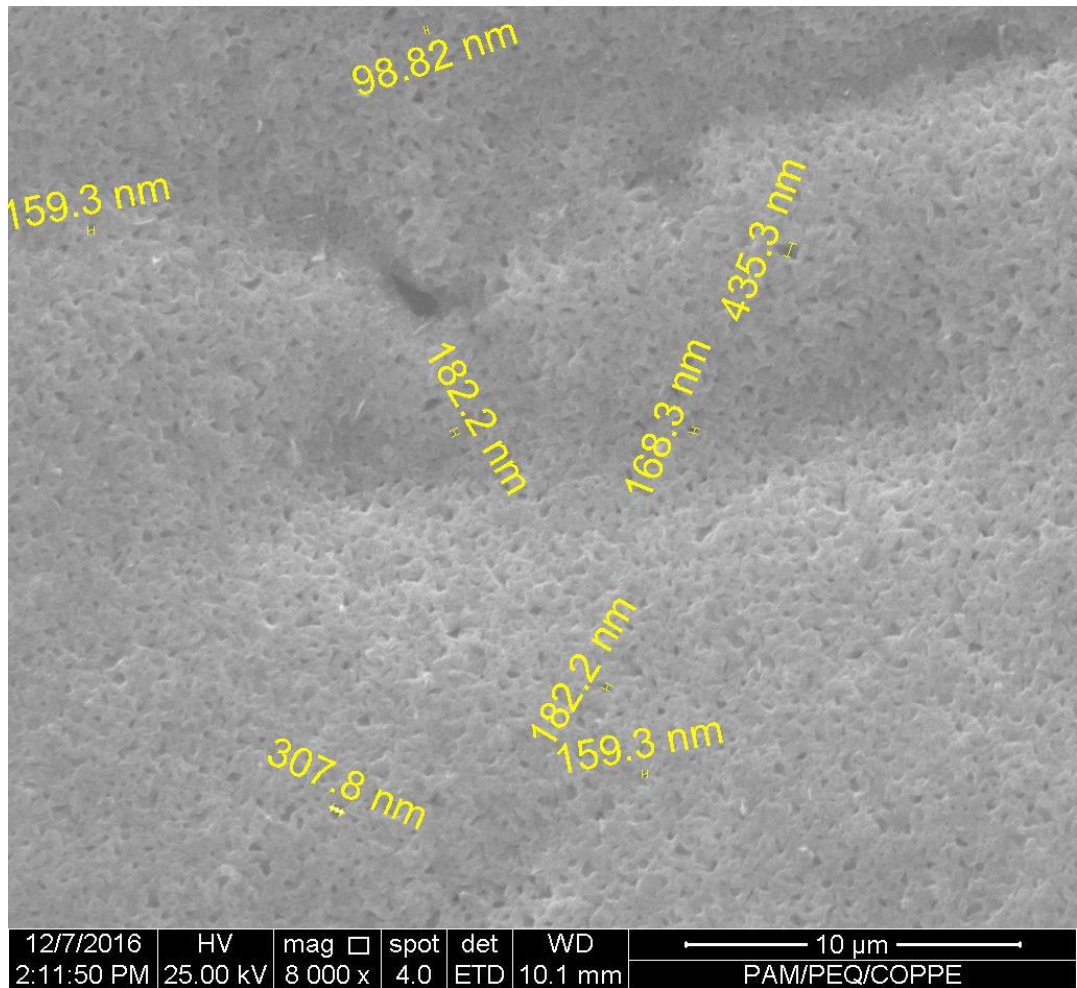


Figura 33: Morfologia superficial do corpo de prova revestido com óxido de Alumínio aquecido a 600°C. (Dimensão dos microporos)

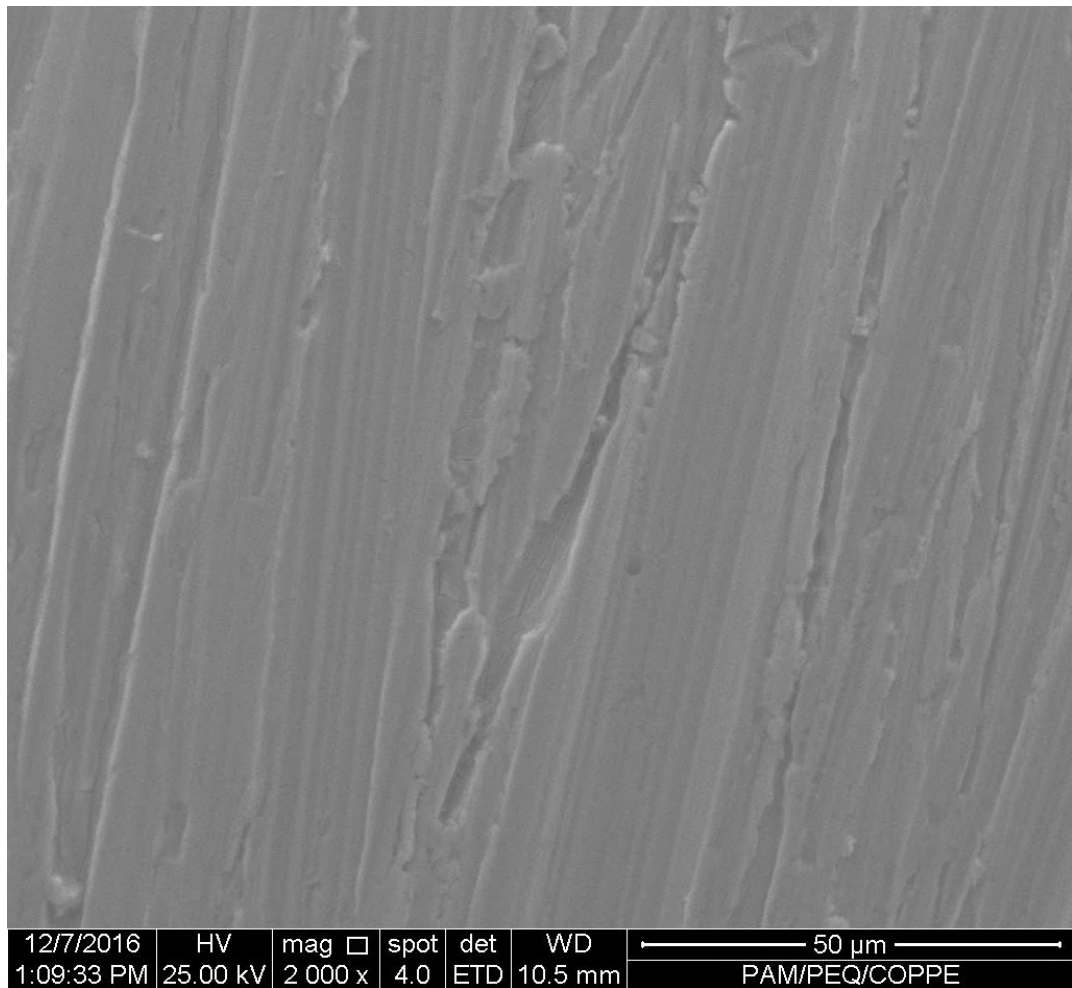


Figura 34: Morfologia superficial do corpo de prova revestido com óxido de Titânio aquecido a 100°C.

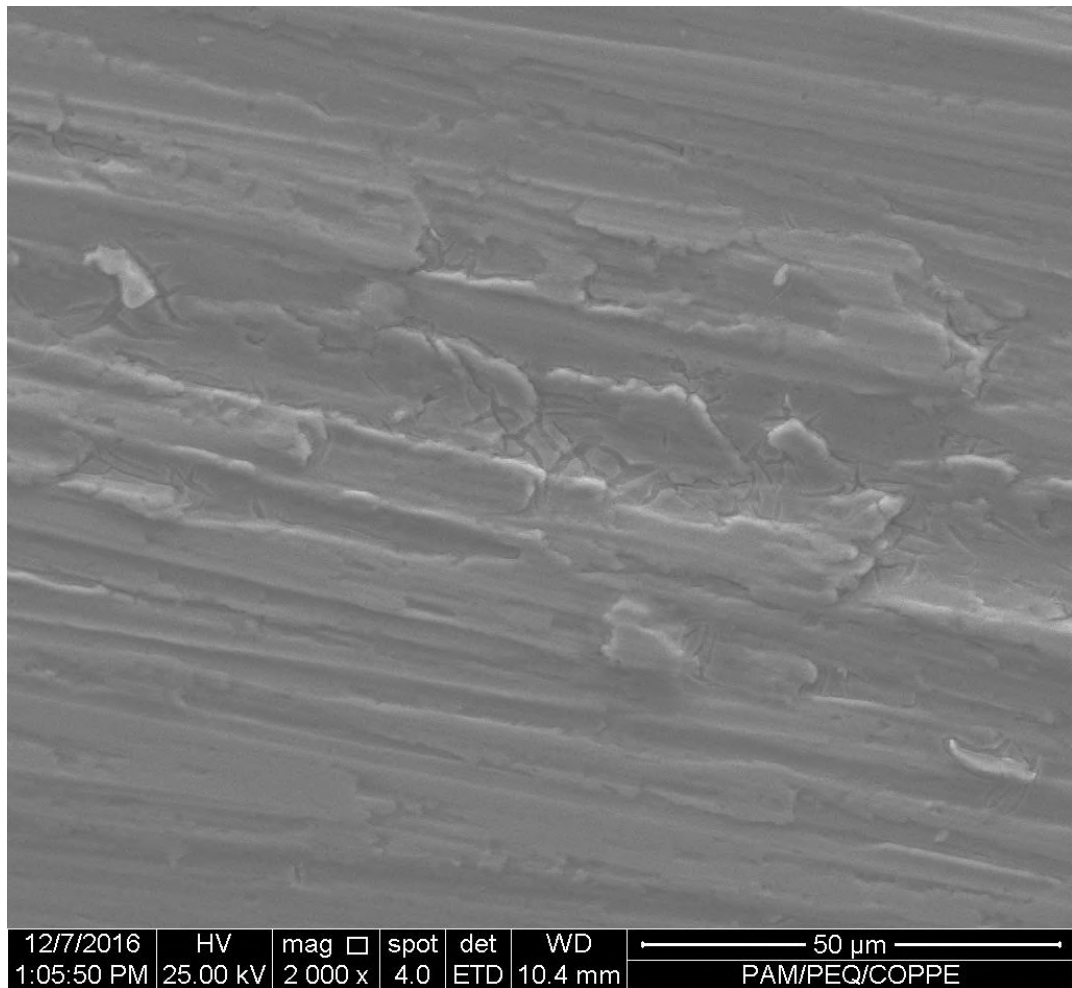


Figura 35: Morfologia superficial do corpo de prova revestido com óxido de Titânio aquecido a 300°C.

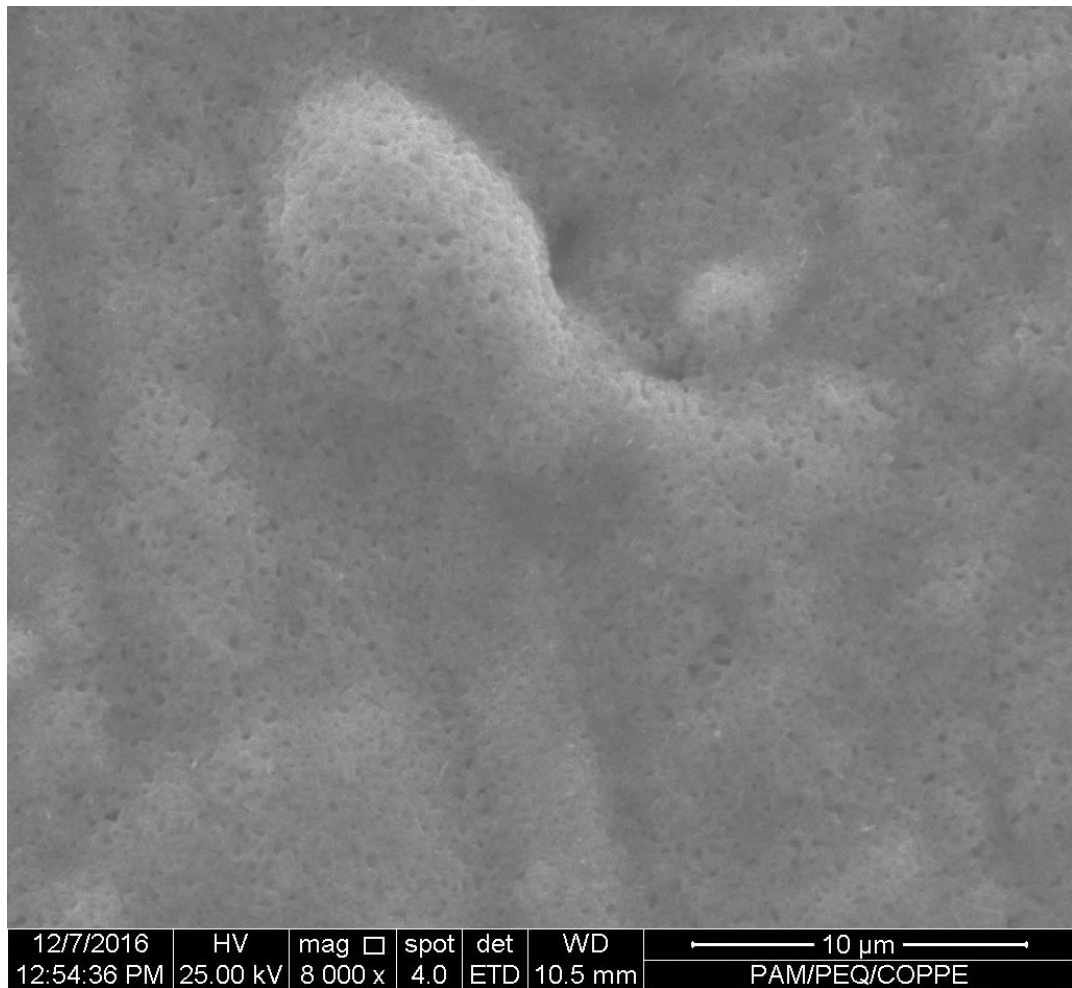


Figura 36: Morfologia superficial do corpo de prova revestido com óxido de Titânio aquecido a 600°C

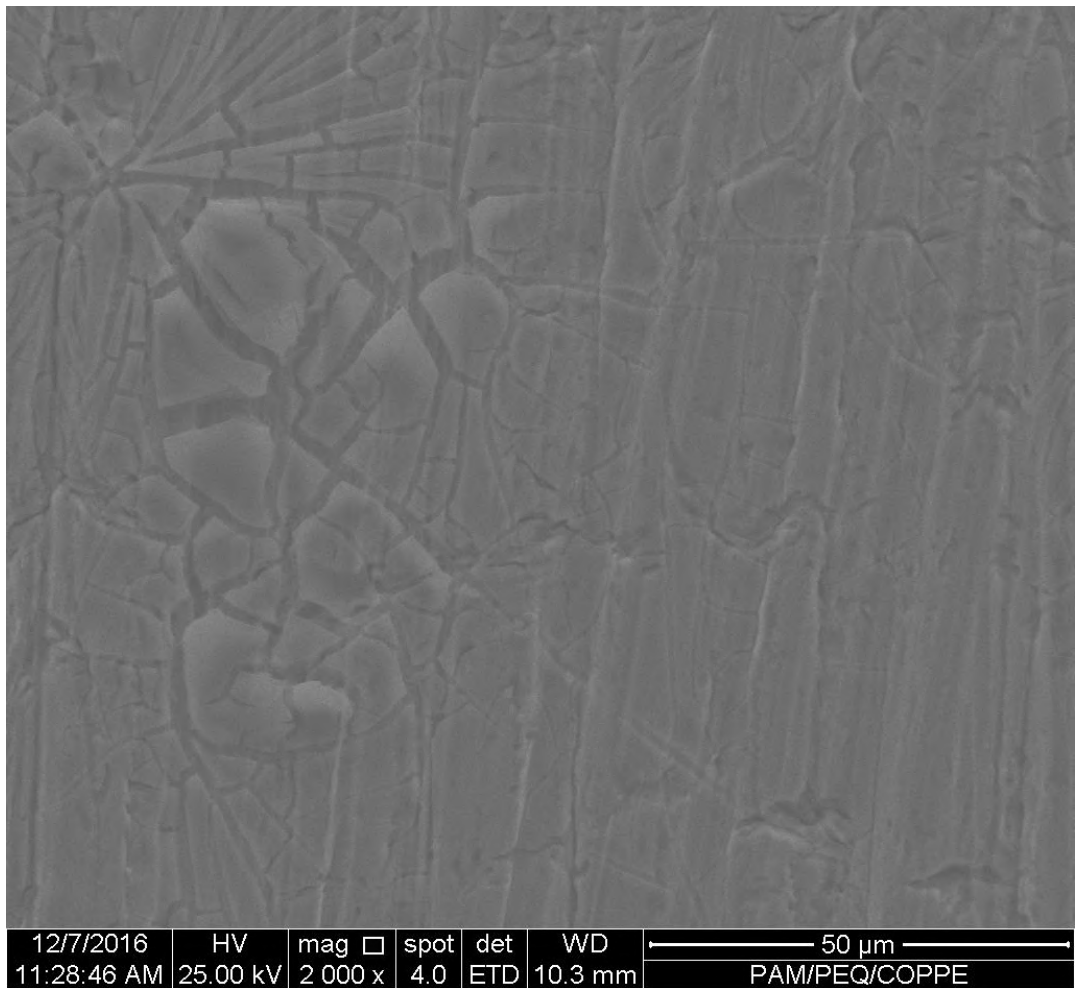


Figura 37: Morfologia superficial do corpo de prova revestido com óxido misto aquecido a 100°C.

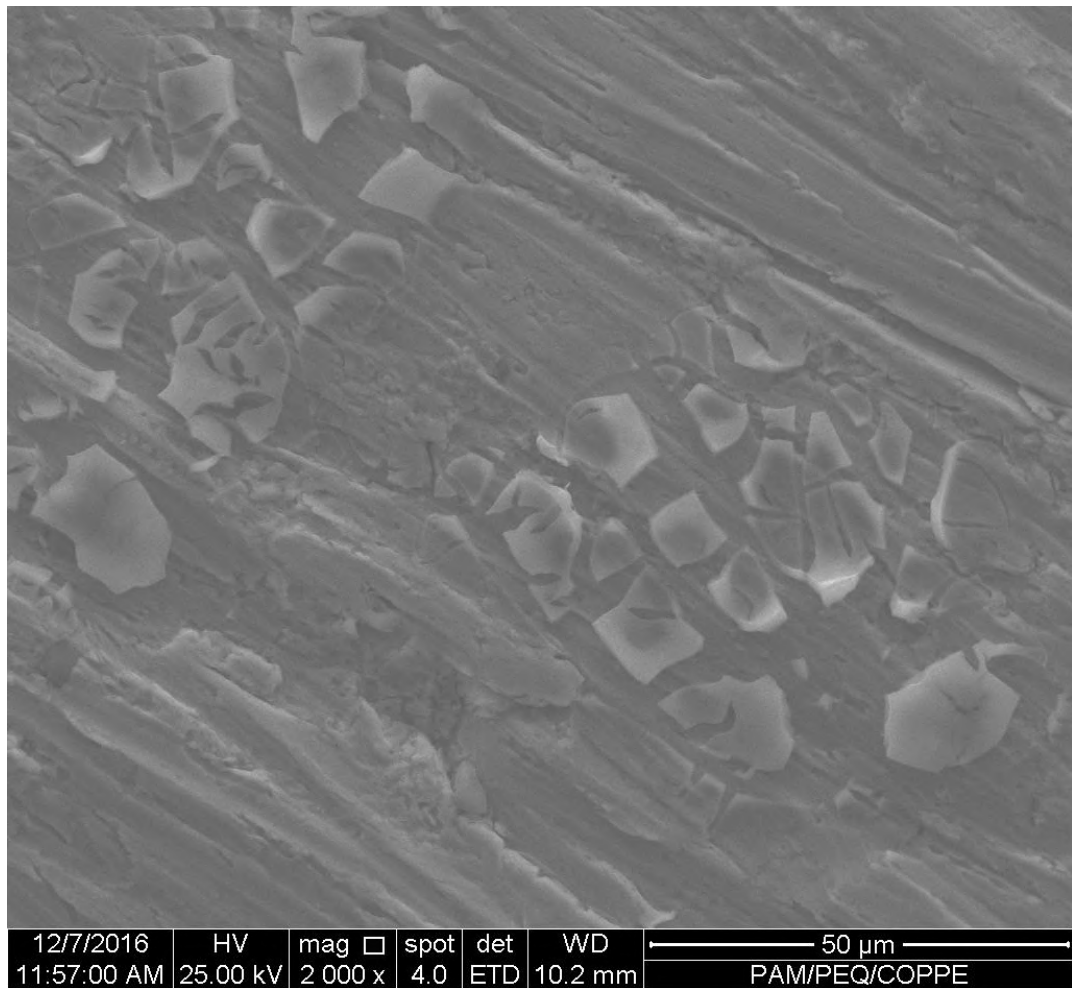


Figura 38: Morfologia superficial do corpo de prova revestido com óxido misto aquecido a 300°C.

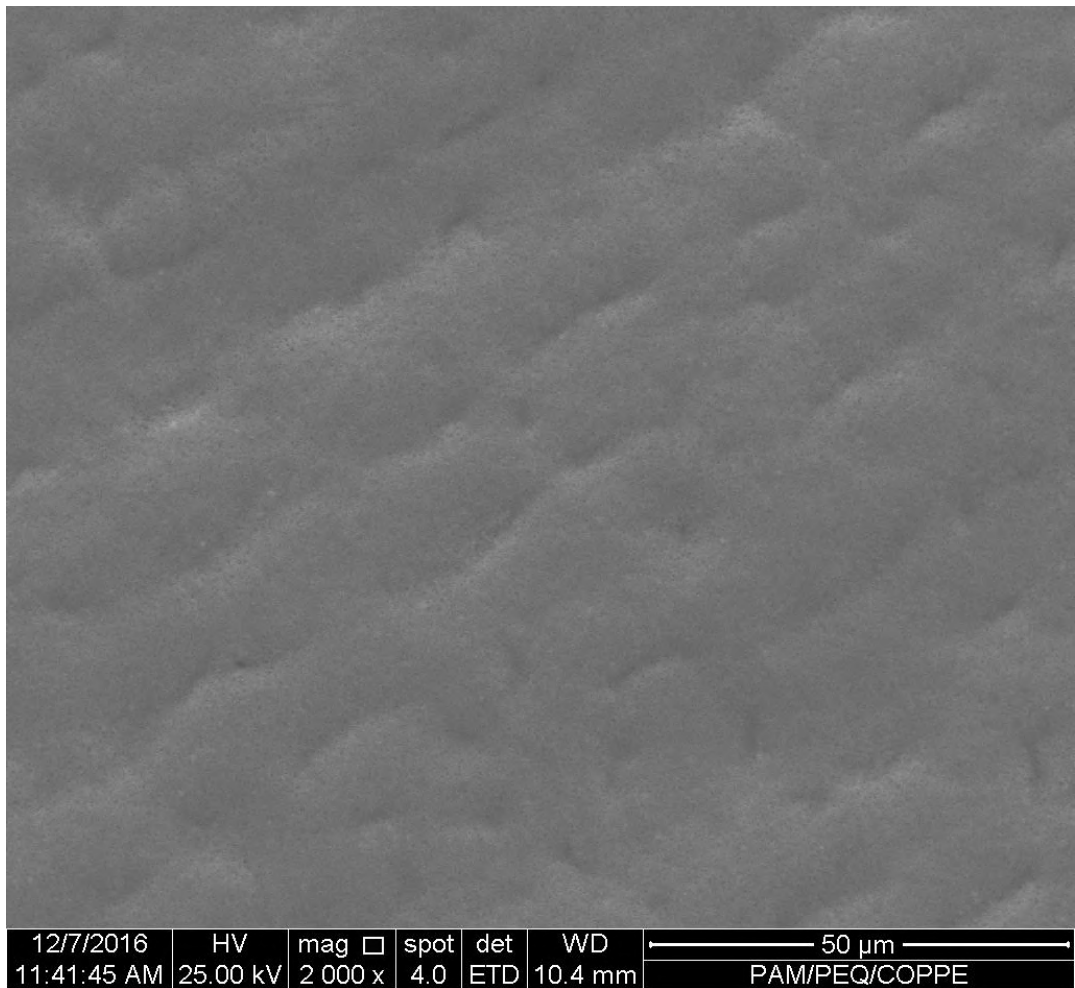


Figura 39: Morfologia superficial do corpo de prova revestido com óxido misto aquecido a 600°C.

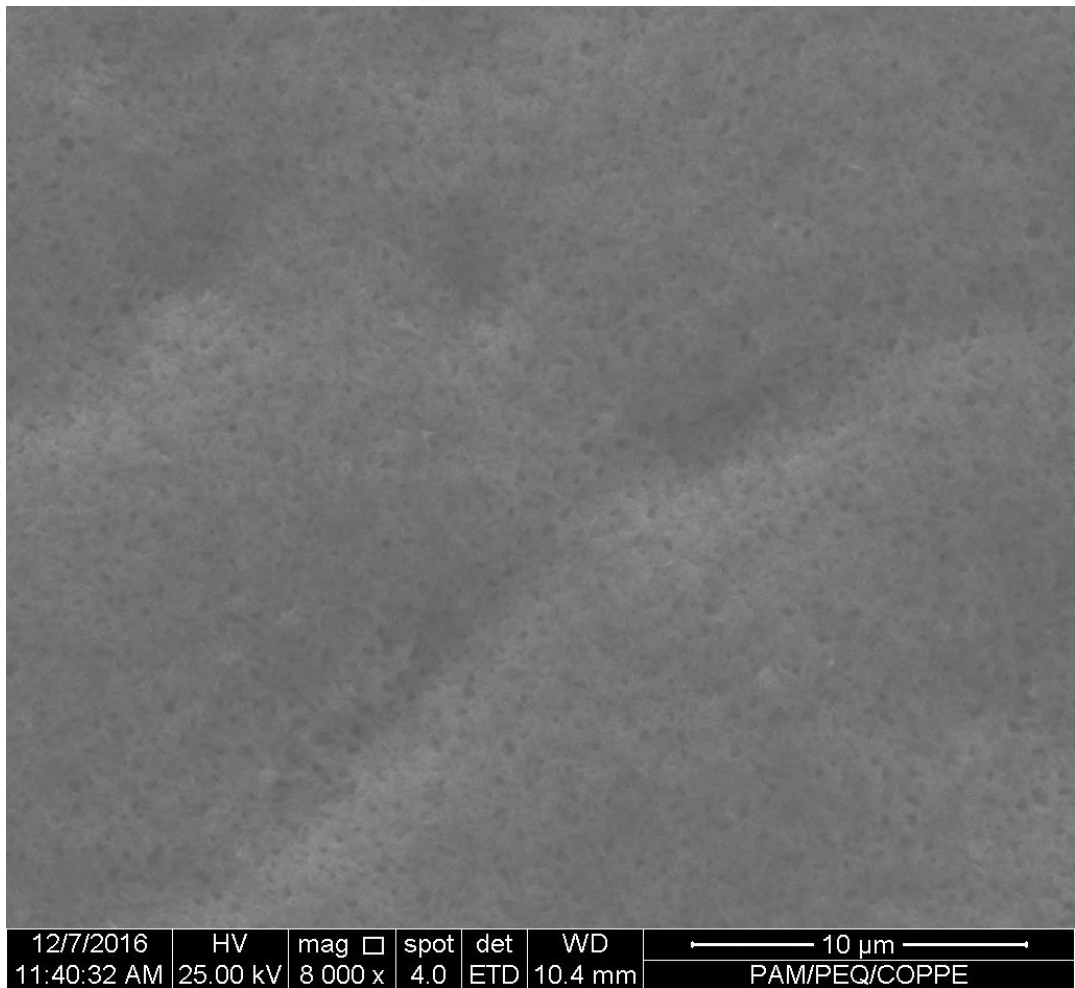


Figura 40: Morfologia superficial do corpo de prova revestido com óxido misto aquecido a 600°C. (Ampliação de 5000x)

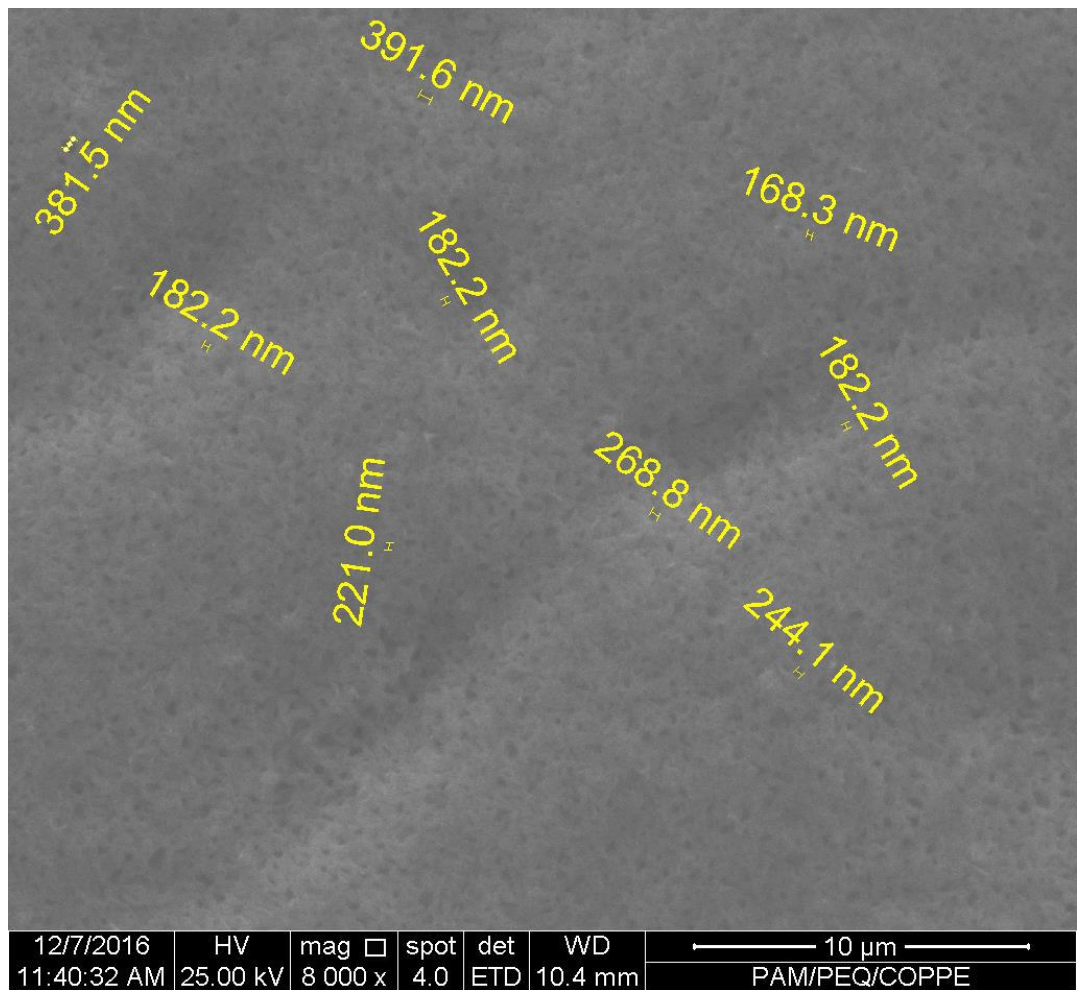


Figura 41: Morfologia superficial do corpo de prova revestido com óxido misto aquecido a 600°C. (Dimensões dos microporos)

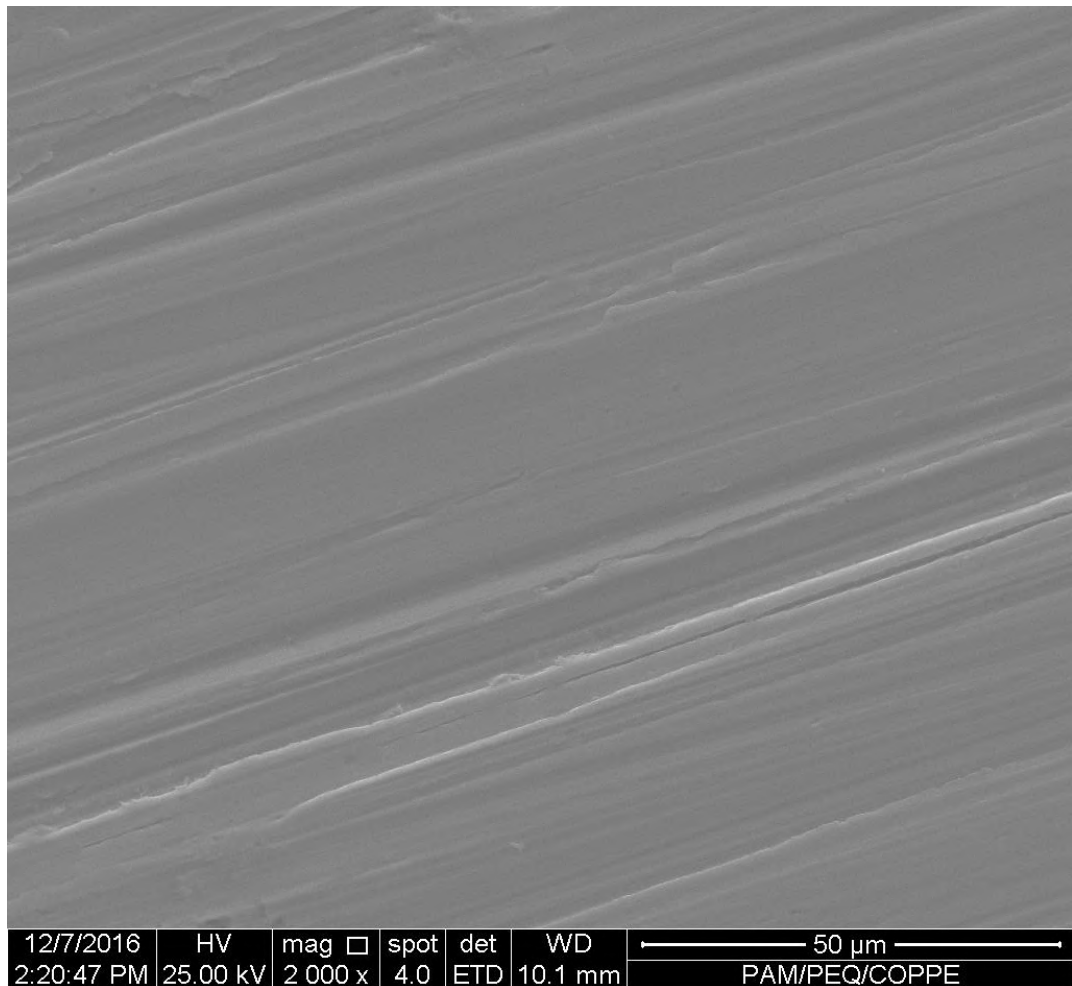


Figura 42: Morfologia superficial do corpo de prova sem revestimento.

Pode-se verificar, através da microscopia eletrônica de varredura, a presença e as diferentes morfologias dos óxidos depositados nas superfícies dos corpos de prova. As microscopias dos corpos de prova revestidos, em comparação à microscopia do aço-carbono sem revestimento, mostram claramente a presença de óxidos na superfície. É possível observar nas Figuras 36, 38 e 39 a presença de micro rachaduras nos revestimentos Ti 300, misto 100 e misto 300, respectivamente. Observa-se nos corpos de prova, cujos revestimentos foram tratados a 600 °C, a presença de micro poros na superfície dos óxidos. A medida de alguns desses micros poros foram realizadas, onde variam de 90 nm a 500 nm de diâmetro.

4.3 – Espectroscopia de Energia Dispersiva

Por apresentarem os mesmos processos de deposição dos óxidos, as análises de espectroscopia de energia dispersiva foram feitas nos corpos de prova cujos depósitos foram aquecidos a 100 °C e no corpo de prova sem revestimento, para comparação.

As Figuras 44 e 45 representam, respectivamente, a área analisada do corpo de prova sem revestimento e seu espectro de energia dispersiva.

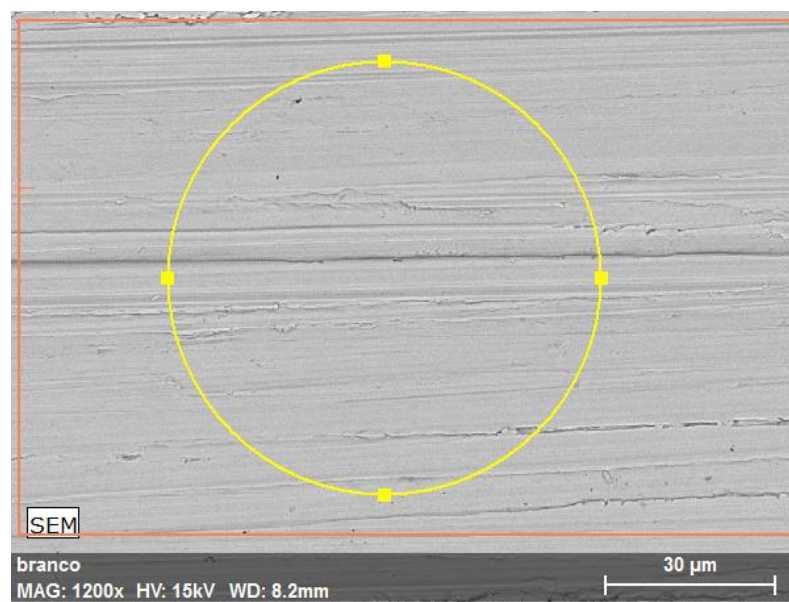


Figura 43: Área analisada do aço-carbono sem revestimento.

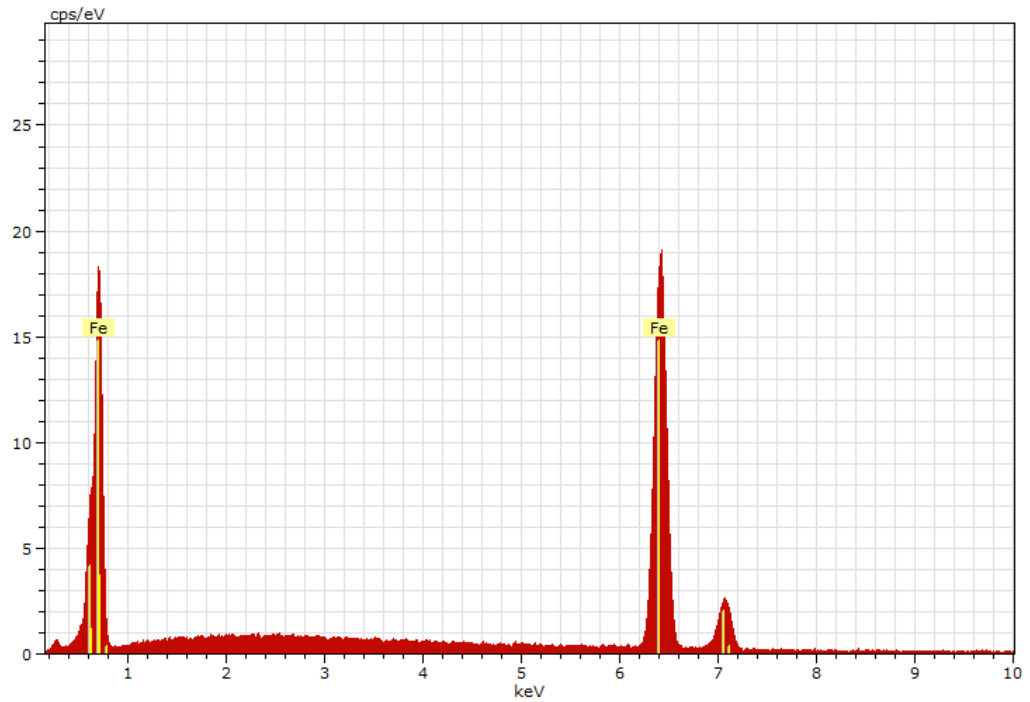


Figura 44: Espectro de energia dispersiva do aço-carbono sem revestimento.

As Figuras 46 a 51 representam os espectros de energia dispersiva dos depósitos de Al_2O_3 , TiO_2 e óxidos mistos aquecidos a $100\text{ }^\circ\text{C}$ e as respectivas áreas as quais foram analisadas.

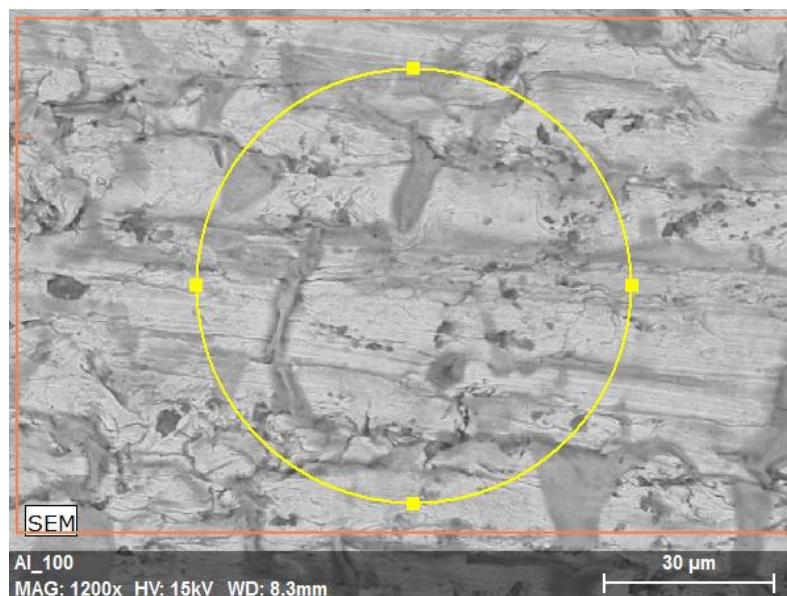


Figura 45: Área analisada do aço-carbono revestido com Al_2O_3 , aquecido a $100\text{ }^\circ\text{C}$.

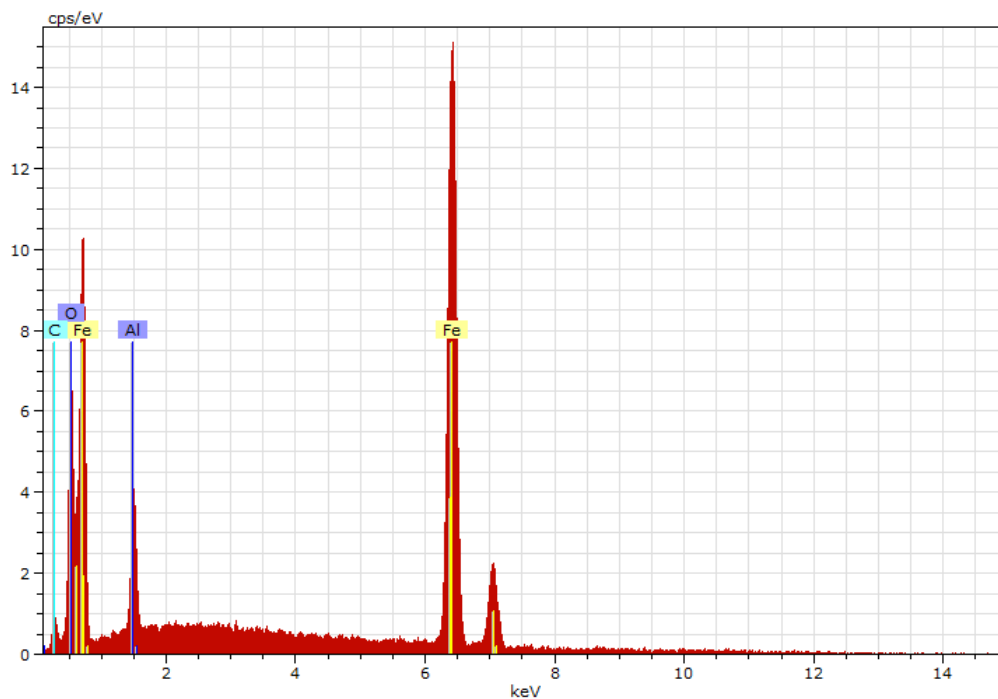


Figura 46: Espectro de energia dispersiva do depósito de óxido de Alumínio, aquecido a 100 °C.

Tabela 9: Dados referentes ao espectro de energia dispersiva do depósito de óxido de Alumínio

Elemento	Massa (%)	Massa normal (%)	Erro (%)
Ferro	85,92483519	80,13492192	2,530115858
Oxigênio	12,35113012	11,51886815	1,585792853
Carbono	4,544608419	4,238376949	0,838262877
Alumínio	4,404632376	4,107832977	0,22856928
Total:	107,2252061	100	

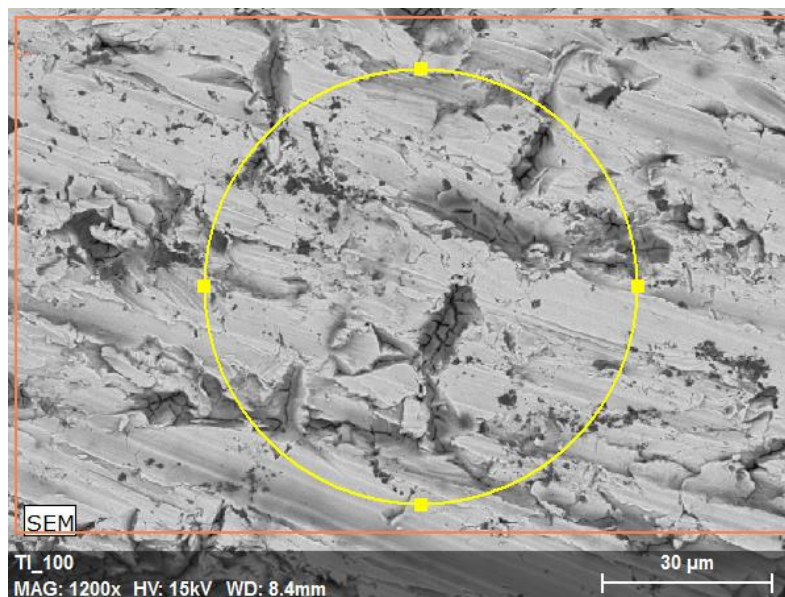


Figura 47: Área analisada do aço-carbono revestido com TiO_2 , aquecido a 100 °C.

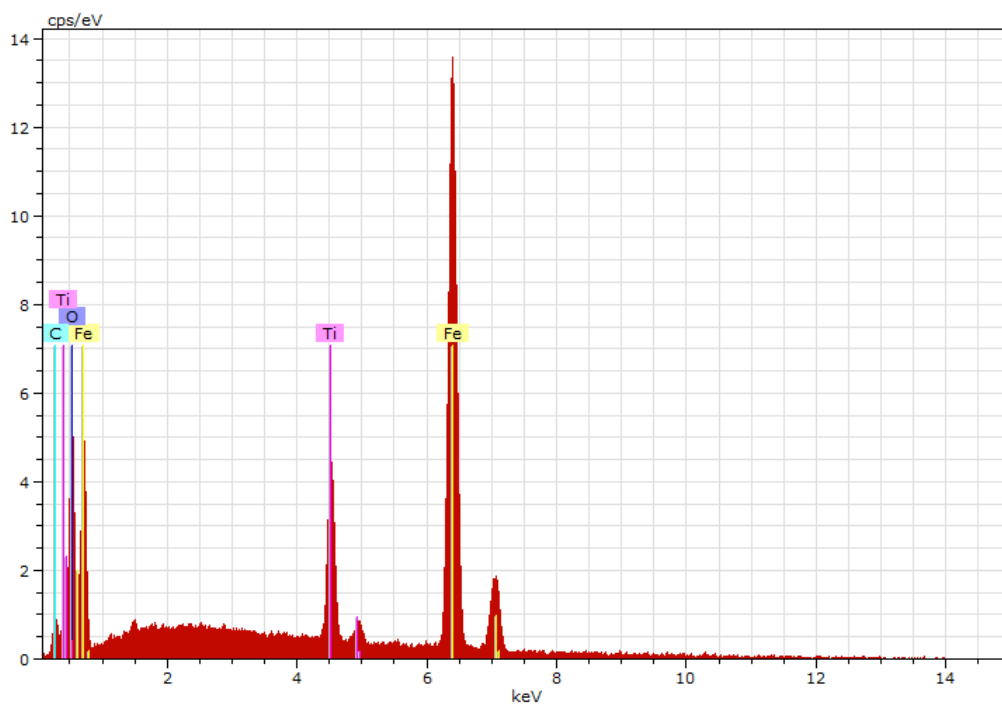


Figura 48: Espectro de energia dispersiva do depósito de óxido de Titânio, aquecido a 100 °C.

Tabela 10: Dados referentes ao espectro de energia dispersiva do depósito de óxido de Titânio, aquecido a 100 °C.

Elemento	Massa (%)	Massa normal (%)	Erro (%)
----------	-----------	------------------	----------

Ferro	70,57704	73,3836	2,082655
Oxigênio	12,28271	12,77115	1,586588
Titânio	9,26696	9,63547	0,291451
Carbono	4,048781	4,209784	0,716742
Total:	96,17549	100	

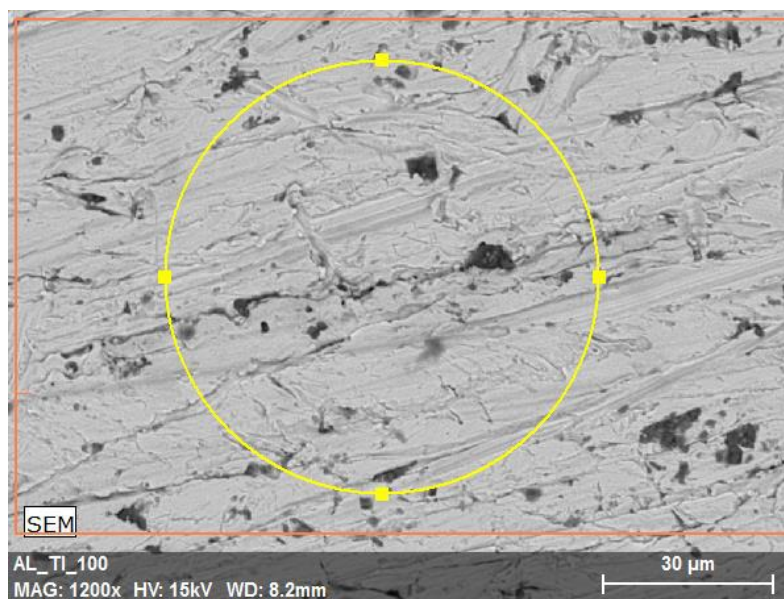


Figura 49: Área analisada do aço-carbono revestido com óxidos mistos, aquecidos a 100 °C.

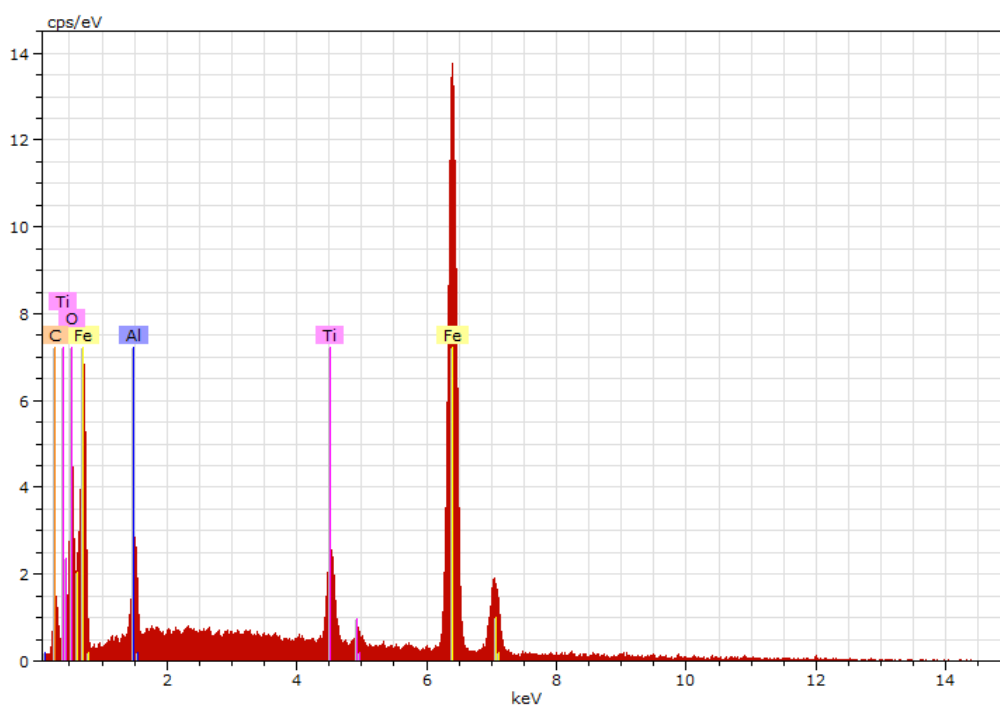


Figura 50: Espectro de energia dispersiva do depósito de óxido misto, aquecido a 100 °C.

Tabela 11: Dados referentes ao espectro de energia dispersiva do depósito de óxido misto, aquecido a 100 °C.

Elemento	Massa (%)	Massa normal (%)	Erro (%)
Ferro	74,00119	74,51246	2,182485
Oxigênio	9,653997	9,720696	1,313337
Carbono	7,73498	7,78842	1,248557
Titânio	5,533505	5,571736	0,184104
Alumínio	2,390177	2,40669	0,135467
Total:	99,31385	100	

5 - CONCLUSÃO

A análise de microscopia eletrônica de varredura (MEV) e de espectroscopia de energia dispersiva (EDS) comprovou a existência dos óxidos na superfície do metal. A partir das microscopias, pode-se observar a presença de micro rachaduras em revestimentos de óxidos mistos tratados a 100 °C e 300 °C. Diferentemente dos revestimentos tratados a 600 °C, onde se nota a existência de formações porosas, indicando um possível motivo do aumento das propriedades anticorrosivas. Com base nos resultados da espectroscopia de energia dispersiva, as massas de Alumínio e Titânio encontrados no revestimento de óxidos mistos, uma vez que convertidas a massas de Al_2O_3 e TiO_2 , apresentaram, respectivamente, uma proporção massa: massa de aproximadamente 50,0 : 48,9.

De acordo com os resultados provenientes das análises de impedância eletroquímica, das curvas de polarização e de potenciais de circuito aberto dos revestimentos estudados neste trabalho, os óxidos sinterizados a 600 °C foram os que apresentaram maior efeito anticorrosivo. Por apresentar um deslocamento de potencial para valores mais positivos e um módulo de impedância mais elevado em valores de frequência iguais a 10 mHz, o revestimento de óxidos mistos se destacou em comparação ao aço-carbono sem revestimento e aos revestidos com TiO_2 e Al_2O_3 isolados e tratados na mesma temperatura, configurando-se assim, dentre essas, a melhor alternativa como tratamento da superfície de aço carbono 1020.

6 - REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

AIROLDI, Cláudio; FARIAS, Robson Fernandes de. Alcóxidos como Precursores na Síntese de Novos Materiais Através do Processo Sol-Gel. **Quim. Nova**, Universidade Estadual de Campinas – Campinas, v.27, n. 1, p. 84-88, 15 mai. 2003.

ARIER, Ümit Ö. A. Optical and structural properties of sol-gel derived brookite TiO₂-SiO₂ nano-composite films with diferente SiO₂:TiO₂ ratios. **Optik**, Mimar Sinan Arts University – Turkey, n. 127, p. 6439-6445, 12 abr. 2016.

ARIER, Ümit Ö. A; TEPEHAN, Fatma Zehra. Influence of Al₂O₃:TiO₂ ratio on the structural and optical properties of TiO₂-Al₂O₃ nano-composite films produced by sol gel method. **Composites: Part B**, Mimar Sinan Fine Arts University – Turkey, n.58, p. 147-151, 8 nov. 2013.

ATIK, Mohamed; et al. Sol-Gel Thin films for Corrosion Protection. **Ceramics International**, Universidade de São Paulo – São Carlos, n. 21, p. 403-406, 20 jan. 1995.

BOSSARDI, Kelly. **Nanotecnologia Aplicada a Tratamentos Superficiais para o Aço Carbono 1020 como Alternativa ao Fosfato de Zinco**, 2007. Dissertação (Mestrado em Engenharia) – Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Minas, Porto Alegre, 2007.

BRINKER, C. Jeffrey. **Sol-gel Science: the physics and chemistry of sol-gel processing**. San Diego: Academic Press - Elsevier, 1990.

CERÉ, Silvia; et al. Sol-gel coatings on carbon steel: Electrochemical evaluation. **Surface & Coatings Technology**, Universidad Nacional del Mar del Plata – Argentina, n. 200, p. 3486-3491, 19 set. 2005.

DALL'ANTONIA, Luiz Henrique; et al. Óxidos Mistos de Al_2O_3/ZrO_2 como Inibidores de Corrosão do Aço SAE 1020. **Orbital**, Universidade Estadual de Londrina – Londrina, v. 5, n. 4, 31 dez. 2013.

DOMÍNGUEZ-CRESPO, M. A; et al. Characterization of ceramic sol-gel coating as na alternative chemical conversion treatment on comercial carbon steel. **Electrochimica Acta**, Instituto Politécnico Nacional – Mexico, n. 54, p. 2932-2940, 21 nov. 2008.

GENTIL, V. **Corrosão**. 3ª ed. Rio de Janeiro: Livros técnicos e Científicos, 2011.

GIL, A; et al. Fabrication of TiO_2 coated metallic wires by the sol-gel technique as a humidity sensor. **Ceramics International**, Universidad Pública de Navarra – Spain, n. 42, p. 9292-9298, 13 fev. 2016.

GÓMEZ-POLO, C; et al. Multifunctional Sensor Based on a Hybrid Ferromagnetic/Sol-Gel TiO_2 Coating Nanostructure. **Industrial & Engineering Chemistry Research**, Universidad Pública de Navarra – Spain, n. 52, p. 3787-3793, 18 fev. 2013.

GUGLIELMI, Massimo. Sol-Gel Coatings on Metals. **Sol-Gel Science and Technology**, Università di Padova – Italy, n. 8, p. 443-449, 1997.

HANZL, Eiwalt Rodolfo. **Novas Rotas de Síntese de Óxidos de Titânio e Mistos Titânio Zircônio Mesoestruturados Via Método Sol-Gel por Template com Surfactantes**. 2009. Dissertação (Mestrado em Química) – Programa de Pós-Graduação em Química, São Paulo, 14 jul. 2009.

HENCH, Larry L; WEST Jon K. The Sol-Gel Process. **Chemical Reviews**, University of Florida – Gainesville, n. 90, p. 33-72, 27 out. 1989.

JAMBO, Hermano C. Medaber; FOFANO, Socrates. **Corrosão: Fundamentos, Monitoração e Controle**. 1ª ed. Rio de Janeiro: Ciência Moderna, 2008.

LI, Jian; et al. Preparation and characterization of sol-gel Al₂O₃/Ni-P composite coatings on carbon steel. **ScienceDirect**, Zhejiang University – China, n.35, p. 2741-2745, 15 abr. 2009.

LIESER, J. Mathew; STEK, C. Composites and future society: Preventing a Legacy of Costly Corrosion with modern materials. **Owens Corning**. Nov 2010. Disponível em: < <http://www.ocvreinforcements.com/> > Acesso em 4 de dez. 2016

MASALKI, J; et al. Improvement in corrosion resistance of the 3161 stainless steel by means of Al₂O₃ coatings deposited by the sol-gel method, **Thin Solid Films**, Wroclaw University of Technology – Poland, n. 349, p. 186-190, 9 mar. 1999.

MELQUIADES, Rafael Augusto. **Estudo do Óxido misto SiO₂/ZrO₂/Al₂O₃ Aplicado como Inibidor de Corrosão do Aço - Carbono**, 2011. Dissertação (Mestrado em Química) – Programa de Pós-Graduação em Química, Londrina, 8 abr. 2011.

NAZERI, A; et al. Synthesis and Properties of Cerium and Titanium Oxide Thin Coatings for Corrosion Protection of 304 Stainless Steel. **Sol-Gel Science and Technology**, Naval Research Laboratory – Washington, n. 10, p. 317-331, 11 abr. 1997.

OLIVEIRA, M. Fernandes de. **Estudo da Influência de Organo-Silanos na Resistência à Corrosão de Aço – Carbono por Meio de Técnicas Eletroquímicas**, 2006. Dissertação (Doutorado em Engenharia) – Engenharia Metalúrgica e Materiais, São Paulo, 30 ago. 2016.

PAVLOVSKA, Ilona; et al. Hard TiO₂-SiO₂ sol-gel coatings for enamel against chemical corrosion, **Surface & Coatings Technology**, Riga Technical University – Latvia, n. 258, p. 206-210, 20 set. 2014.

RIBEIRO, D. V; et al. Uso da Espectroscopia de Impedância Eletroquímica (EIE) para monitoramento da corrosão em concreto armado. **Ibracon**, Universidade Federal da Bahia – Salvador, v. 8, n. 4, p. 529-546, ago. 2015.

SINGH, I. B; et al. Effect of sintering temperatures on corrosion and wear properties of sol-gel alumina coatings on surface pre-treated mild steel, **Corrosion Science**, Regional Research Laboratory – India, n. 50, p. 639-649, 7 nov. 2007.

VLACK, Lawrence H. Van. **Princípios de Ciência dos Materiais**. São Paulo: Edgard Blücher, 2000.

WANG, D; BIERWAGEN, G. P. Sol-gel coatings on metals for corrosion protection. **Progress in Organic Coatings**, North Dakota State University – Fargo, n. 64, p. 327-338, 12 ago. 2008.

WOLYNEC, S. **Técnicas Eletroquímicas em Corrosão**. São Paulo: EdUSP, 2013

ZHELUDKEVICH, M. L; et al. Sol-gel coatings for corrosion protection of metals. **Materials Chemistry**, University of Aveiro – Portugal, n. 15, p. 5099-5111, 18 ago. 2005.