



UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO SUL  
ESCOLA DE ENGENHARIA  
ENGENHARIA DE MATERIAIS



ENG 02298 TRABALHO DE DIPLOMAÇÃO

**ANÁLISE DA INFLUÊNCIA DA ADIÇÃO DE INIBIDORES DE CORROSÃO EM  
FILMES A BASE DE SILANOS  
NA AÇÃO PROTETORA AO AÇO CARBONO**

Natália de Freitas Daudt

150270

Professor Orientador: Dra. Jane Zoppas Ferreira

Novembro de 2009

Dedico este trabalho a todos lá de casa:  
o Rodolfo, a Paloma, a Marina e  
em especial aos meus pais Rogério e Soraya.

## **Agradecimentos**

À professora Dra. Jane Zoppas Ferreira pela orientação neste trabalho.

Ao MSc. Tiago Menezes pela orientação durante toda a parte experimental deste trabalho.

A todos do Laboratório de Corrosão, Proteção e Reciclagem dos Materiais (LACOR), em especial ao Renan e ao Guilherme pela ajuda na parte em experimental.

Aos colegas de graduação, pelo apoio e convívio durante estes anos.

A minha família e amigos pelo carinho e incentivo.

## Índice

Índice.....	4
Símbolos utilizados .....	7
Índice de Figuras.....	9
Índice de Tabelas .....	13
Resumo .....	14
Abstract .....	15
1. Introdução .....	16
2. Objetivos .....	18
3 Revisão Bibliográfica.....	19
3.1 Silanos.....	19
3.1.1. Classificação dos silanos e sua estrutura.....	20
3.1.2. O pré-tratamento superficial do metal .....	24
3.1.3. O processo de hidrólise dos silanos .....	25
3.1.4. A formação do filme de silanos .....	28
3.1.5. O processo de cura dos silanos .....	34
3.1.6. O mecanismo de proteção .....	37
3.1.7. A influência da adição de inibidores de corrosão nos filmes de silanos .....	41
3.2. Cromatização .....	45

4. Materiais e métodos .....	48
4.1. Materias.....	48
4.1.1. Corpos de prova.....	48
4.1.2. Silanos utilizados.....	49
4.1.3. Soluções de silanos.....	50
4.1.4. Inibidores de corrosão utilizados .....	51
4.1.5. Cromatização .....	52
4.1.6. Silanização .....	52
4.1.7. Cura da camada de silanos.....	55
4.2. Ensaio de Caracterização.....	55
4.2.1. Curvas de Polarização .....	55
4.2.2. Espectroscopia de Impedância Eletroquímica (EIE) .....	57
4.2.3. Ensaio de Câmara Úmida.....	57
4.2.4. Ensaio de Névoa Salina .....	58
4.2.5. Microscopia eletrônica de varredura (MEV/EDS) .....	59
5. Resultados e discussões.....	61
5.1. Curvas de Polarização .....	61
5.2. Espectroscopia de Impedância Eletroquímica (EIE) .....	64
5.3. Ensaio de Câmara Úmida .....	72

5.4. Ensaio de Névoa Salina .....	73
5.5. MEV/EDS .....	74
5.6. Discussão geral acerca dos resultados do trabalho .....	83
6. Conclusões.....	86
7. Sugestões de trabalhos futuros.....	87
8. Referências bibliográficas .....	88

## Símbolos utilizados:

AFM	microscopia de força atômica
BTSE	bi-1,2 trietoxisililetano
BTSPA	bis-( $\gamma$ -trimetóxisililpropil)amina
Ce	cério
Ce <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	óxido de cério
Ce(OH) <sub>3</sub>	hidróxido de cério
CeCl <sub>3</sub>	cloreto de cério
Ce(NO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub>	nitrato de cério
Cr	cromo
CrO <sub>3</sub>	óxido de cromo
E	potencial elétrico
ECS	eletrodo de calomelano saturado
EDS	espectroscopia por energia dispersiva
EIE	espectroscopia de impedância eletroquímica
f	freqüência
FRA	analisador de resposta de freqüência
FT-IR	espectroscopia de infravermelho

GPES	General Purpose Eletrochemical System
GPTMS	glicidoxipropiltrimetoxisilano
I	corrente elétrica
IRSE	espectroscopia elipsométrica infravermelha
MEV	microscopia eletrônica de varredura
NMR	ressonância magnética nuclear
ppm	parte por milhão
RMN	ressonância magnética nuclear
SE	espectroscopia elipsométrica
t	tempo
VS	viniltriétoxisilano
VTAS	viniltriacetoxisilano
Z'	parte real da impedância
Z''	parte imaginária da impedância



## Índice de Figuras

Figura 1 - Representação geral da molécula de um monossilano funcional. Adaptado de Silane Guide - Dow Corning (2005). .....	20
Figura 2 - Representação geral da molécula de um monossilano funcional. Adaptado de Silane Guide - Dow Corning (2005). .....	21
Figura 3 – Representação geral da molécula de um bissilano funcional. Adaptado de Silane Guide - Dow Corning (2005). .....	21
Figura 4 - Reação de hidrólise de um silano qualquer. Adaptado de Silane Guide - Dow Corning (2005). .....	25
Figura 5 - Reação de condensação de um silano. Adaptado de Silane Guide - Dow Corning (2005). .....	26
Figura 6 - Taxas de hidrólise e condensação de um silano típico. Plueddemann (1982). .....	27
Figura 7 - Efeito da concentração da solução de silanos na espessura do filme. Child (1999) Fonte Oliveira (2006).. .....	29
Figura 8 - Efeito do tempo de imersão da amostra na espessura do filme de diferentes silanos. Child (1999) Fonte Oliveira (2006). .....	30
Figura 9 - Etapas da formação do filme de silanos: adsorção via pontes de hidrogênio e condensação e formação da rede SiOSi quando já ligado ao substrato. Adaptado de Silane Guide – Dow Corning (2005). .....	31

Figura 10 - Diferentes modelos de adsorção possíveis para silanos. (a) Ligação via grupo funcional Y; (b) Ligação via grupo funcional e grupo silanol; (c) Ligação via grupo silanol e hidroxilas do substrato. Franquet (2001). .....	32
Figura 11 - Esquema da formação de filmes de silanos (a) para monossilanos, (b) para bissilanos. Van Ooij (2002). .....	34
Figura 12 - Um filme de silano antes e após a reação de cura. (a) Imediatamente após a adsorção do silano a superfície do metal, (b) imediatamente após a cura. Van Ooij (2002). .....	35
Figura 13 - Espessura do filme obtido com solução 5% (volume) de BTSE em vários tempos de cura. Franquet (2003c). .....	36
Figura 14 - Variação da espessura do filme de BTSE com diferentes concentrações de solução para filmes com cura e sem cura. Franquet (2003a). .....	37
Figura 15 - Esquema da estrutura de um bissilano sobre o alumínio e exposto à ambiente com NaCl. Palanivel (2003). .....	39
Figura 16. Provável mecanismo de auto-reparação do nitrato de cério no silano bis-amino/VTAS (a), (b) e (c). Palanivel (2005). .....	43
Figura 17. Fluxograma da preparação das soluções de silano. ....	51
Figura 18 Representação esquemático método de imersão dos corpos-de-prova na solução de silano. Oliveira (2008) .....	53
Figura 19. Fluxograma do processo de obtenção das camadas de silano.....	54
Figura 20 - Modelo da célula eletroquímica utilizada nas medidas de impedância eletroquímica e das curvas de polarização. Ramos (2008).....	56

Figura 21 - Representação de uma câmara de névoa salina. Oliveira [2008] adaptado de <a href="http://www.q-panel.com">www.q-panel.com</a> (2003).....	59
Figura 22 - Curva de Polarização para as diferentes combinações de camadas de silanos e inibidores de corrosão: Potencial (V) versus corrente (A).....	62
Figura 23 - Curva de Polarização catódica e anódica em escala logarítmica para as diferentes combinações de camadas de silanos e inibidores de corrosão: Potencial (V) versus corrente (A). .....	63
Figura 24 - Diagrama de Nyquist para os aços sinalizados com diferentes camadas de silano após 1 hora de imersão na solução de NaCl 0,1 M. ....	65
Figura 25 - Diagrama de Nyquist para os aços sinalizados com diferentes camadas de silano após 48 horas de imersão na solução de NaCl 0,1 M. ....	66
Figura 26 - Diagrama de Nyquist para os aços sinalizados com diferentes camadas de silano após 144 horas de imersão na solução de NaCl 0,1 M.....	67
Figura 27 - . Diagrama de Nyquist para o aço sinalizado com a camada dupla de VS + GPTMS em diferentes tempos de imersão na solução de NaCl 0,1 M.....	68
Figura 28 - Diagrama de Nyquist para o aço sinalizado com a camada dupla de VS com adição de $CeCl_3$ + GPTMS em diferentes tempos de imersão na solução de NaCl 0,1 M. ....	69
Figura 29 – Diagrama de Nyquist para o aço passivado em uma solução cromatizante e após sinalizado com a camada dupla de VS + GPTMS em diferentes tempos de imersão na solução de NaCl 0,1 M. ....	70
Figura 30 – Diagrama de Nyquist para o aço sinalizado com a camada dupla de VS + GPTMS com a adição do passivante $CrO_3$ em diferentes tempos de imersão na solução de NaCl 0,1 M.....	71

Figura 31 - Imagem obtida por MEV para o aço silanizado com GPTMS (esquerda) e o aço silanizado com GPTMS + Ce (direita). . . . .	74
Figura 32 - Resultados de EDS para o aço passivado com cromo hexavalente. Ponto azul: pt_1; Retângulo azul: pt_2. Retângulo laranja: PT_3. Abaixo: concentração atômica.....	75
Figura 33 - Resultados de EDS para silanização com GPTMS. Ponto laranja: pt_1; Ponto azul: pt_2. Abaixo: concentração atômica.....	76
Figura 34 - Resultados de EDS para silanização com GPTMS. Ponto laranja: pt_1; Ponto azul: pt_2. Abaixo: concentração atômica.....	78
Figura 35 - Resultados de EDS para silanização com GPTMS + Ce. Ponto laranja: pt_1; Ponto azul: pt_2. Retângulo azul: pt_3. Abaixo: concentração atômica. ..	80
Figura 36 - Resultados de EDS para silanização com GPTMS. Retângulo laranja: pt_1; Quadrado azul: pt_2. Retângulo azul: PT_3. Abaixo: concentração atômica.....	82

## Índice de Tabelas

Tabela 1 - Monossilanos não-funcionais. Adaptado de Silane Guide - Dow Corning (2005).....	23
Tabela 2 - Quantidade em ppm de cério liberado em diferentes pH. Palanivel 2005 .....	42
Tabela 3 - Composição química do aço AISI 1010. ASM Handbook, Volume 1 (2005).....	48
Tabela 4 – Resultados do ensaio de câmara úmida. ....	72
Tabela 5 – Resultado do ensaio de câmara de névoa salina. ....	73

## RESUMO

Este trabalho teve como objetivo estudar a influência da adição de inibidores de corrosão ao filme de dupla camada de monossilanos revestindo o aço carbono AISI 1010. Os resultados obtidos foram comparados com aqueles obtidos apenas com a camada de silano, ou cromatizado. Foram utilizados os seguintes silanos: VS (Viniltrióxissilano) e GPTMS (Glicidoxipropiltrimetoxissilano); e os seguintes inibidores:  $\text{CeCl}_3$  e  $\text{CrO}_3$ . O  $\text{CeCl}_3$  foi adicionado ao VS, o  $\text{CrO}_3$  foi adicionado ao GPTMS e também antes da silanização através da imersão em uma solução cromatizante. A silanização foi feita por imersão. A partir dos resultados de EIE e polarização constatou-se que adição de  $\text{CeCl}_3$  e cromatização antes da silanização foram eficazes, destacando-se a adição de  $\text{CeCl}_3$  que aumentou significativamente a resistência à corrosão do substrato. Também foram feitos ensaios de MEV para detectar a presença de inibidores e de Si na superfície do substrato e homogeneidade do filme obtido; de câmara úmida e de névoa salina cujos resultados não foram significativos devido a baixa espessura dos filmes e da sua afinidade com a água. Os revestimentos de silanos mostram-se promissores na substituição de tratamentos convencionais como a fosfatização e cromatização. A adição de inibidores de corrosão poderá melhorar as propriedades anticorrosivas conferidas ao substrato por esses revestimentos.

## ABSTRACT

The aim of this work is to study the influence of addition of corrosion inhibitors in double layers of monosilanes over the same AISI 1010 steel substrate. The results obtained were compared with the results obtained so with double layers of monosilanes and so chromate coatings. The silanes used in this work were the following: VS (Vinyltriethoxysilane) and GPTMS (Glycidoxypropyltrimethoxysilane). And the corrosion inhibition used were the following:  $\text{CeCl}_3$  e  $\text{CrO}_3$ . The  $\text{CeCl}_3$  was added to the VS, the  $\text{CrO}_3$  was added to the GPTMS and also before the silanization by dip-coating in cromatized solution. Obtaining of silane layers was given by dip-coating method. The results of EIE and polarization showed that the  $\text{CeCl}_3$  addition and shading before silanization were effective, especially, the  $\text{CeCl}_3$  addition that significantly increased the corrosion resistance of the substrate. Tests were also made by MEV to detect inhibitors and Si on the substrate surface and uniformity of the film obtained, by a humid chamber and salt spray results were not significant due to lower thickness of the films and their affinity for water. Silane coatings reveal promising the replacement of conventional treatments such as phosphate and chromate. The addition of corrosion inhibitors may improve the corrosion properties conferred on the substrate for these coatings.

# 1. Introdução

Tratamentos superficiais como a cromatização e a fosfatização que visam aumentar a proteção contra corrosão do substrato metálico são muito utilizados, contudo a quantidade de efluentes tóxicos gerados por eles é preocupante. Os resíduos contendo cromo, em geral, são tóxicos e de difícil deposição em aterros. Logo, os tratamentos superficiais que substituam a cromatização têm um grande apelo ambiental.

Os silanos já são muito conhecidos pela sua ampla utilização como agentes de acoplamentos em materiais compósitos através da sua interface orgânico-inorgânico.

A silanização surgiu com o intuito de ser um substituto competitivo aos tratamentos de cromatização e fosfatização com a vantagem de gerar menos efluentes tóxicos. Além de aumentar a proteção contra corrosão, a silanização promove uma boa aderência entre o substrato metálico e camadas de tintas subsequentes.

Os pré-tratamentos a base de silanos têm mostrado resultados promissores atraindo também a atenção da indústria nos últimos anos, pois os silanos melhoram a proteção temporária contra corrosão do substrato e contribuem para a aderência de revestimentos orgânicos aplicados posteriormente, além de provocar impactos ambientais bem menores, quando comparado a cromatização e fosfatização [1].

A partir da década de 90, pode-se acompanhar um crescente número de publicações de trabalhos que utilizam revestimentos protetores contra corrosão a base de silanos. E são muitos os pesquisadores que citam terem obtido bons resultados utilizando organossilanos na proteção contra corrosão de diferentes substratos. Palanivel [2] cita ter obtido resultados satisfatórios usando organossilanos acrescidos de inibidores de corrosão sobre uma liga de alumínio. Montemor [3]



obteve resultados positivos com filmes de bissilanos acrescidos de sais de cério e nanopartículas de  $\text{SiO}_2$  sobre o aço galvanizado. Ainda há bons resultados de silanos revestindo cobre [4], aço comum [5], zinco [6] e até mesmo ligas de magnésio [7].

Neste trabalho foi estudada a influência da adição de inibidores de corrosão a uma camada dupla de filmes de monossilanos sobre o aço carbono AISI 1010. Para tal, foram realizados ensaios eletroquímicos de polarização e espectroscopia de impedância eletroquímica, ensaios acelerados em câmara úmida e câmara de névoa salina e microscopia eletrônica de varredura. Foi feito um estudo comparativo, entre o aço AISI 1010 revestido com camada dupla de silano (VS + GPTMS), com e sem adição de cloreto de cério a camada de VS, ou adição de ácido crômico à camada de GPTMS, o mesmo aço AISI 1010 cromatizado e revestido com dupla camada de silano e por último o aço apenas cromatizado.

## **2. Objetivos**

Estudar a influência da adição de inibidores de corrosão a filmes de monossilanos sobre o aço carbono AISI 1010, sendo o filme de monossilanos composto por uma camada dupla, a primeira formada pelo silano VS e a segunda pelo GPTMS. Avaliar a influência dos inibidores de corrosão adicionados aos filmes de silanos na proteção contra corrosão do aço carbono.

## **3. Revisão Bibliográfica**

### **3.1. Silanos**

Silanos são compostos híbridos orgânico-inorgânicos, utilizados para melhorar a aderência em diversas aplicações, através das interfaces orgânico-inorgânicas.

Os silanos são normalmente empregados como agentes de acoplamento em materiais compósitos de matriz polimérica, melhorando a adesão entre os constituintes. A utilização de agentes de acoplamento em compósitos de matriz polimérica reforçados com fibra de vidro, por exemplo, promove uma melhora significativa no módulo elástico e na resistência mecânica. Atualmente, as fibras de vidro comerciais já vêm infiltradas em silanos, que agem ligando o reforço através de grupos hidroxilas presente na superfície, formando uma ponte com a matriz polimérica [8].

Estudos mais recentes comprovam que os silanos promovem a proteção contra corrosão de substratos metálicos.

Dentre as vantagens que se pode destacar do uso de silanos em substituição a tratamentos como a fosfatização e a cromatização é o fato de não serem agressivos ao meio-ambiente, de proporcionar proteção contra corrosão mesmo sem a utilização de tintas, podendo até serem mais eficientes que os tratamentos mencionados acima e ainda a versatilidade da aplicação. Entre as desvantagens estão seu alto custo e a facilidade de contaminação [1].

Bossardi [1] cita que silanos são compostos orgânicos a base de silício, que quando aplicados em condições adequadas promovem a polimerização de um filme homogêneo na superfície que apresenta ótimas propriedades de aderência entre o metal e a camada de tinta.

### 3.1.1. Classificação dos silanos e sua estrutura

Os silanos são classificados de acordo com sua estrutura em monossilanos e bissilanos. Esta classificação está baseada no número de grupos hidrolisáveis presentes na molécula.

A principal diferença entre os monossilanos e os bissilanos está no número de Si na cadeia principal, o monossilano apresenta um silício e o bissilano apresenta dois silícios, ainda o bissilano apresenta o dobro de grupos hidrolisáveis que o monossilano.

Uma molécula de um monossilano apresenta apenas três grupos hidrolisáveis X, e um grupo funcional orgânico Y, ou um CH<sub>3</sub>.

Os monossilanos apresentam a estrutura X<sub>3</sub>Si(CH<sub>2</sub>)<sub>n</sub>Y, representada na figura 1 abaixo.

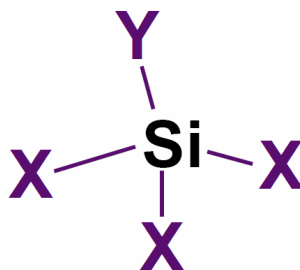


Figura 1 - Representação geral da molécula de um monossilano funcional. Adaptado de Silane Guide - Dow Corning (2005) [9].

Na qual X representa um grupamento metóxi ou etóxi capaz de hidrolisar e Y representa um grupo organofuncional tal como clorina, amino, epóxi ou mercapto [5].

Uma molécula de bissilano apresenta seis grupos hidrolisáveis X, dois átomos de silício, sendo três grupos hidrolisáveis ligados a cada átomo de silício. As moléculas de bissilanos podem ou não conter a presença de um grupo funcional orgânico X no interior da cadeia. Por isto, os monossilanos e bissilanos podem ser subdivididos em funcionais, quando há presença de um grupo orgânico funcional e não-funcionais, quando não há. As figuras 2 e 3 mostram a representação esquemática de bissilanos funcionais e não funcionais.

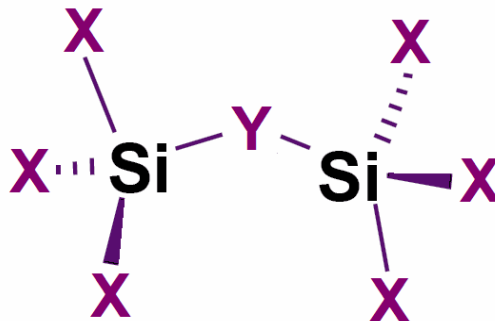


Figura 2 – Representação geral da molécula de um bissilano funcional. Adaptado de Silane Guide - Dow Corning (2005) [9].

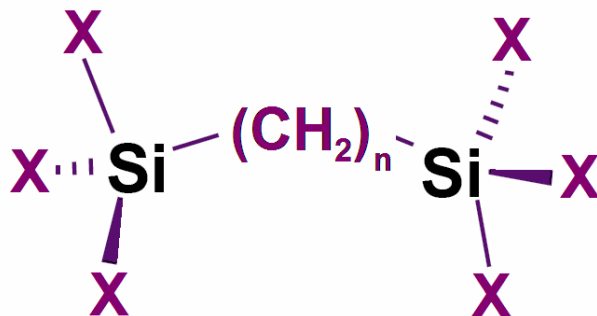


Figura 3 – Representação geral de uma molécula de um bissilano não-funcional. Adaptado de Silane Guide - Dow Corning (2005) [9].

Os monossilanos não-funcionais possuem estrutura semelhante à descrita na figura 1, estando a diferença no fato deles possuírem dois grupos hidrolisáveis em cada uma das extremidades da cadeia principal [5].

A classificação dos monossilanos não-funcionais proposta por Franquet [10] não abrange monossilanos que possuem grupos orgânicos não-funcionais como Feniltrimetoxisilano (PhTMS), que, segundo a fabricante Dow Corning [9], é um monossilano não-funcional possuidor do grupo orgânico fenil.

A tabela 1 apresenta a nomenclatura de alguns silanos.

Tabela 1 - Monossilanos não-funcionais. Adaptado de Silane Guide - Dow Corning (2005) [9].

<b>Grupo Orgânico</b>	<b>Grupo hidrolisável</b>	<b>Nome do silano</b>
-	Etóxi	Tetraetoxisilano
<b>Metil</b>	Metóxi	Tetraetoxisilano
<b>Metil</b>	Etóxi	Metiltrimetoxisilano
<b>Metil</b>	Metóxi	Dimetildimetoxisilano
<b>Propil</b>	Metóxi	Propiltrimetoxisilano
<b>Propil</b>	Etóxi	Propiltriethoxisilano
<b>i-Butil</b>	Metóxi	Isobutiltrimetoxisilano
<b>i-Butil</b>	Etóxi	Isobutiltriethoxisilano
<b>Fenil</b>	Metóxi	Feniltrimetoxisilano
<b>n-Octil</b>	Etóxi	n-Octiltriethoxisilano

Quanto à nomenclatura estas moléculas podem ser divididas em [11]:

- i. Silanos: os alquil silanos são correspondentes aos alcanos quando um carbono é substituído por um átomo de silício.

- ii. Silanóis: são silanos nos quais pelo menos um grupo alquil foi substituído por uma hidroxila.
- iii. Siloxanos: são correspondentes aos éteres, nos quais os átomos de carbono ligados ao oxigênio são substituídos por átomos de silício.
- iv. Silazanos: são correspondentes as aminas substituídas, nas quais os átomos de carbono ligado ao nitrogênio foram substituídos por átomos de silício.

### **3.1.2. O pré-tratamento superficial do metal**

Um aspecto importante na interação do silano com a superfície metálica é a natureza e a preparação do substrato metálico [12]. O pré-tratamento superficial dado ao substrato metálico é fundamental para a formação de filmes a base de silanos. Esse pré-tratamento tem como objetivo remover graxas, óleos e outras sujidades que possam dificultar a ligação do silano ao substrato [5].

O processo de limpeza da superfície do metal que remove óleos, graxas e outros contaminantes presentes na superfície do substrato é chamado desengraxe. Para tal podem ser usados panos emergidos no solvente, imersão do metal no solvente, aspersão de solventes. Entretanto, normalmente são utilizados solventes emulsificados e desengraxantes alcalinos [13].

Estudos sobre o efeito de diferentes procedimentos de limpeza para a superfície do aço concluem que a superfície deve ser adequadamente limpa para garantir a eficiência do silano. A limpeza alcalina tende a ser a melhor solução como tratamento prévio a silanização [12]. Isso está de acordo com a “Chemical Bonding Theory” de Plueddemann [14] que diz que uma superfície com alta densidade de grupos hidroxila é preferida para uma ligação dos silanos. Van Oij e colaboradores



[12] ainda relatam que a limpeza com produtos ácidos ou neutros são menos desejáveis devido à baixa quantidade de grupos hidroxilas.

Após a etapa do desengraxe, que pode ocorrer antes ou concomitantemente ao tratamento alcalino, deve-se verificar a ausência do fenômeno da quebra d'água. A ausência do fenômeno indica uma superfície livre de óleos e se verifica quando a superfície da amostra é totalmente molhada pela água. Caso a superfície apresente óxidos aderidos, deve-se proceder a etapa de decapagem mecânica ou química [5].

### 3.1.3. O processo de hidrólise dos silanos

Antes de serem aplicados ao substrato, os silanos devem ser hidrolisados para que contenham quantidade suficiente de grupos Si-OH, silanol, para interagir com o substrato metálico. Normalmente os silanos são diluídos em soluções aquosas. Nestas soluções, os silanos são hidrolizados e formam grupos silanol de acordo com a figura 4 [12].

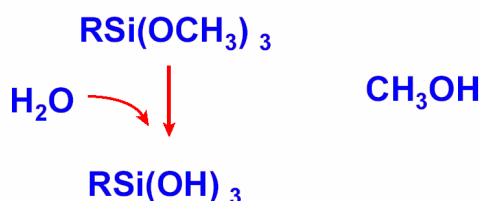


Figura 4 - Reação de hidrólise de um silano qualquer. Adaptado de Silane Guide - Dow Corning (2005) [9].

Como pode ser observado na Figura 4, há a liberação de um álcool na solução de acordo com o grupo hidrolisável do silano. No caso do grupo hidrolisável ser um grupo metóxi, ocorre a liberação de metanol na solução. Se o grupo hidrolisável for um grupo etóxi, ocorre a liberação de etanol [5].

Os fatores que influenciam a cinética e o equilíbrio da hidrólise e a condensação dos silanos na solução são a natureza do grupo organofuncional, a concentração do silano na solução, o valor do pH da solução, da temperatura e do envelhecimento da solução [12].

Silanos que são altamente hidrofóbicos e que precisam de quantidades maiores de álcool na solução hidrolisam mais lentamente [5].

Após a hidrólise o grupo silanol pode sofrer reações de condensação, resultando em uma lenta polimerização e precipitação [12]. Essas moléculas monoméricas, que contém grupos silanol, não são estáveis em soluções concentradas de silanos, já que elas reagem entre si formando moléculas maiores. Somente moléculas monoméricas são capazes de formar um filme estável e resistente à corrosão. Portanto, devem ser utilizadas concentrações baixas de silano, menores que 10%, variando conforme o silano em questão [5].

Para o processo de silanização, se quer favorecer as reações de hidrólise e evitar as reações de condensação [5]. A Figura 5 exemplifica a reação de condensação para um silano qualquer.

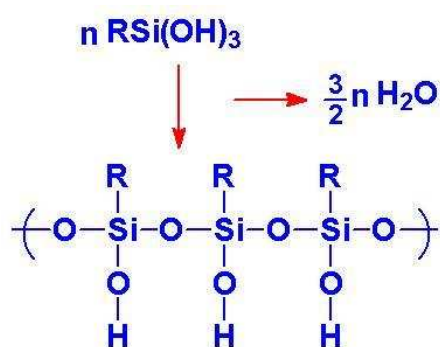


Figura 5 - Reação de condensação de um silano. Adaptado de Silane Guide - Dow Corning (2005) [9].

As reações de hidrólise e condensação são ácido, ou base catalisadas. Portanto, o pH é o fator mais importante para estabilização da solução. Muitos silanos hidrolisam rapidamente em pH 4 e condensam lentamente sob esse mesmo pH. Enquanto em pH mais elevados, ambas as reações são rápidas. A Figura 6 mostra as taxas das reações de hidrólise e condensação de um silano típico de acordo com o pH da solução.

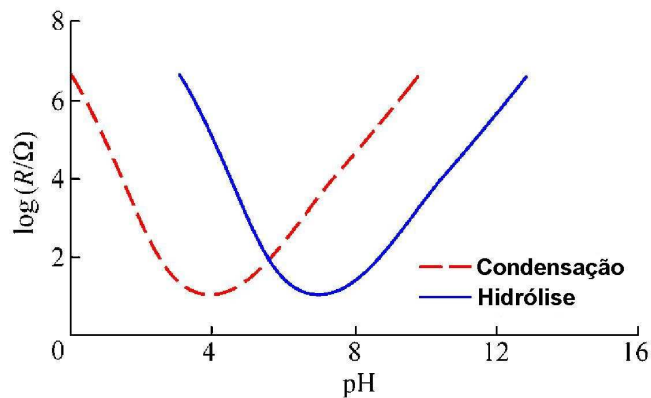


Figura 6 - Taxas de hidrólise e condensação de um silano típico [14].

Como solvente da solução de silanos normalmente são utilizados água deionizada e álcool. As concentrações de silano, não costumam passar de 10%. Utiliza-se o pH adequado para cada solução de silano, quando o pH é ácido normalmente utiliza-se ácido acético, pois ele evapora rapidamente do filme, a utilização de outro ácido poderia levar a corrosão do substrato [5].

O tempo de hidrólise é uma variável muito importante no processo de silanização. Normalmente o tempo de hidrólise para silanos base água varia de 15 minutos a 1 hora. Contudo para silanos base álcool pode levar de 18 até 48 horas. A completa hidrólise não é necessária, desde que se tenha o número suficiente de grupos silanol [12].

#### **3.1.4. A formação do filme de silanos**

O filme de silano pode ser obtido por imersão do metal numa solução de silanos, por aspersão, ou por aplicação com pincel. A forma mais comum é por imersão, pois forma um filme mais homogêneo.

Uma boa camada de silano com a finalidade de proteção contra a corrosão deve ter espessura entre 50 nm e 100 nm e deverá ter ligações covalentes com o óxido do metal através de ligações metalo-siloxanos, hidroliticamente estáveis do tipo Me-O-Si. Filmes muito finos desperdiçam materiais e podem perder desempenho, porque são mecanicamente mais frágeis e quebradiços que filmes mais espessos [11].

Há parâmetros que determinam a espessura do filme. As variáveis que controlam esses parâmetros, conforme Oliveira [11] são:

- i. concentração do silano: é um fator importante que pode influenciar na espessura do filme exemplificado pela figura 7.

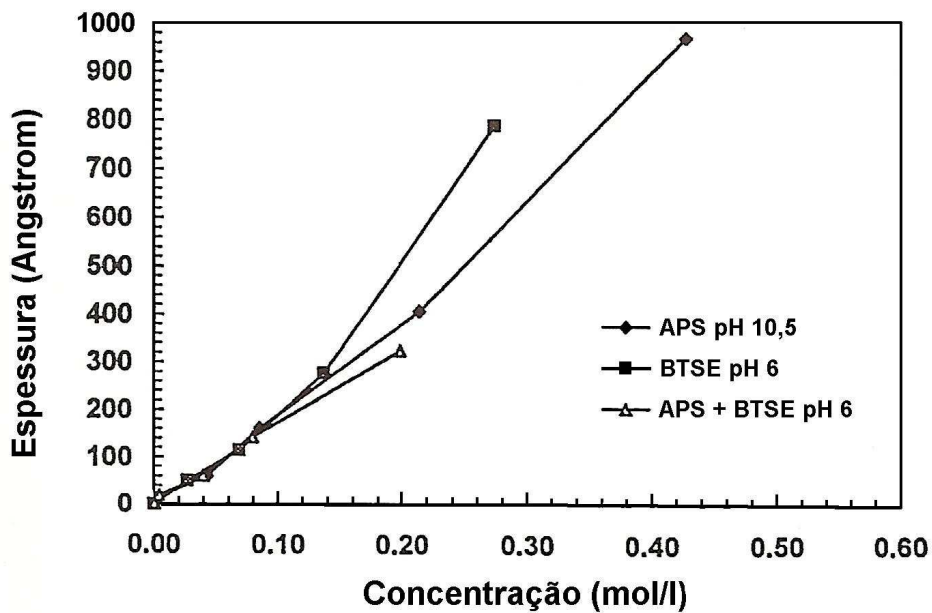


Figura 7 -Efeito da concentração da solução de silanos na espessura do filme. Child (1999)  
 Fonte Oliveira [11].

- ii. Tempo de imersão: o tempo de imersão para vários sistemas não afeta necessariamente a espessura da camada depositada, desde que as imersões sejam feitas dentro do tempo mínimo esperado para ocorrência de hidrólise. A figura 8 mostra o efeito obtido em chapas de aço carbono após vários tempos de exposições a soluções de alguns silanos de 1 até 30 minutos. Esta observação, implica que a adsorção é instantânea e que basicamente uma camada molecular é formada, cuja espessura é linearmente dependente da concentração do silano.

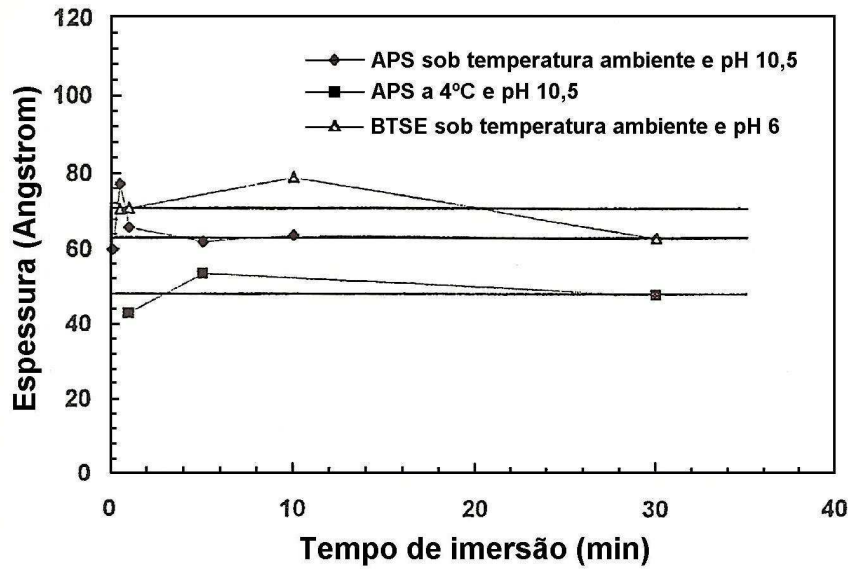


Figura 8 - Efeito do tempo de imersão da amostra na espessura do filme de diferentes silanos. Child (1999) fonte Oliveira [11].

Ao imergir o metal na solução de silanos, os grupos silanol são instantaneamente adsorvidos na superfície do metal através de pontes de hidrogênio [5]. A figura 9 mostra o esquema da ligação do silano hidrolisado na superfície do metal.

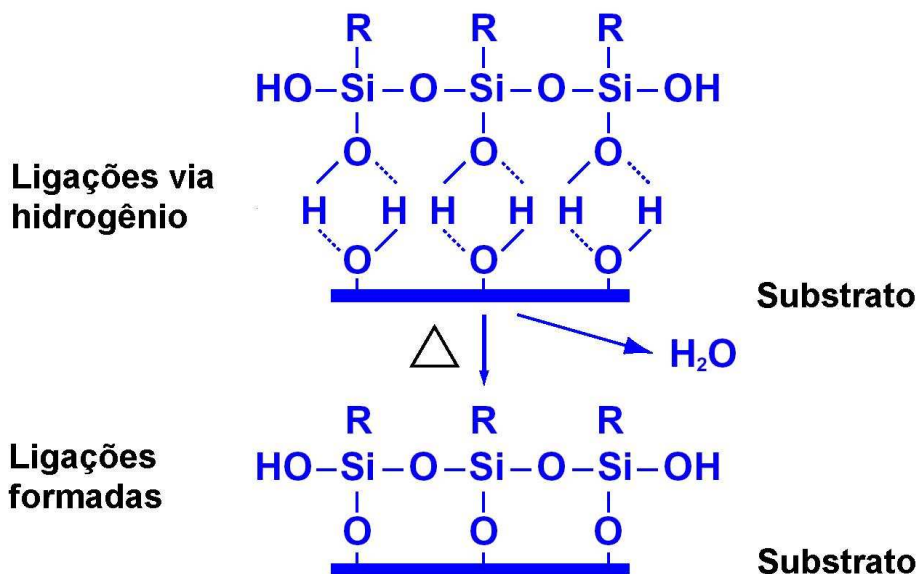


Figura 9 - Etapas da formação do filme de silanos: adsorção via pontes de hidrogênio e condensação e formação da rede SiOSi quando já ligado ao substrato. Adaptado de Silane Guide – Dow Corning (2005) [9].

Cada silano comporta-se de maneira diferente em cada tipo de metal. A escolha do melhor silano para cada substrato se dá experimentalmente. As principais razões para isso, conforme citação de Oliveira [11] são:

- i. Os óxidos metálicos possuem elevada energia superficial e contêm grupos hidroxilas reativos. Como resultado, muitos silanos podem ser absorvidos para o interior do óxido, o que significa que o grupo funcional ficará impossibilitado de reagir com as camadas de polímero, para o caso de ter revestimento de pintura, não formando ligações fortes o suficiente. Na figura 10, podemos observar os possíveis modelos de adsorção que o grupo funcional representado por Y pode sofrer na superfície de um óxido metálico. O modelo representado pela

letra (c) na figura 10 é preferido, porque permite a reação do grupo funcional Y com um polímero.

- ii. Os grupos hidroxila sobre os óxidos são geralmente básicos e os grupos silanol são ácidos. A basicidade varia de um metal para o outro e a acidez do grupo silanol depende do grupo alquil. Desse modo, nem todas as combinações reagem de maneira a formar ligações estáveis.
- iii. Após a hidrólise, o silano pode sofrer reações de condensação, ligando-se na solução a outras moléculas de silano, tendo como resultado polimerização e eventual precipitação. Tais reações são prejudiciais para a qualidade do filme formado, pois diminuem as ligações com o metal. Assim são necessárias algumas informações sobre a taxa de hidrólise e reações de condensação.

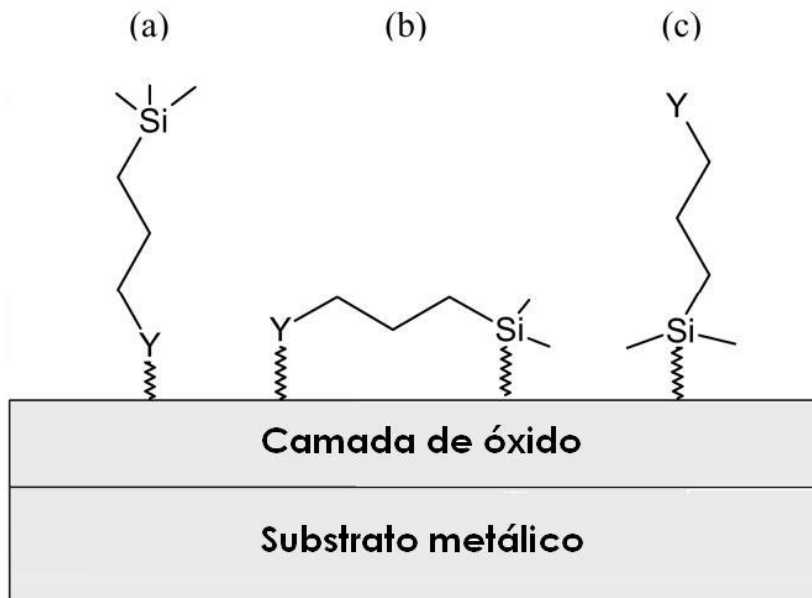


Figura 10 - Diferentes modelos de adsorção possíveis para silanos. (a) Ligação via grupo funcional Y; (b) Ligação via grupo funcional e grupo silanol; (c) Ligação via grupo silanol e hidroxilas do substrato [10].



Ramos [5] cita Child (1999), cujas pesquisas definem como um filme de silanos de qualidade:

- i. Um filme que está solidamente ancorado ao substrato metálico por ligações covalentes do tipo Si-O-Me, que são formadas a partir dos grupos silanol que se liga aos grupos hidroxila presentes na superfície.
- ii. Um filme que tenha espessura entre 50 e 100 nm, pois filmes muito finos não possuem resistência mecânica.
- iii. Um filme que seja homogêneo, porque filmes porosos não protegem eficazmente o substrato.
- iv. Um filme que forme uma rede de siloxanos por condensação dos grupos silanol.
- v. Um filme que tenha um bom número de grupos funcionais, para que estes possam se ligar à cadeia polimérica e conseqüentemente à camada de silano.
- vi. E por último, um filme que seja estável à atmosfera, ou seja, que as ligações Si-O-Me não hidrolisem e os grupos funcionais não oxidem.

É conhecido que tanto os monossilanos como os bissilanos formam um filme entre os metais e os polímeros, contudo os bissilanos formam um filme que protege contra corrosão com melhor eficácia que os monossilanos. Isso se dá [15] devido a maior porosidade do filme de monossilano como pode ser observado na figura 11.

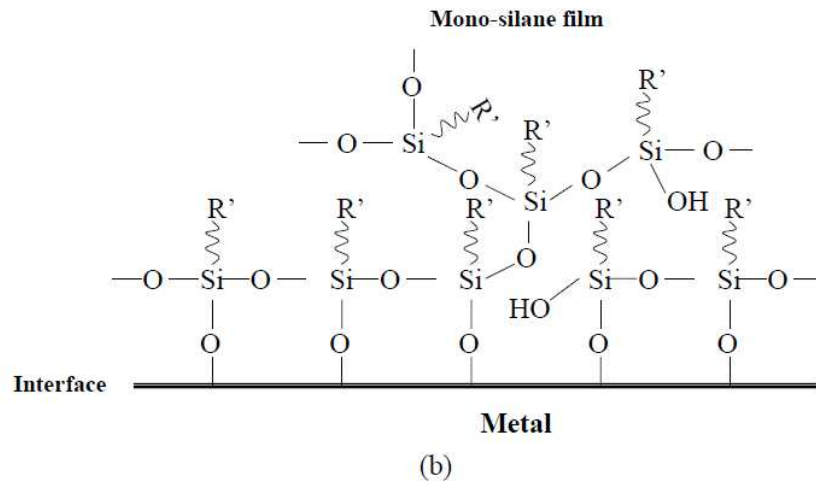
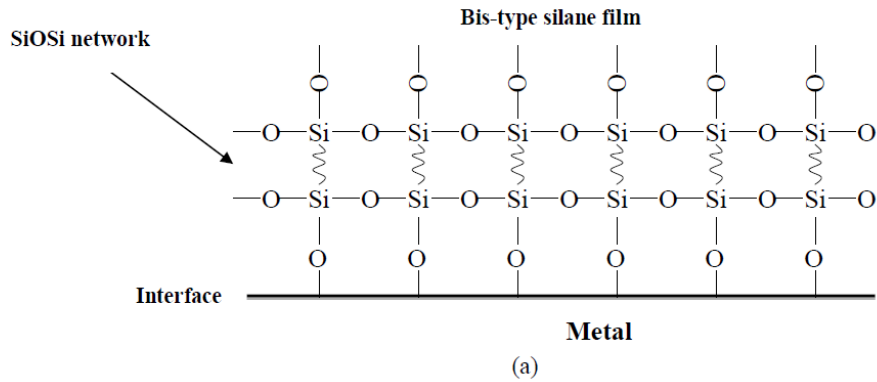


Figura 11. Esquema da formação de filmes de silanos (a) para monossilanos, (b) para bissilanos [15].

### 3.1.5. O processo de cura dos silanos

Normalmente o processo de cura dos silanos se dá por uma reação de reticulação conhecida do inglês por *cross-linking*. A figura 12 exemplifica um silano antes e após a cura.

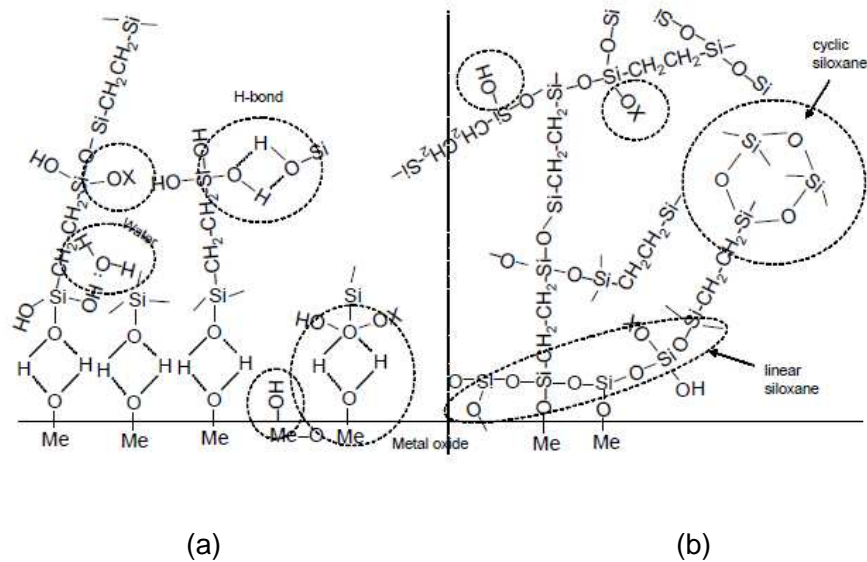


Figura 12. Um filme de silano antes e após a reação de cura. (a) Imediatamente após a adsorção do silano a superfície do metal, (b) imediatamente após a cura [15].

As ligações do grupo silanol que reticulam formando ligações siloxanos são aceleradas pela ação da temperatura, diminuindo a espessura, conseqüentemente aumentando a densidade do filme formado [16].

O tempo e a temperatura de cura variam para cada silano. Existe uma temperatura para cada silano que forma um filme mais homogêneo com maiores propriedades de barreira. Normalmente essa temperatura varia de 0 °C a 250 °C [17]. E o tempo de cura normalmente varia de 0 a 180 minutos [18].

Franquet [16] [19] [18] utilizou técnicas de espectroscopia elipsométrica (SE) e espectroscopia elipsométrica infravermelha (IRSE) para estudar a influência do tempo de cura na espessura de camadas do silano BTSE. A técnica de SE é uma técnica ótica utilizada para obter informações como espessura e índice de refração

de filmes e a técnica de IRSE, também é uma técnica ótica, com a qual além das mesmas informações obtidas pela SE, se pode obter informações sobre as moléculas que formam o filme. Os resultados obtidos nesses estudos são apresentados nas Figuras 13 e 14.

A figura 13 apresenta a influência do tempo de cura na espessura do filme para o silano BTSE, onde é possível verificar que quanto maior o tempo de cura menor a espessura do filme.

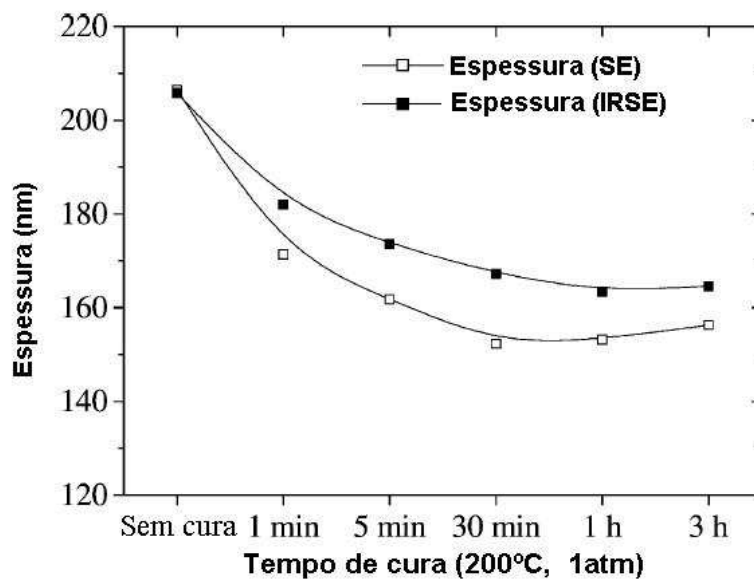


Figura 13 - Espessura do filme obtido com solução 5% (volume) de BTSE em vários tempos de cura [19].

A figura 14 apresenta um gráfico de concentração versus a espessura do filme, com as curvas de do silano BTSE antes e após a cura. Esta figura mostra o que já era esperado: a espessura do filme aumenta com a concentração de silano, porém diminui após a etapa de cura.

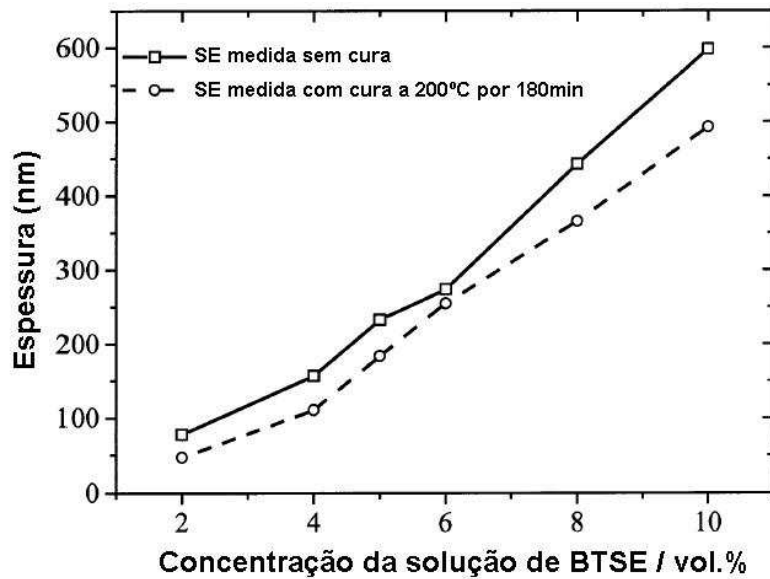


Figura 14 - Variação da espessura do filme de BTSE com diferentes concentrações de solução para filmes com cura e sem cura [16].

### 3.1.6. O mecanismo de proteção

O filme de silano após a reticulação protege o substrato metálico por ação de barreira [20].

O mecanismo de proteção do silano é um mecanismo relativamente simples, pois não envolve proteção eletroquímica: os silanos não são oxidáveis ou reduzidos, a menos que possuam um grupo funcional que permita tais reações [12]. Entretanto, a maioria dos silanos utilizados como proteção contra corrosão não possui grupos funcionais eletroquimicamente ativos. Logo, o mecanismo de proteção dos silano é por barreira. Ou seja, forma um filme que impede o contato do substrato com o meio retardando a corrosão.

O filme de silano denso e aderente ao substrato retarda a corrosão, pois retarda a passagens de íons do meio para o substrato metálico atuando como uma barreira hidrofóbica [21].

A Figura 15 mostra o esquema da ligação de um bissilano sem grupo funcional sobre um substrato de alumínio exposto a um ambiente contendo NaCl. Quando está reticulado o suficiente, o filme apresenta caráter hidrofóbico e apresenta ângulo de contato da ordem de  $90^\circ$ . Contudo, se esse filme permanecer imerso em água ou solução salina, o ângulo de contato irá diminuir, o que indica que os grupos siloxano (SiOSi) não são indefinidamente estáveis e que irão hidrolisar novamente a grupos silanol, que são grupos hidrofílicos. Logo, mesmo o filme de silano mais hidrofóbico irá hidrolisar novamente se permanecer continuamente imerso. Desse modo, água e íons poderão alcançar a superfície metálica [5].

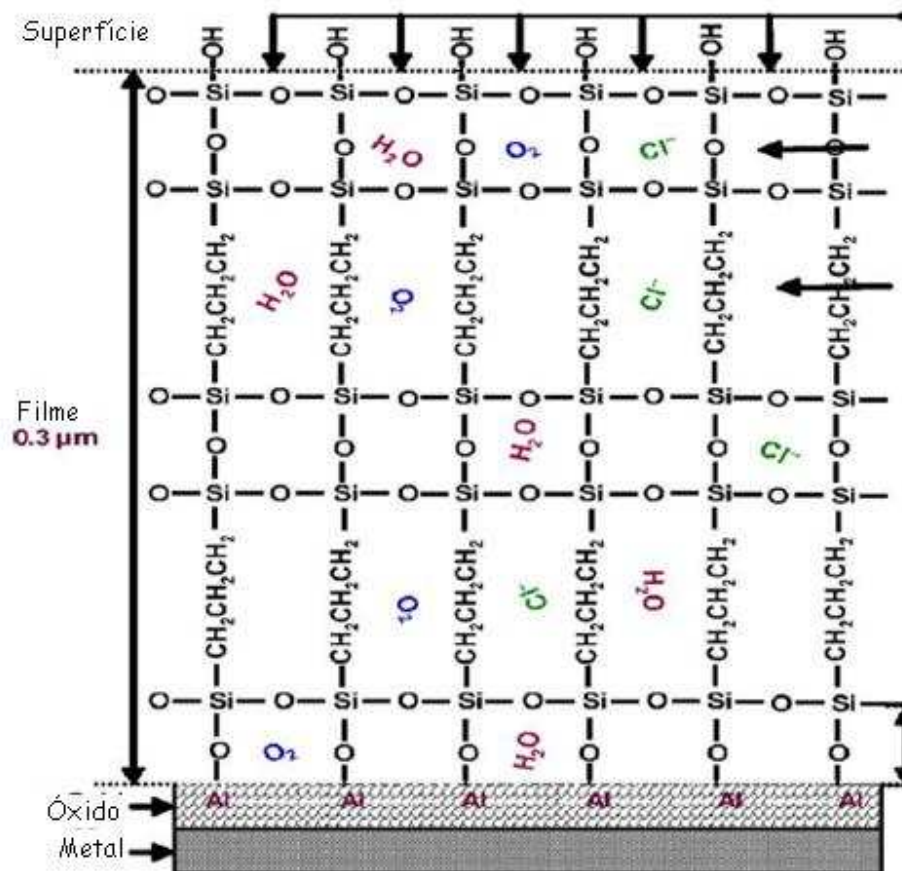


Figura 15 - Esquema da estrutura de um bissilano sobre o alumínio e exposto à ambiente com NaCl [2].

A hidrólise combinada com reações fotoquímicas sob radiação ultravioleta pode ocasionar reações químicas que levam a degradação do filme de silano [22].

A hidrólise dos siloxanos é uma reação reversível, logo o grupo dos siloxanos pode ser formado novamente caso o filme esteja seco.

Oliveira [11] cita ter conseguido bons resultados com filmes dos silanos BTSE + VS e BTSE + BTSPA como pré-tratamento ao aço carbono, sendo uma alternativa

promissora, por reduzir significativamente a corrosão quando comparado a tratamentos já existentes como a fosfatização.

Ramos [5] obteve resultados satisfatórios com a utilização de dupla camada de monossilanos como pré-tratamento substituto a fosfatização no aço carbono, promovendo boa aderência entre o substrato metálico e a camada de tinta. Com base neste trabalho os monossilanos combinados com tintas apresentam resultados promissores na proteção anti-corrosiva do aço.

Há vários estudos que comprovam a eficácia dos silanos como tratamento substituto a cromatização em aços galvanizados e alumínio.

Cabral e colaboradores [23] citam terem conseguido, com a utilização de bissilanos, proteções superiores ao tratamento de cromatização por curtos períodos de tempo para uma liga de alumínio AA2024-T3.

Ainda, Cabral e colaboradores [24] indicam ter obtido um filme de bissilano mais eficiente na proteção contra a corrosão de aço galvanizado e ligas de alumínio por longo tempo com a adição de nitrato de cério, isto se dá devido ao decréscimo na porosidade do filme e ação dos íons de  $Ce^{3+}$  como inibidores de corrosão.

Segundo Palanivel [2] os sais de cério conferem capacidade de autocura ao filme de silanos, já que esses atuam como reservatórios do inibidor liberando-o quando necessário.

Suegama e colaboradores [25] obtiveram um filme de bissilano dopado com íons de  $Ce^{4+}$ , o filme apresentou uma melhor resistência à corrosão no aço carbono, quando comparado com um filme apenas de silano. O filme com  $Ce^{4+}$  apresentou um melhor acabamento superficial e uma maior espessura do filme. O mecanismo de proteção envolve a liberação de íons  $Ce^{3+}$ .



Montemor e colaborador [3] obtiveram bons resultados com a adição de nanopartículas ao filme de silano. Foram adicionadas nanopartículas de  $\text{SiO}_2$  e  $\text{CeO}_2$  que aumentaram a propriedade de barreira do filme. Os íons de cério agem como inibidores de corrosão aumentando à resistência a corrosão do substrato metálico tanto com filmes uniformes, como com filmes com arranhões.

Segundo Suegama [26], na proteção ao aço-carbono, a utilização de um bissilano em conjunto com nanopartículas de  $\text{SiO}_2$  aumenta a dureza do filme e o efeito barreira do mesmo devido a um aumento na sua espessura.

### **3.1.7. A influência de inibidores de corrosão nos filmes de silanos**

As camadas formadas por íons de cério já são conhecidas por melhorar a proteção contra a corrosão dos substratos metálicos.

Há relatos na literatura [27] [28], que evidenciam uma melhora nas propriedades contra corrosão da liga de alumínio AA 2024-T3 revestida com filmes de bissilanos com a adição de uma camada conversão de Ce, obtidas com sucessivas imersões de ligas de alumínio em sais de cério de diferentes composições. Os resultados dos ensaios eletroquímicos mostram uma significativa melhora nas propriedades anticorrosivas do substrato metálico revestido com bicamada de silano com sais de cério do que aquele revestido apenas com monocamada de silano.

Palanivel [2] fez um teste simples no qual revestiu painéis de AA 2024-T3 com silano dopado com 100 mg de nitrato de cério. Os painéis foram mergulhados em água deionizada com diferente pH, por 1 hora, 48 e 96 horas. Depois foram testados usando ICP/MS para detectar a presença de cério. A tabela 2 mostra os diferentes níveis de cério para os diferentes pH.

Tabela 2. Quantidade em ppm de cério liberado em diferentes pH [2].

Time (h)	NaCl (3.5%)	pH 2 (ppm)	pH 7 (ppm)	pH 11 (ppm)
1	–	0.0096	0.0085	0.174
48	1.091	0.0139	0.0124	1.336
96	–	0.0127	0.0141	1.414

No pH 11 o nível de cério detectado é mais alto que para o pH 2 e 7, o que indica que em alto pH há reação catódica e o cério é liberado para o meio. A geração de íons de hidroxila, devido à reação catódica, incha o filme de silano levando a liberação dos íons cério. Isto mostra que o cério não é lixiviado pela água e sim só é liberado quando há demanda para alcançar a “auto-reparação”. O mesmo teste foi repetido adicionando 3,5% de NaCl na água deionizada, e mostram que quando submetido a um ambiente agressivo onde há mais reações catódicas há maior liberação de íons de cério. Estes testes mostram que o inibidor nitrato de cério só é liberado quando ocorre reação catódica. Logo o armazenamento e o tempo de vida do inibidor no filme de silano vai depender da agressividade do meio.

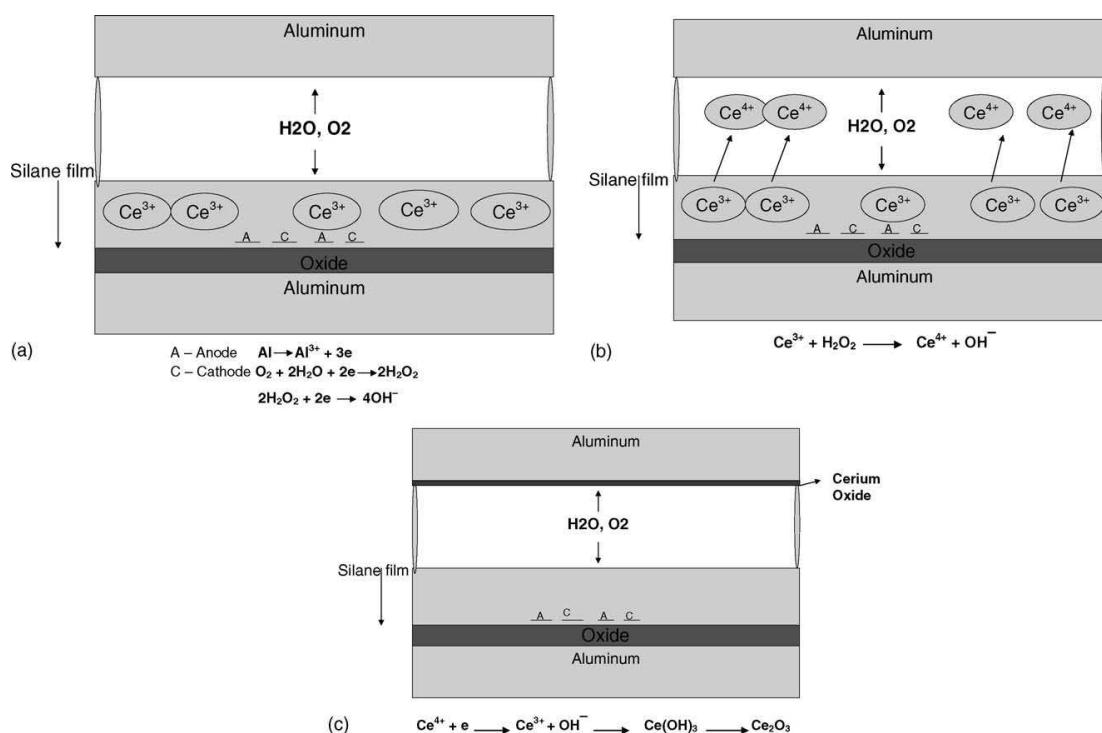


Figura 16. Provável mecanismo de auto-reparação do nitrato de cério no silano bis-amino/VTAS (a), (b) e (c) [2].

Suegama [25] cita ter obtido bons resultados na proteção contra corrosão de aço carbono com um filme de bissilano BTSE dopado com íons de  $\text{Ce}^{4+}$ . Segundo seu estudo, o filme do bissilano dopado com íons  $\text{Ce}^{4+}$  pode ser obtido em uma solução 50% água, 50% etanol. Os ensaios eletroquímicos (curvas de polarização e impedância) indicaram que o filme dopado com 50 ppm de  $\text{Ce}^{4+}$  apresentou as melhores propriedades de proteção contra corrosão para o aço carbono em uma solução de 0,1M de NaCl. As imagens obtidas em um microscópio de força atômica de BTSE dopado com 50 ppm de Ce apresentou um melhor acabamento superficial e um filme com maior espessura, aumentando, desse modo, as propriedades de barreira do filme de silano. Os resultados das técnicas de FT-IR e NMR evidenciaram o efeito catalítico dos íons  $\text{Ce}^{4+}$  sobre a reticulação da camada de silano. O

mecanismo que envolve a formação e liberação dos íons  $Ce^{3+}$  é apresentado como o que pode explicar melhor reticulação e a melhora na resistência contra corrosão do filme de silano.

Conforme Montemor [29] a adição de nitrato de cério ou adição de nitrato de lantânio nas soluções de silano levam a formação de filmes com boas propriedades de barreira. A adição de cério foi mais efetiva que adição de lantânio. O filme de silano BTSE dopado com cério apresentou resistência duas ordens de grandeza maior que um filme não dopado. Um aço galvanizado pré-tratado com um filme de BTSE dopado com nitrato de cério apresentou boa resistência à corrosão. A taxa de corrosão do substrato revestido com o silano dopado com Ce diminui mais de uma ordem de grandeza quando comparado ao mesmo substrato revestido apenas com o silano. Os filmes de silano dopado com lantânio apresentaram uma redução na taxa de corrosão, mas não tão efetiva como os dopados com cério.

Montemor [3] cita ter obtido melhora nas propriedades de barreira, especialmente na presença de riscos na superfície, do silano BTSE com a adição de 250 ppm de nanopartículas de  $SiO_2$  e  $CeO_2$ . A ativação das nanopartículas com cério melhorou as propriedades de barreira. Em superfícies com arranhões o  $SiO_2$  não tem efeito nenhum. As nanopartículas de cério que possuem boas propriedades de proteção contra corrosão em superfícies arranhadas, provavelmente devido a sua estabilidade ao longo de uma ampla faixa de pH e a capacidade de complexar outras espécies contribuem para estabilização do filme passivo. Desta maneira, estas partículas tem o mecanismo de inibição anódica. O desempenho destes filmes de silano modificados é reforçado quando as nanopartículas com íons de cério são ativadas. Assim, os filmes modificados têm uma melhor resistência à corrosão do que os filmes sem adição de inibidores de corrosão.

### 3.2. Cromatização

A cromatização é um processo de conversão em que o revestimento é obtido quando da imersão do substrato metálico em soluções contendo cromatos ou ácido crômico. Pode ser aplicada sobre o metal, camada de óxido, ou fosfato. Normalmente é utilizada para aumentar a resistência à corrosão ou melhorar a aderência de tintas [19].

As camadas cromatizadas são formadas em superfícies metálicas decorrentes do ataque químico ao imergir o metal em um banho de cromatização, composto basicamente por íons de  $\text{Cr}^{6+}$ , ácido crômico, bicromato de sódio ou potássio, cromato de sódio, com adição de ácidos orgânicos ou inorgânicos. No banho também há cromo trivalente, seja devido à adição proposital, ou a formação durante o processo, ocasionado pela redução do cromo hexavalente. O ataque químico facilita a dissolução de alguns metais de superfície e a formação de um filme protetivo contendo complexos de cromo [19].

As camadas de cromatização aplicadas sobre o zinco apresentam diferentes colorações decorrentes da espessura do filme, que pode variar de 0,01 a 1  $\mu\text{m}$ . As cores mais comuns são incolor, azul, amarelo, verde-oliva e preto. As cores obtidas também estão relacionadas com a composição e espessura do filme. O mecanismo de formação das camadas cromatizadas é considerado como um mecanismo de precipitação-dissolução. As camadas de cromato também podem ser base para pinturas e outros revestimentos orgânicos [19].

A proteção que a camada de conversão de cromo fornece não é apenas por mecanismo de barreira, mas também é atribuída a propriedade do revestimento de se “auto-regenerar”. Este efeito é atribuído a solubilidade dos íons de cromo hexavalente, que migram e passivam onde a camada foi danificada [30].

Segundo Campestrini [17], a preparação do substrato, no caso uma liga de alumínio, afeta diretamente a taxa de nucleação e crescimento do cromato, afetando as propriedades finais do revestimento.

Há várias décadas os revestimentos com camada de conversão de cromato são largamente usados na indústria aeronáutica para melhorar a resistência à corrosão de ligas de alumínio. Isto se dá devido às grandes vantagens desse revestimento como a alta proteção contra corrosão (a proteção contra a corrosão se encontra dentro das rigorosas especificações militares), boa aderência a pintura, baixos custos, processo de aplicação rápido e simples [31].

Os revestimentos com camada cromatizada também tem grande utilização na indústria em geral recobrando o aço galvanizado, pois o ambiente industrial costuma ser bastante agressivo. Uma forma de proteger o aço galvanizado é a pintura, porém em geral a primeira etapa consiste em fazer a conversão da superfície com reações de fosfatização seguida de cromatização. É um processo muito conhecido na indústria como um primer protetor que também promove aderência com a camada de tinta. A combinação desses dois procedimentos aumenta consideravelmente a vida dos componentes metálicos [32].

A cromatização ainda é um dos mais efetivos tratamentos superficiais para o aço galvanizado. O potencial do filme como proteção contra corrosão depende da quantidade de cromo presente no filme. Essa quantidade pode ser medida pela espessura do filme. A cromatização é empregada para obter a selagem da camada de zinco, aumentando a durabilidade, promovendo um melhor acabamento superficial e conseqüentemente uma melhor aparência [16].

Devido à toxicidade do cromo hexavalente diversos estudos vem sendo realizados buscando alternativas à cromatização. Entretanto, ainda não foram encontrados processos com a mesma eficiência [33].

Como relatado acima, o processo convencional de proteção de superfícies de alumínio, aço e zinco, a cromatização, é um processo condenado por razões ambientais. Os silanos estão sendo estudados para sua substituição. Assim, nesse trabalho, foram estudados revestimentos de silanos com adição de inibidores a base de íons cério e de íons cromo hexavalente. Esse último foi incorporado ao filme de silano para verificar sua eficiência em uma possível imobilização do cromo hexavalente por parte do silano.

## 4. Materiais e métodos

Neste capítulo estão descritos os materiais utilizados, o método de silanização, as técnicas utilizadas para caracterização da camada de silano obtida e sua resistência à corrosão.

### 4.1. Materiais

#### 4.1.1. Corpos de prova

Os corpos de prova utilizados foram chapas de aço carbono do tipo AISI 1010. A composição química deste aço pode ser observada na tabela a seguir.

Tabela 3 - Composição química nominal do aço AISI 1010 [34].

Elemento	Teor (%)
C	0,08 – 0,13
Mn	0,3 – 0,6
P (máx.)	0,04
S (máx.)	0,05

As chapas de aço AISI 1010 foram cortadas em retângulos de dimensões de aproximadamente 60 x 25 x 1,5 mm, tiveram as bordas aparadas em lixa d'água de



grano 400 modelo Água T223 Advance da Norton® e foram lavadas com água deionizada. Depois, as chapas passaram por uma decapagem ácida, (ácido clorídrico 20% em volume) por 5 minutos na temperatura ambiente, em seguida foram lavadas com água deionizada. Essa etapa teve o objetivo de remover qualquer óxido que se formasse na superfície durante e após a etapa de lixamento.

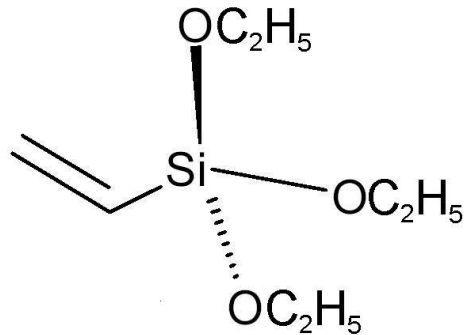
A próxima etapa foi um desengraxe alcalino, onde as chapas foram imersas em desengraxante comercial Parco Cleaner B 651® 4 % em massa também em temperatura ambiente, onde permaneceram até o momento de sua utilização. Essa etapa teve por objetivo, além de remover qualquer sujidade oriunda do manuseio, manter as peças em meio alcalino para posterior silanização. Antes de serem silanizadas as amostras foram retiradas da solução desengraxante e lavadas com água deionizada, sendo verificada a ausência do fenômeno de quebra-da-água a amostra foi seca com papel toalha.

#### **4.1.2. Silanos utilizados**

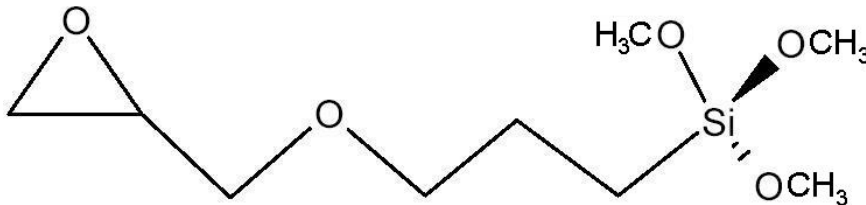
Neste trabalho foram utilizados dois monossilanos diferentes, os dois produzidos pela Corning® e gentilmente doados pela Dow Corning do Brasil®. Esses compostos possuem toxicidade baixa e contém algumas advertências quanto a possíveis irritações causadas por inalação ou contato direto com a pele ou olhos. O principal cuidado que deve-se ter no manuseio desses silanos é pelo fato deles serem considerados inflamáveis. Características específicas quanto à reatividade e/ou capacidade de cada silano atuar como agente reticulante (cross-linkers) foram obtidas através dos guias com informações de cada produto disponibilizados pelo fabricante.

Os monossilanos utilizados e seus respectivos códigos de fábrica são os seguintes:

- VS - Viniltrietoxissilano (Z-6518) – funcional, cross-linker [35].



- GPTMS - Glicidoxipropiltrimetoxissilano (Z-6040) – funcional [36].



O VS possui um grupo vinil e o GPTMS possui um grupo epóxi.

O VS, segundo o fabricante, possui característica de bom formador de rede, por isso foi utilizado para a formação da camada base.

#### 4.1.3. Soluções de silanos

Para elaboração das soluções de silano foram utilizados água deionizada, ácido acético p.a. (Synth) para ajustar o pH e etanol p.a. (Synth).

Primeiramente foi elaborada a mistura 50% em volume de água e etanol. O pH foi ajustado para 4,0 e 4,5, depois foi adicionado 2% em volume de silano. Conforme descrito no fluxograma da figura 17 abaixo.

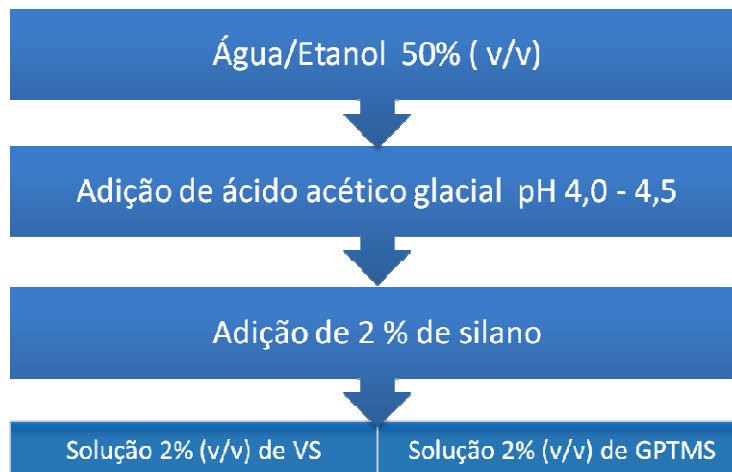


Figura 17. Fluxograma da preparação das soluções de silano.

A solução de VS foi hidrolizada por 20 minutos e a solução de GPTMS foi hidrolizada por 30 minutos. As soluções foram hidrolizadas a temperatura ambiente utilizando agitador magnético.

#### 4.1.4. Inibidores de corrosão utilizados

Foram utilizados como inibidores de corrosão cloreto de cério e ácido crômico.

O cloreto de cério ( $\text{CeCl}_3$ ) foi adicionado à solução do silano VS antes da hidrólise na proporção de 13g/l de solução. Foi adicionado a solução de silano a mesma quantidade de cloreto de cério adicionado as soluções de conversão de cério, citado por Palomino [28].

O ácido crômico ( $\text{CrO}_3$ ) foi adicionado à solução do silano GPTMS antes da hidrólise na proporção de 0,5g/l.

O cloreto de cério foi adicionado ao silano formador de rede, VS, para garantir que este entrasse em contato com o metal, funcionando como inibidor de corrosão.

#### **4.1.5. Cromatização**

As chapas de aço AISI foram preparadas da mesma maneira que as utilizadas na silanização.

A solução cromatizante foi preparada utilizando água deionizada, ácido crômico e ácido fosfórico, nas seguintes proporções 0,5 g/l de  $\text{CrO}_3$  e 0,5 g/l de  $\text{H}_3\text{PO}_4$ .

Depois a solução passou por 15 minutos de agitação magnética a  $80^\circ\text{C}$ .

As chapas de aço foram imersas na solução por alguns segundos. Após retiradas da solução foram secas ao ar.

#### **4.1.6. Silanização**

As chapas de aço foram imersas na solução de silano sob agitação por 2 minutos. A primeira camada de silano foi de VS, conhecido como um silano formador de rede e a segunda pelo GPTMS. Seguindo o esquema da figura 18.

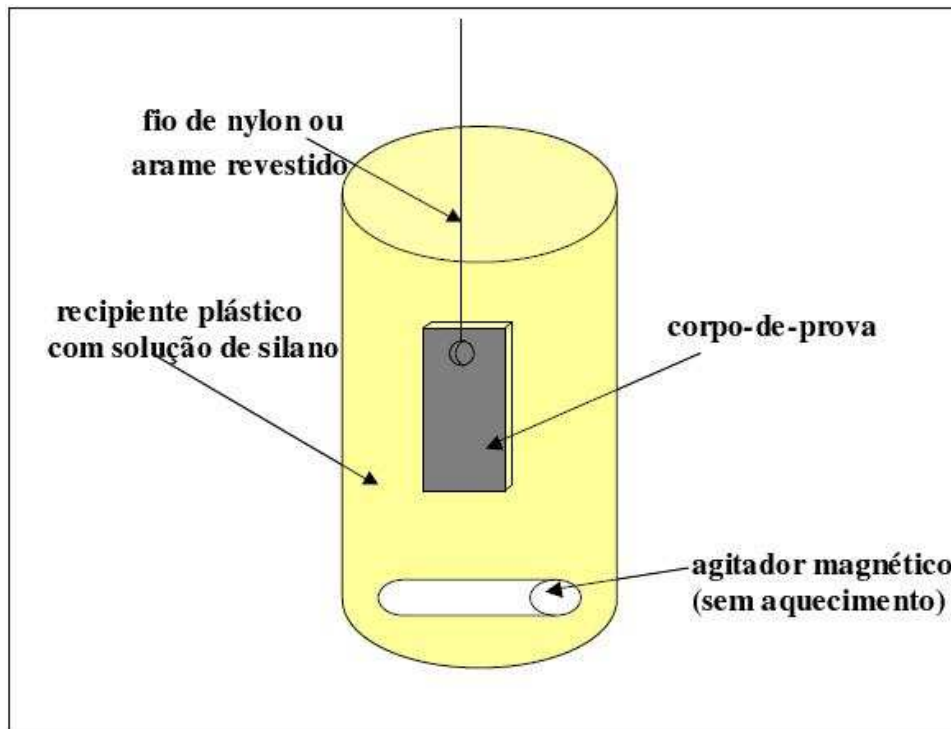


Figura 18. Representação esquemático método de imersão dos corpos-de-prova na solução de silano [11].

Após retiradas da solução as chapas de aço foram secas por 5 minutos com uma corrente de ar quente na faixa de  $60^{\circ}\text{C}$  a  $80^{\circ}\text{C}$ .

Algumas chapas foram silanizadas depois de serem cromatizadas.

A figura 19 mostra um esquema do processo de silanização.

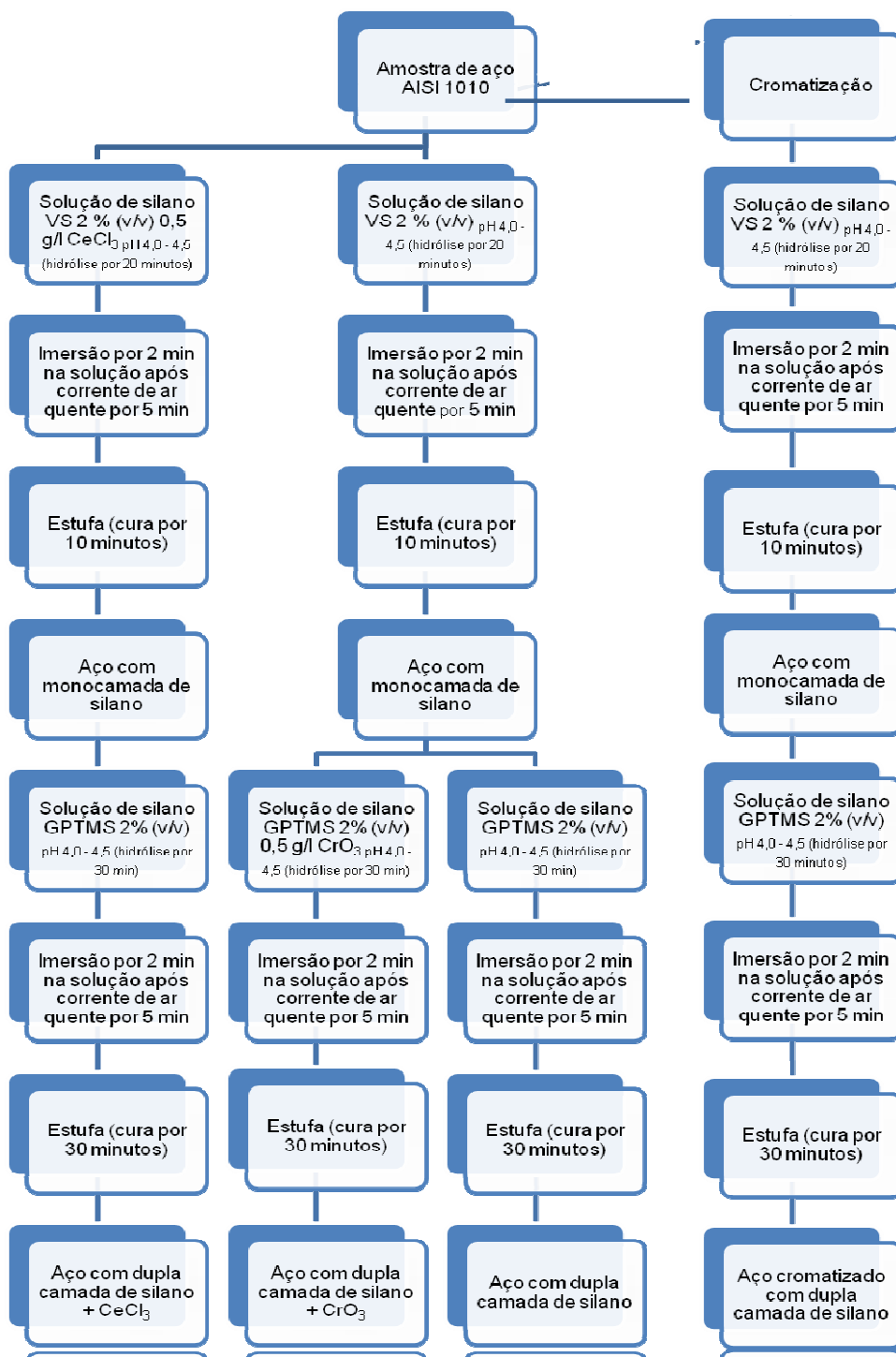


Figura 19. Fluxograma do processo de obtenção das camadas de silano.

#### **4.1.7. Cura da camada de silanos**

As camadas de silano foram curadas em estufa na temperatura de 150<sup>0</sup>C. A primeira camada, correspondente ao filme do monossilano VS permaneceu na estufa por 10 minutos. A segunda camada, correspondente ao filme de monossilano GPTMS teve sua permanência na estufa durante 30 minutos.

Como as amostras tiveram uma etapa de secagem com jato de ar quente logo depois de serem retiradas da solução de silano, elas foram pré-curadas durante essa etapa de secagem.

### **4.2. Ensaios de Caracterização**

#### **4.2.1. Curvas de polarização**

Para o levantamento das curvas de polarização foi utilizada uma solução 0,1 M de NaCl a temperatura ambiente. As medidas foram obtidas em um potenciostato PGSTAT302<sup>®</sup> da Ecochemie<sup>®</sup>, a partir do potencial de corrosão na direção anódica e catódica com velocidade de varredura de 0,001V/s.

A célula eletroquímica foi composta por três eletrodos:

- Contra-eletrodo: foi utilizado um fio de platina;
- Eletrodo de referência, foi utilizado um eletrodo de calomelano saturado com KCl (ECS) inserido em um capilar de Luggin;
- Eletrodo de trabalho, o corpo de prova com área delimitada em 1 cm<sup>2</sup> foi utilizado como eletrodo de trabalho.

O controle dos potenciais e aquisição dos dados foi feito a partir de um software General Purpose Electrochemical System (GPES) 4.9.006<sup>®</sup>, da Ecochemie<sup>®</sup>.

A figura 10 mostra a representação da célula descrita acima.

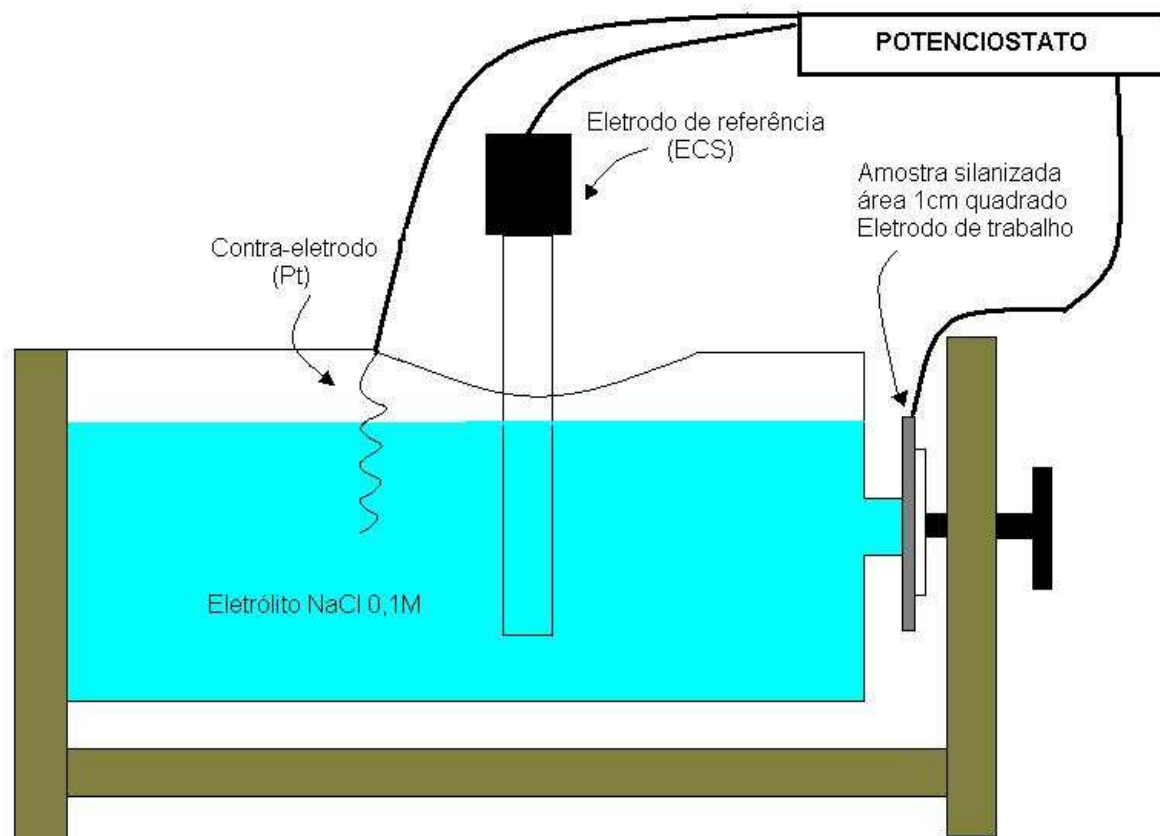


Figura 20 - Modelo da célula eletroquímica utilizada nas medidas de impedância eletroquímica e das curvas de polarização. Fonte: Ramos [5].



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

As medidas de EIE foram obtidas no potencial de circuito aberto na faixa de frequências de 40 MHz – 10 mHz com dez pontos por década logarítmica utilizando um PGSTAT302<sup>®</sup> da Ecochemie<sup>®</sup>. A amplitude do potencial de perturbação utilizado foi de 10 mV<sub>rms</sub>.

A célula eletroquímica, composta por três eletrodos foi a mesma utilizada para os ensaios de polarização.

Os espectros foram obtidos em uma solução de NaCl 0,1 M sob temperatura ambiente, após 5 minutos, 1 hora, 24 horas, 48 horas, 72 horas e 144 horas de imersão da amostra na solução.

Os dados foram coletados através do software Frequency Response Analyser (FRA) 4.9.006<sup>®</sup>, também da Ecochemie<sup>®</sup>.

Os gráficos foram plotados na forma de diagrama de Nyquist.

#### **4.2.3. Ensaio de Câmara Úmida**

Os ensaios de câmara úmida saturada simulam atmosfera com altíssima umidade e altas temperaturas. Essa atmosfera acelera o processo de corrosão, simulando em um curto tempo o que aconteceria, se a mesma amostra fosse exposta às intempéries reais por tempo indeterminado.

O ensaio foi conduzido de acordo com as normas NBR 10443 e ASTM 2247.

As amostras ficaram expostas por 48h.

#### 4.2.4. Ensaio de Névoa Salina

O ensaio de névoa salina foi utilizado para avaliar a proteção contra corrosão conferida ao aço carbono pelas camadas dos monossilanos com e sem a adição de inibidores de corrosão. Esses ensaios foram comparados com ensaios de amostras de aço carbono cromatizadas.

Os ensaios foram conduzidos de acordo com as normas ASTM B 117 e NBR 8094 que, essencialmente, impõem as mesmas condições para o ensaio.

As amostras ficaram expostas por período de até 72 horas na câmara.

Os resultados para o ensaio de névoa salina serão dados de acordo com a classificação apresentada abaixo (norma NBR 8094).

- F0 → Amostra não apresenta corrosão;
- F1 → Amostra apresenta corrosão em pontos em áreas localizadas;
- F2 → Amostra apresenta corrosão em pontos em geral;
- F3 → Amostra apresenta corrosão em áreas localizadas;
- F4 → Amostra apresenta corrosão parcial (pontos e áreas);
- F5 → Amostra apresenta corrosão total.

Abaixo segue a representação de uma câmara de névoa salina.

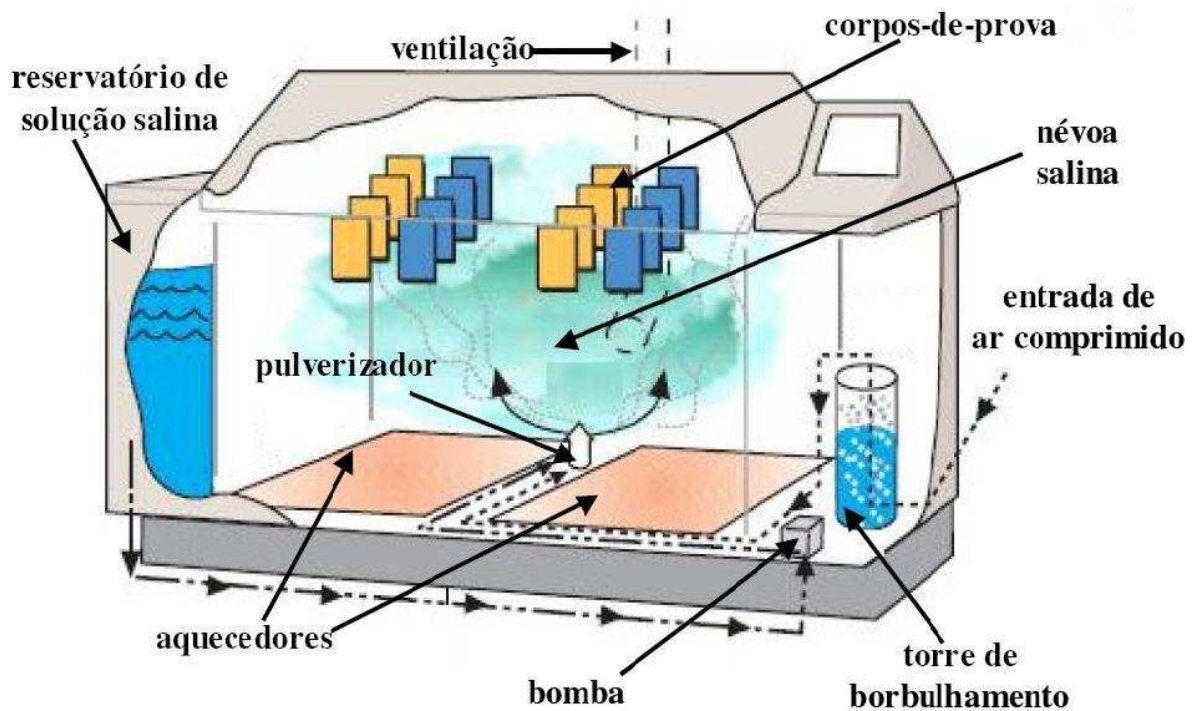


Figura 21 - Representação de uma câmara de névoa salina. Fonte: Oliveira [11] adaptado de [www.q-panel.com](http://www.q-panel.com) (2003).

#### 4.2.5. Microscopia Eletrônica de Varredura

As amostras já silaniizadas foram metalizadas com platina e submetidas à análise pela técnica de microscopia eletrônica de varredura (MEV) e análise elementar por espectroscopia de energia dispersiva (EDS) utilizando-se um microscópio eletrônico de varredura JEOL - JSM 5800, com uma tensão de 20 KV.

A análise por MEV/EDS foi empregada para comparar as amostras silanizadas acrescidas de inibidor de corrosão com as amostras apenas silanizadas ou cromatizadas, verificando a presença ou não de inibidor de corrosão nas amostras. E, além disso, obter imagens das amostras podendo compará-las entre si.

Para o ensaio de MEV as amostras foram silanizadas apenas com GPTMS e foi utilizado  $\text{CeSO}_4$  ao invés do  $\text{CeCl}_3$ , pois o VS e  $\text{CeCl}_3$  haviam terminado.

## **5. Resultados e discussões**

Neste capítulo são apresentados os resultados obtidos ao longo deste trabalho. Os resultados estão subdivididos em 6 subcapítulos: o primeiro subcapítulo apresenta as curvas de polarização, o segundo subcapítulo os resultados de EIE, o terceiro os resultados de câmara úmida, o quarto de névoa salina e o quinto os resultados obtidos no MEV; e ainda há um sexto capítulo que traz uma discussão geral acerca dos resultados obtidos, comparando-os entre si.

### **5.1. Curvas de Polarização**

Neste capítulo estão apresentadas as curvas de polarização obtidas em uma solução de NaCl 1M.

A figura 22 apresenta as curvas de polarização anódica para os sistemas estudados. Dentre as curvas apresentadas destacam-se a do aço revestido com VS acrescido de  $\text{CeCl}_3$  e segunda camada de GPTMS, e a de aço passivado com solução de cromo hexavalente seguido por dupla camada de silanos formada por VS e GPTMS.

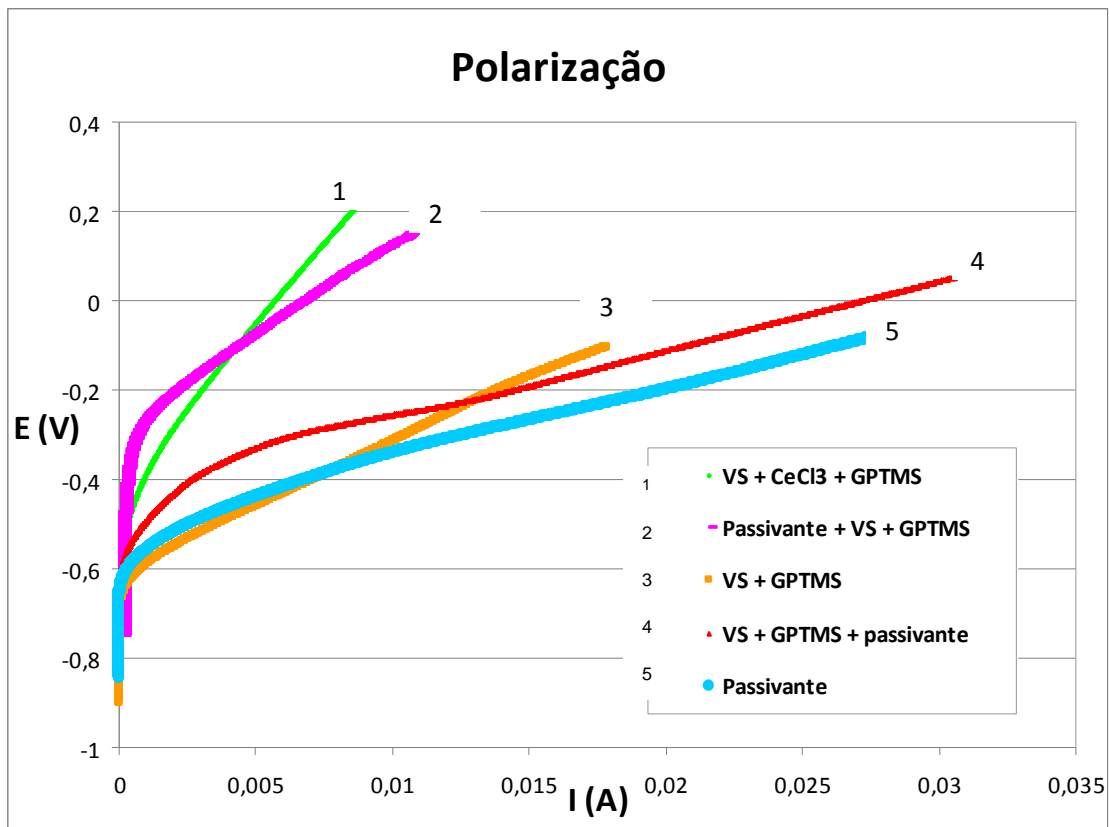


Figura 22. Curva de Polarização anódica em NaCl 0,1M para as diferentes combinações de camadas de silanos e inibidores de corrosão: 0,001V/s.

Na figura 23 estão apresentadas as curvas de polarização catódica e anódica para as diferentes combinações de silanos e inibidores de corrosão em escala logarítmica.

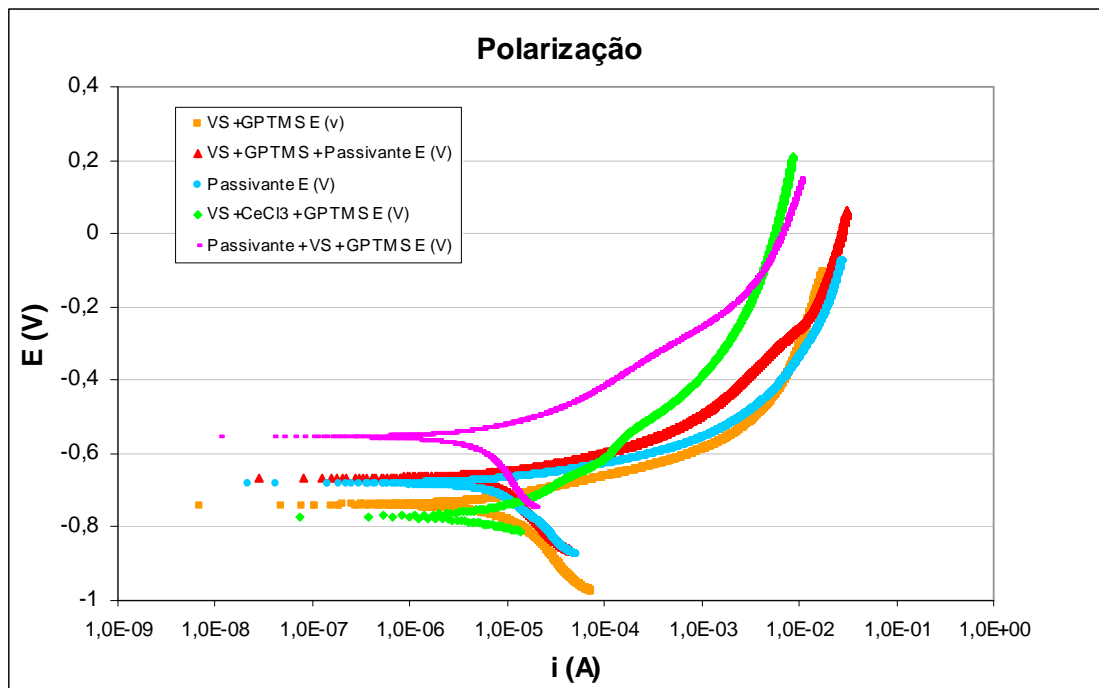


Figura 23. Curva de Polarização catódica e anódica em NaCl 0,1M para as diferentes combinações de camadas de silanos e inibidores de corrosão: 0,001V/s.

O aço revestido com uma camada de silano contendo o inibidor cloreto de cério teve um potencial de corrosão menor. Ou seja, uma mudança, no potencial na direção catódica e uma redução na densidade de corrente catódica, repetindo o comportamento obtido por Palanivel [2]. Segundo ele, este efeito eletroquímico é decorrente do fato dos sais de cério promoverem um bloqueio das áreas catódicas do material e conseqüentemente uma redução na taxa de corrosão geral.

Comparando as curvas contendo silano com e sem a incorporação de Ce observa-se que, apesar de o potencial ter se deslocado na direção catódica na presença de Ce, a curva anódica é muito mais polarizada, indicando uma maior proteção. Esse efeito é mais evidente quando se compara as mesmas curvas na figura 22.

Ainda pode-se observar que os maiores potenciais de corrosão na direção anódica são obtidos no aço passivado com solução de cromo hexavalente seguido de silanização.

A comparação entre as curvas contendo  $\text{Cr}^{6+}$  mostra o efeito protetor do silano sobre a cromatização. Enquanto a amostra apenas cromatizada apresenta comportamento eletroquímico similar à amostra silanizada, com ou sem adição de  $\text{Cr}^{6+}$  na camada externa de silano, a amostra que foi cromatizada com posterior silanização tem um comportamento significativamente superior em termos de comportamento frente à corrosão. Isso indica que a camada de silano pode auxiliar na proteção contra a corrosão das amostras cromatizadas, impedindo que o cromo hexavalente seja liberado ao meio ambiente.

Um estudo adicional deve ser efetuado adicionando o cromo na primeira camada de silano, ou seja, no VS, para que se possa evidenciar, ou não, o efeito cicatrizante da cromatização.

Isso indica que o revestimento de silano dopado com cloreto de cério melhora a proteção contra a corrosão diminuindo o potencial de corrosão, já a passivação crômica seguida de silanização aumenta o potencial de corrosão, também melhorando a proteção contra a corrosão do substrato.

## **5.2. Espectroscopia de Impedância Eletroquímica**

Os resultados de EIE serão apresentados na forma de diagramas de Nyquist nas figuras 24 a 30. Os eixos da impedância real e imaginária serão representados respectivamente por  $Z'$  e  $Z''$ . Esses diagramas serviram como base para avaliação da proteção contra corrosão conferida ao substrato pelas diferentes camadas de silano obtidas.



Os gráficos a seguir mostram as curvas de espectroscopia de impedância para as combinações das camadas de silanos nos diferentes tempos de análise.

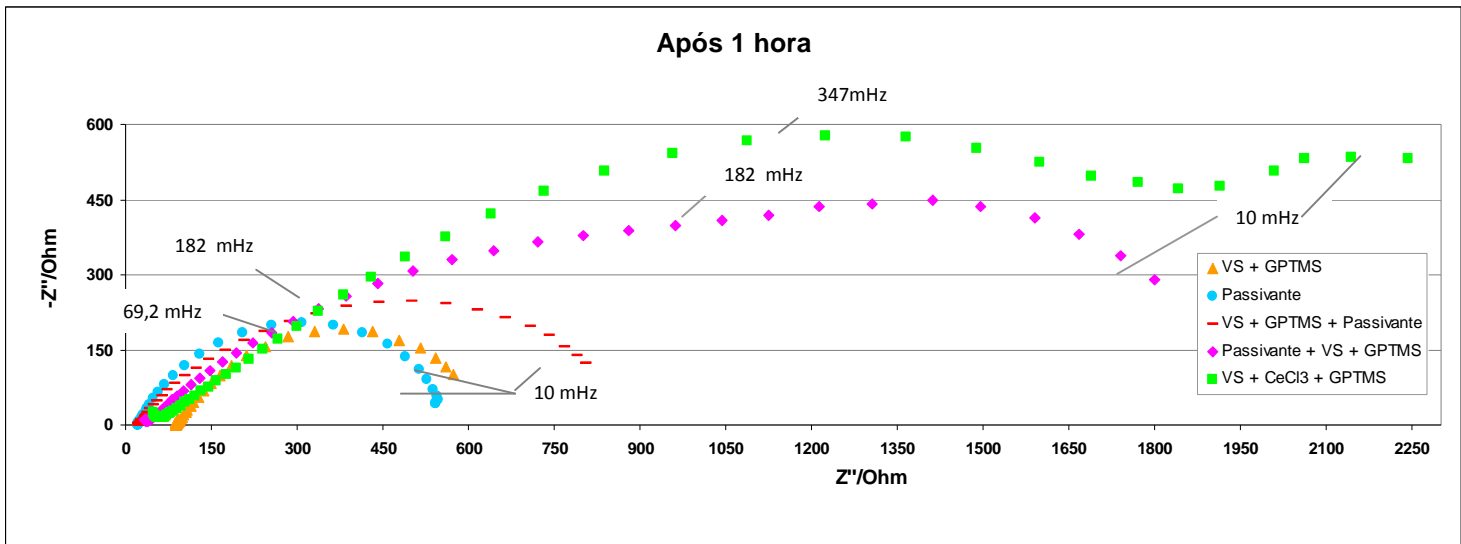


Figura 24. Diagrama de Nyquist para os aços sinalizados com diferentes camadas de silano após 1 hora de imersão na solução de NaCl 0,1 M.

A figura 24 evidencia uma melhor proteção contra a corrosão associada a maior resistência apresentada pelo aço revestido com VS dopado com cloreto de cério, e GPTMS, seguido pelo aço cromatizado e depois silanizado, em concordância com os resultados do ensaio de polarização.

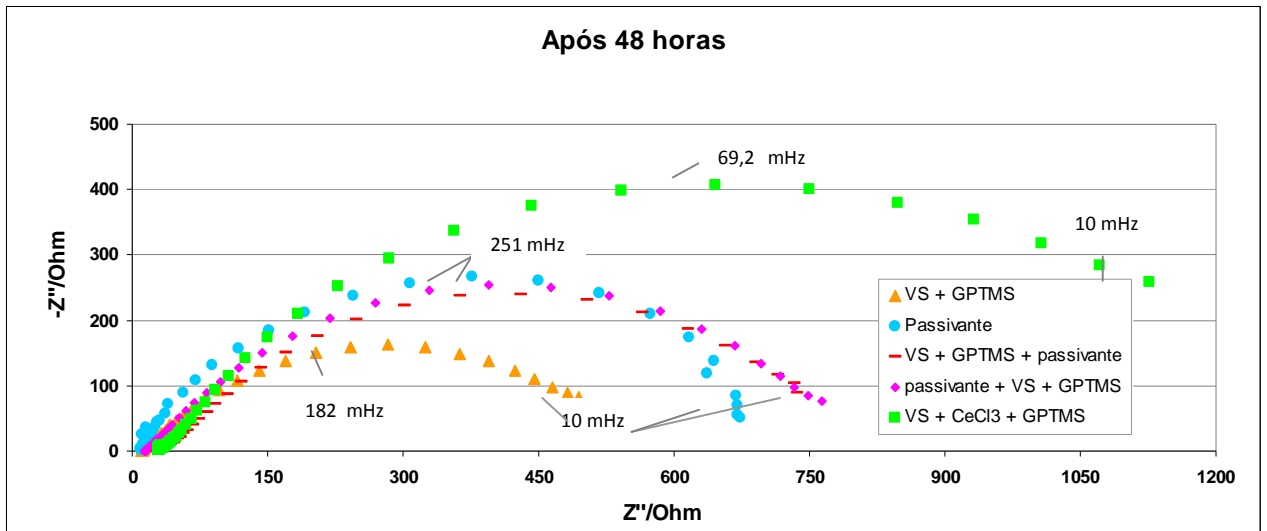


Figura 25. Diagrama de Nyquist para os aços sinalizados com diferentes camadas de silano após 48 horas de imersão na solução de NaCl 0,1 M.

A figura 25 mostra que mesmo após 48h em solução salina, o revestimento de silano com adição de Ce ainda mantém uma maior resistência, e que o silano sem adição de inibidor é o revestimento que apresenta a menor resistência.

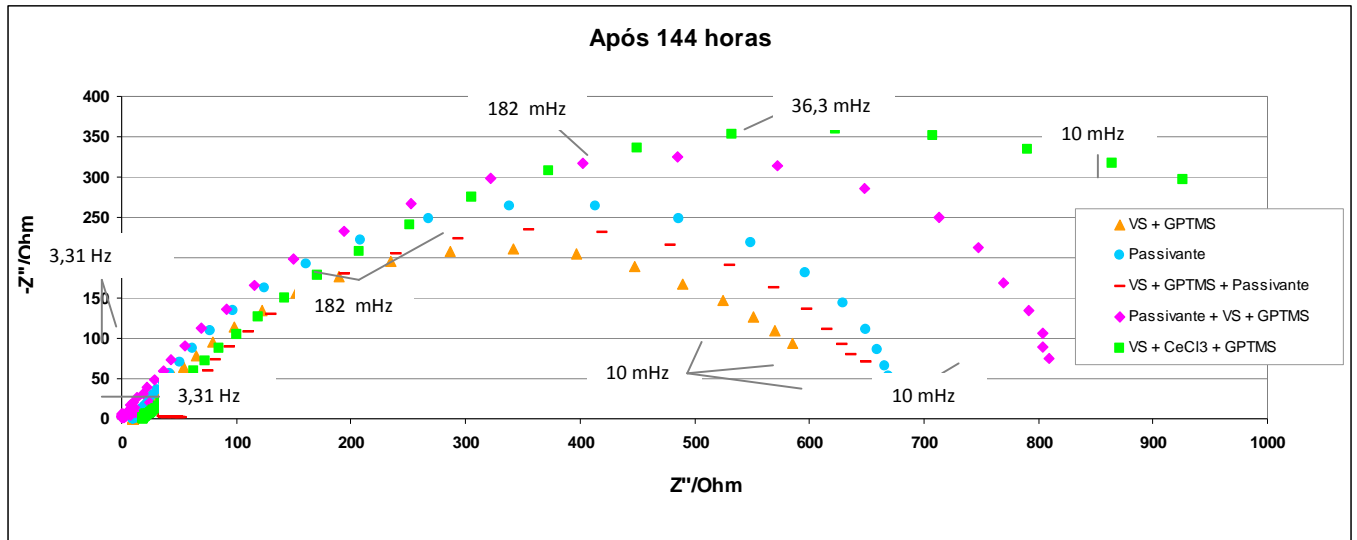


Figura 26. Diagrama de Nyquist para os aços sinalizados com diferentes camadas de silano após 144 horas de imersão na solução de NaCl 0,1 M.

A figura 26 mostra uma redução na resistividade em comparação com a figura 24, contudo os melhores resultados continuam sendo os do aço revestido com silano dopado com cloreto de cério seguido pelo aço cromatizado e após silanizado.

Com os resultados de EIE apresentados acima observa-se que adição do inibidor de corrosão, cloreto de cério ao filme de silano possibilitou uma maior resistência à passagem de corrente, conferindo uma melhor proteção contra a corrosão ao substrato. Este resultado repetiu em todos os tempos de análise.

Os gráficos a seguir mostram as curvas de espectroscopia de impedância nos diversos tempos de análise para cada combinação de silano estudada. Das quais destacou-se o VS adicionado com cloreto de cério mais GPTMS indicando que a adição de inibidor de corrosão proporcionou uma melhora na resistência a passagem de corrente elétrica no metal.

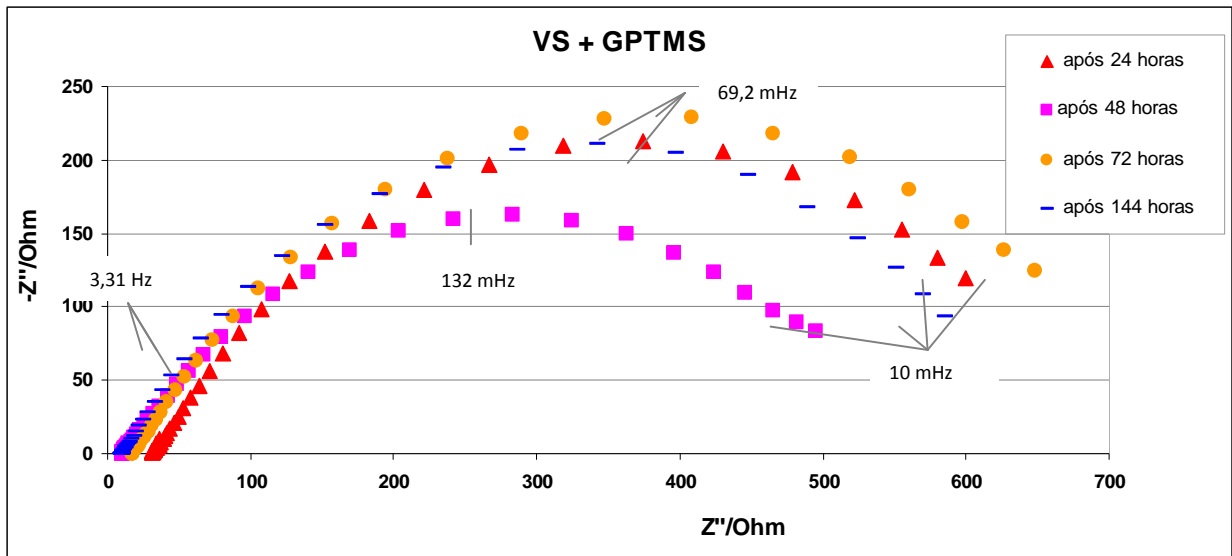


Figura 27. Diagrama de Nyquist para o aço sinalizado com a camada dupla de VS + GPTMS em diferentes tempos de imersão na solução de NaCl 0,1 M.

A combinação da camada dupla de VS + GPTMS seguiu o esperado. Obtendo uma maior resistência à corrosão com menor tempo de permanência na solução, quando comparado os tempos de 24 e 48 horas, após esse tempos há um aumento na resistência a passagem de corrente que pode ser explicada pela formação de óxidos na superfície do metal.

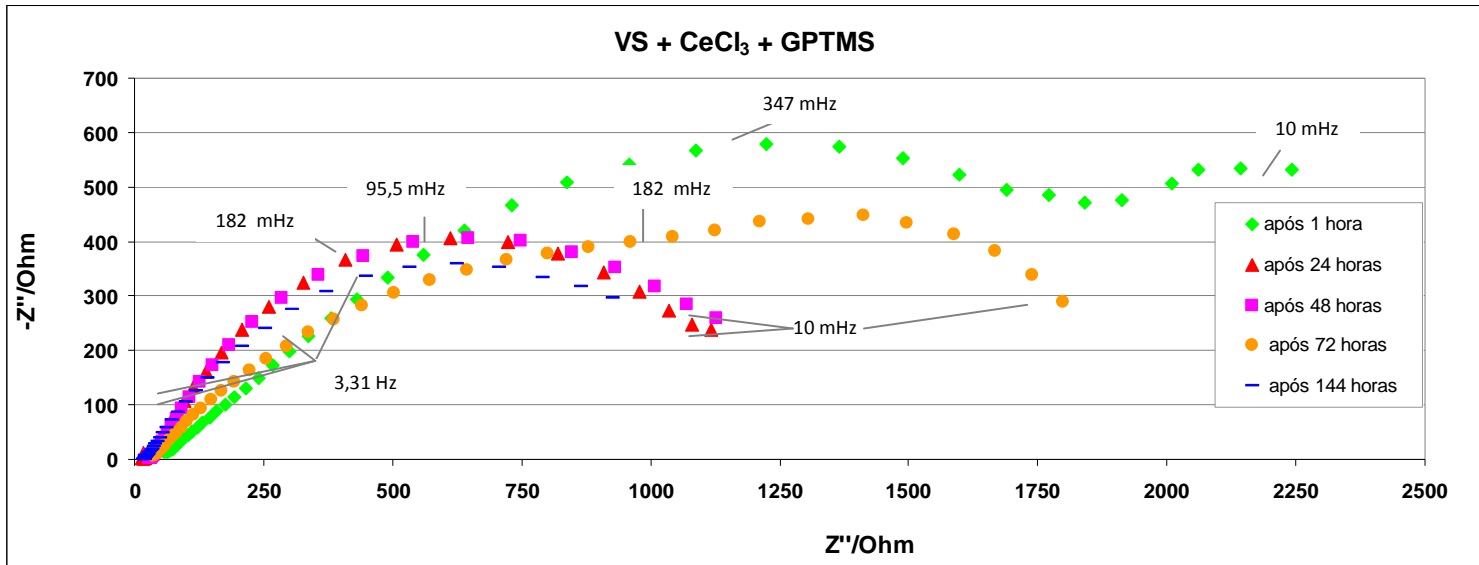


Figura 28. Diagrama de Nyquist para o aço sinalizado com a camada dupla de VS com adição de  $\text{CeCl}_3$  + GPTMS em diferentes tempos de imersão na solução de NaCl 0,1 M.

A figura 28 traz os resultados de EIE para aço revestido com dupla camada de silano, sendo a primeira dopada com cloreto de cério. Com este revestimento foram obtidos os melhores resultados de EIE. Mesmo em tempos longos este revestimento apresentou resultados superiores aos demais confirmando que o cloreto de cério agiu como inibidor de corrosão. Provavelmente de forma similar ao nitrato de cério utilizado por Palanivel [2] como inibidor de corrosão no bissilano BTSE revestindo uma liga de alumínio, seguindo assim o mecanismo proposto por ele.

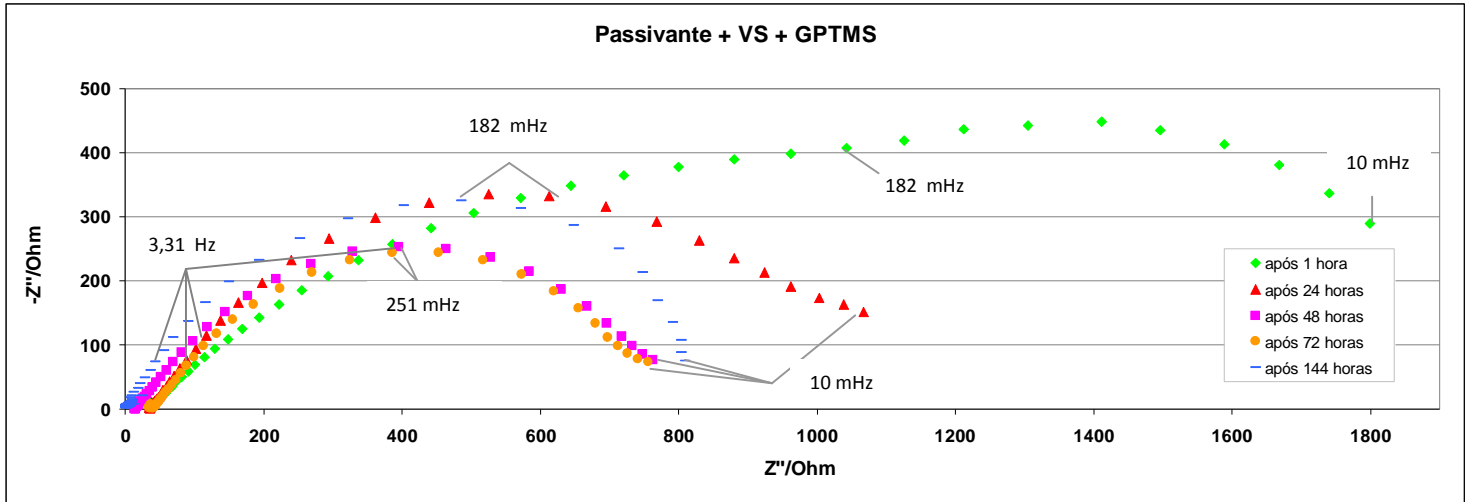


Figura 29. Diagrama de Nyquist para o aço passivado em uma solução cromatizante e após sinalizado com a camada dupla de VS + GPTMS em diferentes tempos de imersão na solução de NaCl 0,1 M.

Os bons resultados conferidos ao aço carbono pela cromatização seguida de silanização provavelmente se dão devido à presença de duas camadas protetoras uma formada pelo cromatizante e outra pela dupla camada de silano, dessa forma há um aumento nas propriedades de barreira das camadas e quando falha uma camada tem-se a outra.

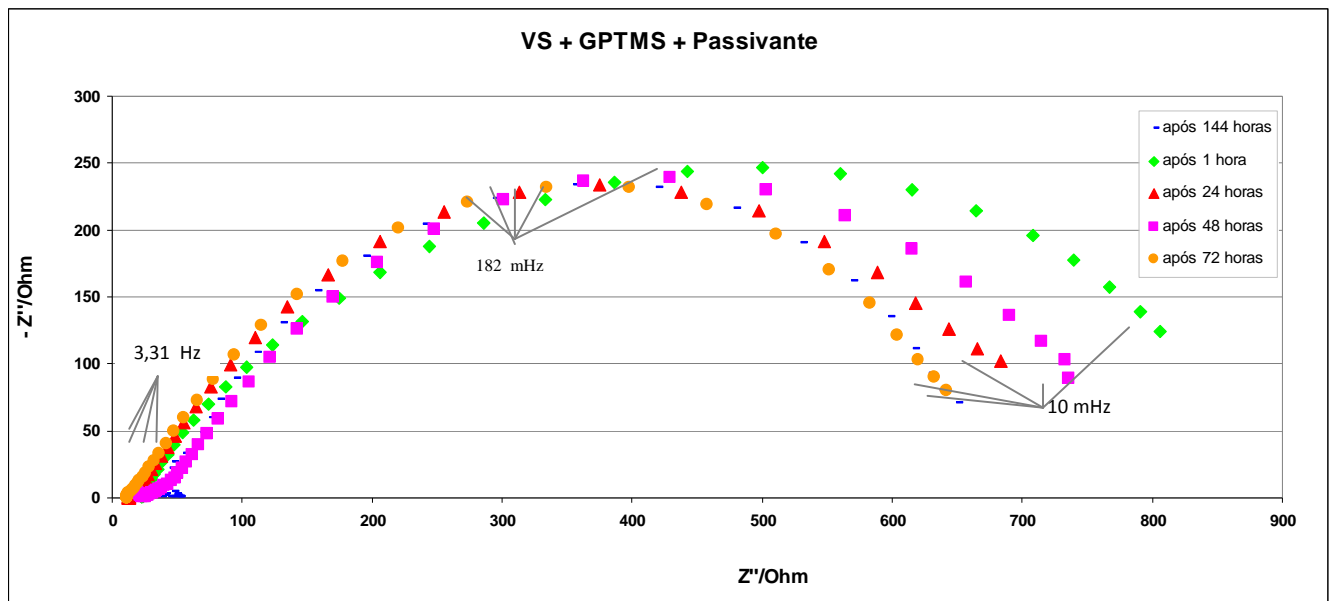


Figura 30. Diagrama de Nyquist para o aço sinalizado com a camada dupla de VS + GPTMS com a adição do passivante  $\text{CrO}_3$  em diferentes tempos de imersão na solução de NaCl 0,1 M.

Os resultados de EIE para aço revestido com dupla camada de silano, sendo a última camada a de GPTMS acrescido de  $\text{CrO}_3$ , não apresentou resultados muito diferentes dos apresentados apenas pela camada de silano sem inibidores, pois para haver a passivação do aço é necessário que o cromatizante ( $\text{CrO}_3$ ) entre em contato com o metal, e como o cromatizante foi acrescentado na segunda camada de silano não há como garantir que ele entre em contato com o substrato e o passivo, justificando os baixos valores de EIE encontrados para o aço revestido dessa maneira, em comparação com o aço previamente passivado e depois silanizado.

### 5.3. Câmara Úmida

Os resultados de câmara úmida estão representados na tabela 4.

Tabela 4 – Resultados do ensaio de câmara úmida.

<b>Amostra</b>	<b>24h</b>	<b>48h</b>
<b>VS + GPTMS</b>	V3	V4
<b>Passivante</b>	V4	V5
<b>Passivante + VS + GPTMS</b>	V3	V4
<b>VS + GPTMS + CrO<sub>3</sub></b>	V4	V4
<b>VS + CeCl<sub>3</sub> + GPTMS</b>	V5	V5
<b>Aço</b>	V3	V4

Os resultados obtidos no ensaio de câmara úmida não são significativos, pois a camada de silano é muito fina e muito sensível à água. Estima-se que pode ter havido uma nova hidrólise das camadas silanizadas em presença do vapor saturado.



#### 5.4. Câmara de Névoa Salina

Os resultados obtidos na câmara de névoa salina não são significativos, comprovando que o filme de silano formado é muito fino e necessita de um revestimento complementar a ele como uma camada de tinta posterior.

São mais significativos os resultados obtidos por EIE, pois é possível acompanhar o processo corrosivo com maior exatidão.

A tabela 5 traz os resultados obtidos na câmara de névoa salina.

Tabela 5 – Resultado do ensaio de câmara de névoa salina.

<b>Amostra</b>	<b>24h</b>	<b>48h</b>	<b>72h</b>
<b>VS + GPTMS</b>	V3	V4	V5
<b>Passivante</b>	V3	V4	V5
<b>Passivante + VS + GPTMS</b>	V3	V4	V5
<b>VS + GPTMS + CrO<sub>3</sub></b>	V3	V4	V5
<b>VS+ CeCl<sub>3</sub> + GPTMS</b>	V4	V4	V5

## 5.5. Microscopia Eletrônica de Varredura e EDS

As imagens obtidas através do MEV mostram que com relação amostra apenas silanizada, a amostra com adição de cério teve um aspecto bem diferenciado, a presença dos íons cério indica uma melhor reticulação do filme de silano, formando um filme mais homogêneo.

Na figura 31 é possível estabelecer uma comparação entre o filme dopado com Ce e o filme apenas de silano. Nota-se que o revestimento apenas de silano possui áreas mais escuras indicando que o filme não é homogêneo, já o filme formado pelo silano dopado com cério apresenta a estrutura de grãos.

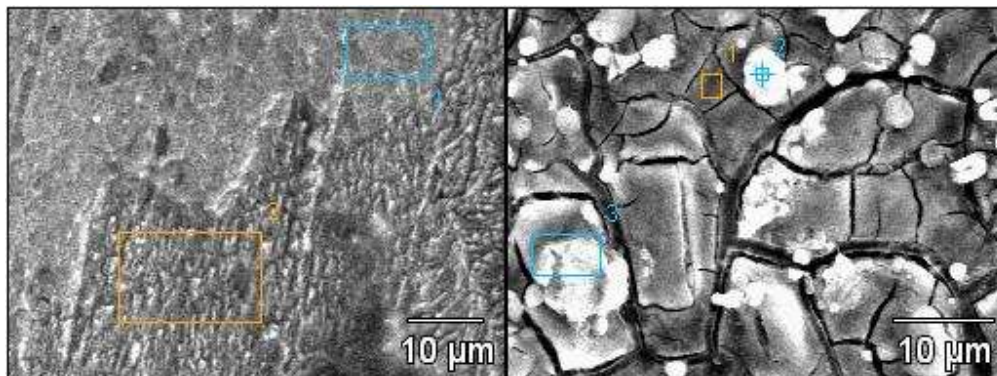
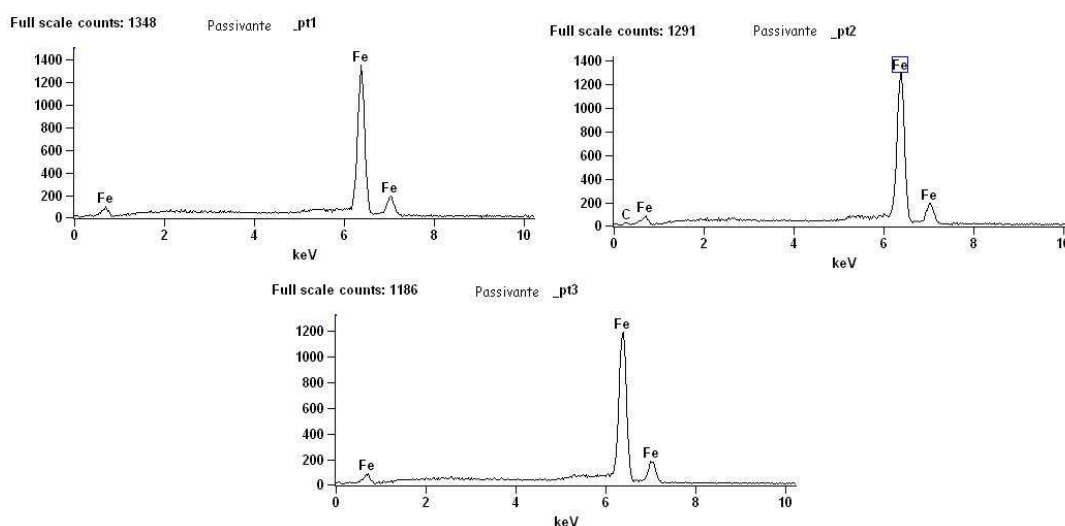
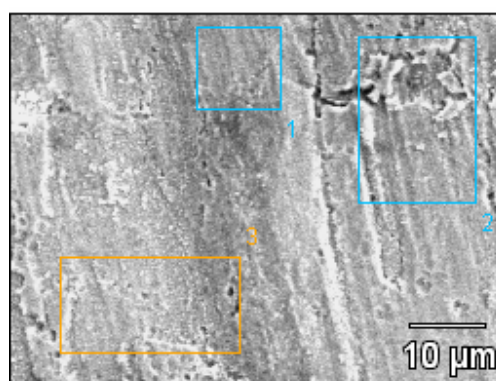


Figura 31 - Imagem obtida por MEV para o aço silanizado com GPTMS (esquerda) e o aço silanizado com GPTMS + Ce (direita).

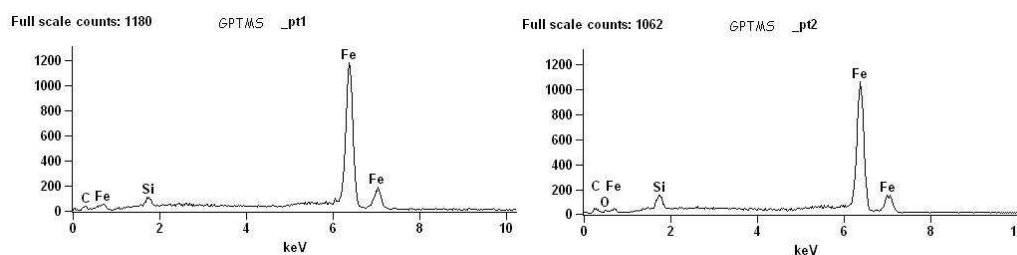
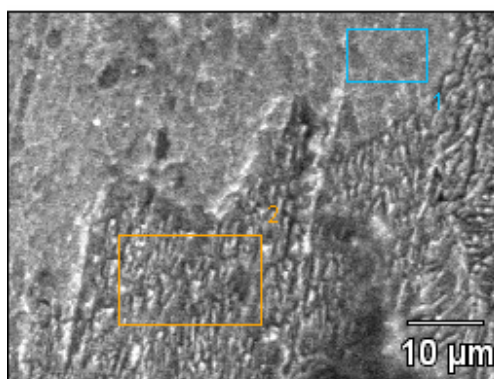
A figura 32 traz a imagem e composição obtida por MEV/ EDS para amostra passivada com solução de cromo hexavalente. Não é possível identificar picos de Cr, fato que ocorreu provavelmente devido a baixa espessura do filme que provavelmente não se formou em toda superfície do metal.



	<b>C (%)</b>	<b>Fe (%)</b>
<b>Passivante_pt1</b>		100.00
<b>Passivante_pt2</b>	36.01	63.99
<b>Passivante_pt3</b>		100.00

Figura 32 - Resultados de EDS para o aço passivado com cromo hexavalente. Ponto azul: pt\_1; Retângulo azul: pt\_2. Retângulo laranja: PT\_3. Abaixo: concentração atômica.

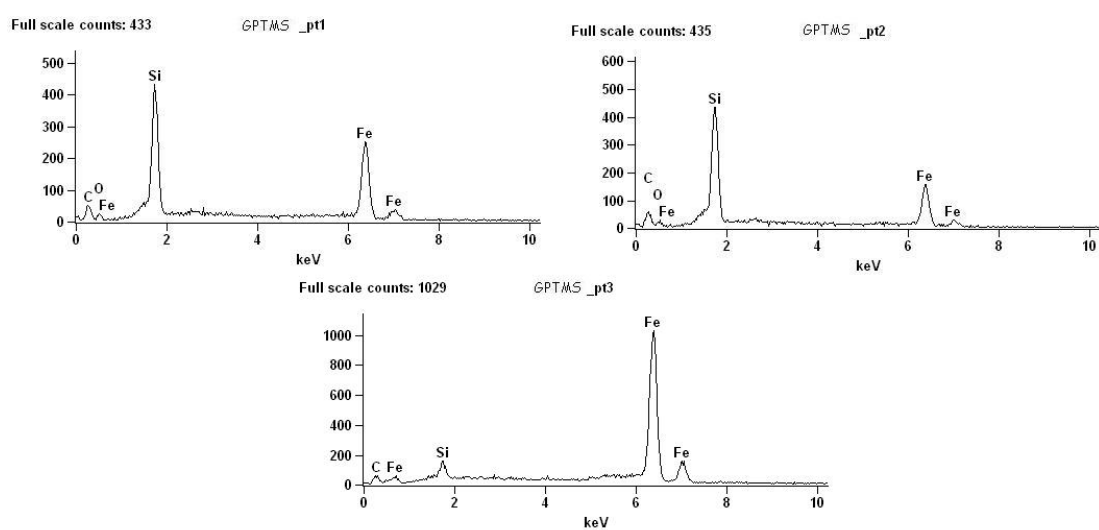
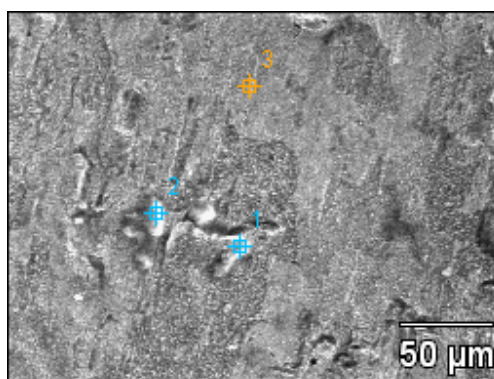
A figura 33 mostra que como esperado o filme formado apenas pelo silano apresentou regiões claras e escuras indicando que o filme não é homogêneo e ainda foi possível constatar a presença de silício e carbono e oxigênio que são constituintes do filme de silano.



	<b>C (%)</b>	<b>O (%)</b>	<b>Si (%)</b>	<b>Fe (%)</b>
<b>GPTMS_pt1</b>	45.24		1.74	53.02
<b>GPTMS_pt2</b>	54.17	3.08	3.01	39.74

Figura 33 - Resultados de EDS para silanização com GPTMS. Ponto laranja: pt\_1; Ponto azul: pt\_2. Abaixo: concentração atômica.

Nas figuras 33 e 34 é possível notar um fato semelhante ao observado por Ramos [5], os picos de silício são mais perceptíveis nas áreas escuras. Ramos [5] cita que a formação dessas zonas com maior quantidade de silício pode ter ocorrido durante a etapa de secagem, na qual pequenas gotas da solução remanescente da amostra recém tirada da solução foram ficando cada vez menores conforme a água evaporava e acabaram formando essas pequenas regiões com maior presença de Si. Outra possível explicação para a formação dessas “ilhas” com maior concentração de Si pode ser a ocorrência da reação de condensação dos silanos, que leva à polimerização e possível precipitação de aglomerados de Si.

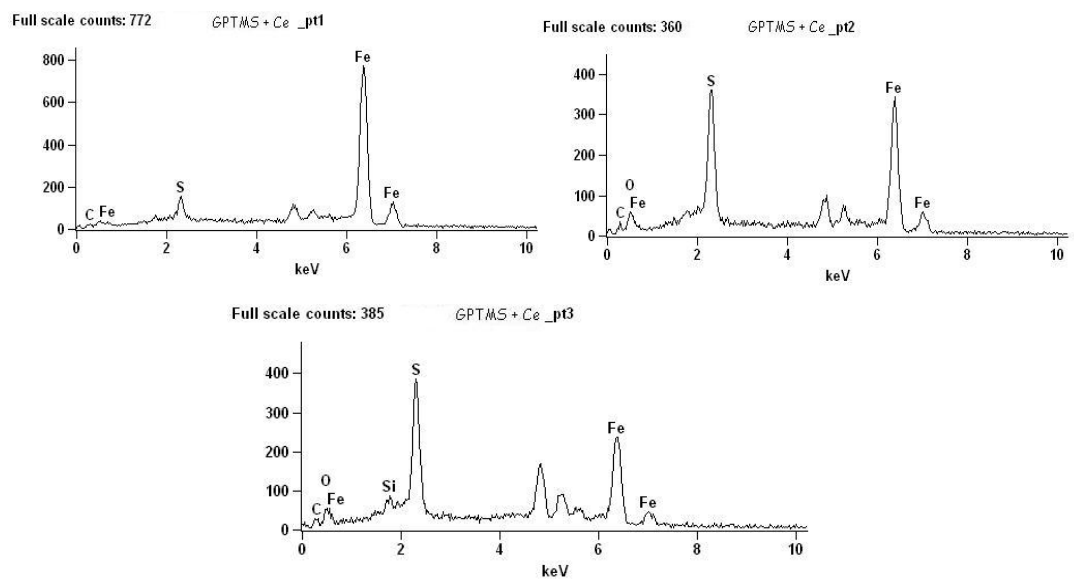
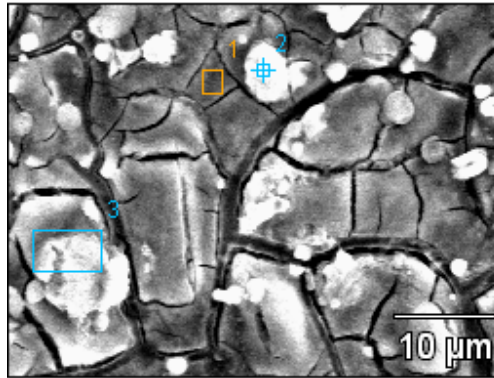


	C (%)	O (%)	Si (%)	Fe (%)
<b>GPTMS_pt1</b>	74.29	6.94	8.47	10.30
<b>GPTMS_pt2</b>	78.23	7.22	8.44	6.10
<b>GPTMS_pt3</b>	63.06		2.01	34.93

Figura 34 - Resultados de EDS para silanização com GPTMS. Ponto azul: pt\_1; Ponto azul: pt\_2. Ponto laranja: pt\_3. Abaixo: concentração atômica.

A figura 35 mostra a influência do Ce sobre a formação do filme de silano, ele melhora a reticulação do filme, formando um filme mais homogêneo, o que justifica a melhora nas propriedades anticorrosivas das amostras de aço revestidas com silano dopado com cério.

Como o resultado de EDS é pontual, não foi possível constatar a presença de Ce.

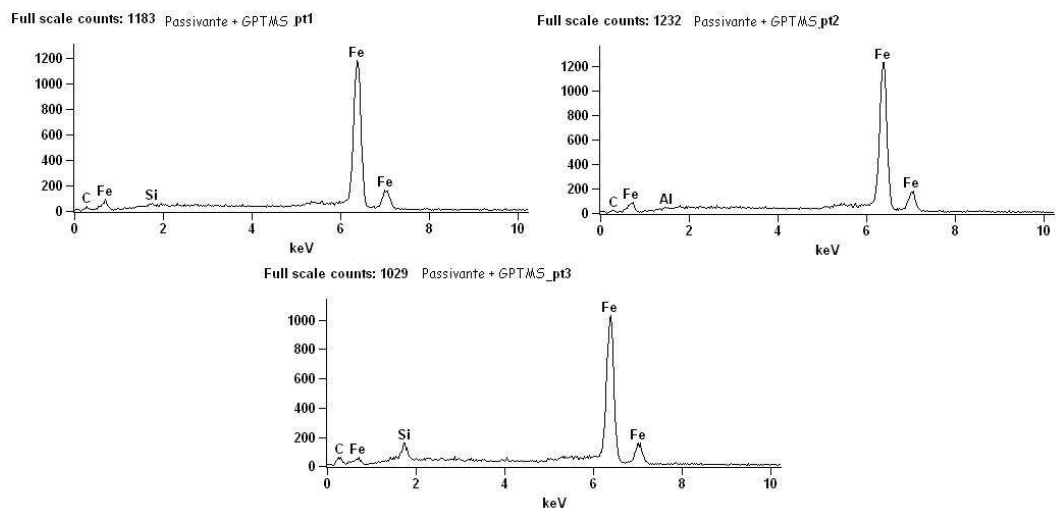
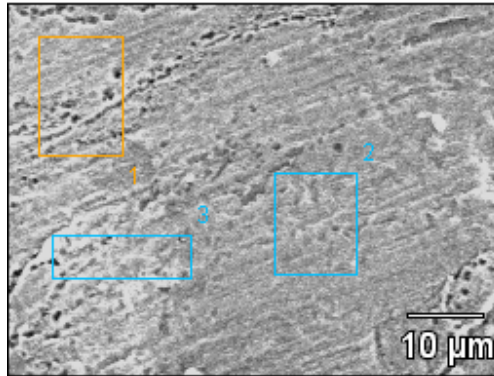


	C (%)	O (%)	Si (%)	S (%)	Fe (%)
<b>GPTMS + Ce_pt1</b>	37.18			5.04	57.78
<b>GPTMS + Ce_pt2</b>	50.08	21.03		11.76	17.13
<b>GPTMS + Ce_pt3</b>	49.21	24.55	0.83	11.96	13.45

Figura 35- Resultados de EDS para silanização com GPTMS + Ce. Ponto laranja: pt\_1; Ponto azul: pt\_2. Retângulo azul: pt\_3. Abaixo: concentração atômica.



A figura 36 mostra os resultados de MEV/ EDS para amostra passivada com cromo hexavalente e depois silanizada. Ao comparar esta figura com as figuras 33 e 34, observa-se que esse filme também apresenta áreas claras e escuras indicando que não é um filme homogêneo, contudo em menor quantidade que as das figuras 33 e 34, o que mostra que o filme de silano após a cromatização foi mais homogêneo que o apenas silanizado. E ao compará-la com a figura 32 observa-se nesta amostra uma maior quantidade de carbono e ainda a presença de silício e oxigênio, o que comprova que a camada de silano aderiu ao aço passivado.



	<b>C (%)</b>	<b>Al (%)</b>	<b>Si (%)</b>	<b>Fe (%)</b>
<b>Passivante + GPTMS_pt1</b>	39.21		0.67	60.12
<b>Passivante + GPTMS_pt2</b>	33.96	0.65		65.39
<b>Passivante + GPTMS_pt3</b>	35.49			64.51

Figura 36 - Resultados de EDS para silanização após a passivação. Retângulo laranja: pt\_1; Quadrado azul: pt\_2. Retângulo azul: PT\_3. Abaixo: concentração atômica.

## 5.6. Discussão geral a cerca dos resultados obtidos

Na literatura já se encontram estudos sobre a influência dos inibidores de corrosão nos filmes de silano, contudo a maioria desses estudos utiliza o aço galvanizado ou o alumínio como substrato.

Apesar dos poucos artigos publicados, já foi constatado que os filmes de silano melhoram a proteção contra a corrosão do aço ao carbono. Conforme Ramos [5] apesar dos resultados do EIE não terem reprodutibilidade ficou evidente que a dupla camada de monossilanos aumentou a proteção à corrosão do substrato. Neste trabalho, também ficou evidente que a dupla camada de monossilanos aumentou a proteção contra a corrosão do aço carbono, confirmando os resultados obtidos por Ramos [5].

Há alguns relatos na literatura [3, 27, 28] de ligas de alumínio e aço galvanizado com camadas de conversão de íons de cério seguida por silanização com um bissilano, que apresentaram um acréscimo nas propriedades anticorrosivas

Outros poucos relatos na literatura apresentam filmes de bissilanos adicionados de inibidores de corrosão, sendo estes sais de terras raras, nos quais houve um acréscimo nas propriedades anticorrosivas do substrato, quando comparado apenas com o filme de bissilano [29].

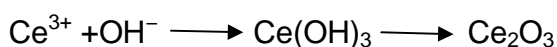
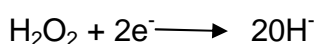
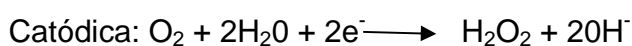
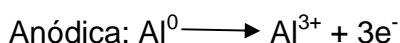
Neste trabalho evidenciou-se que a adição de inibidores de corrosão melhora também a resistência à corrosão do substrato metálico conferida por duplas camadas de monossilanos. No caso foi adicionado cloreto de cério a camada de monossilano formador de rede, VS e após uma segunda camada de monossilano GPTMS aumentando a proteção contra a corrosão do aço carbono quando comparado apenas com a dupla camada de monossilanos.

Adição de cloreto de cério aumentou a resistência anticorrosiva proporcionada pelo filme de silano ao substrato provavelmente porque o sal de cério comportou-se

como o descrito por Suegama [25]. Segundo ele, mecanismo que envolve a formação e liberação dos íons  $\text{Ce}^{3+}$  é apresentado como o que pode explicar a melhor reticulação e a melhora na resistência contra corrosão do filme de silano.

Conforme Heras [37] a performance anticorrosiva do aço galvanizado obtida com acréscimo de íons  $\text{Ce}^{3+}$ , provenientes de  $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3$  é decorrente do efeito inibidor dos íons  $\text{Ce}^{3+}$  e do efeito de auto-reparação, provavelmente associado a precipitação de  $\text{Ce}(\text{OH})_3$ . Supõe-se que algo semelhante ocorreu com os íons  $\text{Ce}^{3+}$  provenientes do  $\text{CeCl}_3$  adicionado a camada do monossilano VS neste trabalho.

Palanivel [2] descreve a reação de formação do  $\text{Ce}(\text{OH})_3$  como sendo:



Para o caso do substrato ser aço supõe-se que mude apenas a reação anódica havendo a oxidação do ferro.

Montemor [29] cita ter obtido resultados que evidenciam uma melhora nas propriedades de barreira e nas propriedades anticorrosivas do aço galvanizado dopado com íons  $\text{Ce}^{3+}$  provenientes do  $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3$ , justificando com as imagens obtidas em um microscópio de força atômica, ele afirmou que filme dopado com íons de cério era mais homogêneo que o filme apenas de silano. Este resultado provavelmente se reproduziu neste trabalho, pois os resultados de EIE evidenciam uma melhora nas propriedades anticorrosivas e mesmo sem o microscópio é possível notar que o filme dopado com cério está mais uniforme que os demais filmes de silano, o que ficou evidente com a comparação das imagens obtidas com o MEV.

Resultados satisfatórios também foram obtidos com a silanização de um aço previamente passivado com solução cromatizante.

O cromatizante (passivante) foi mais eficiente quando adicionado antes da silanização do que quando adicionado ao silano GPTMS, pois ao ser adicionado primeiro ele garante que a superfície do metal seja passivada. Portanto, tendo dois filmes protetores, quando um revestimento falha o outro protege o substrato. Ao ser adicionado à segunda camada de silano não há como garantir que o cromatizante entre em contato com a superfície metálica passivando-a.

A melhora na proteção anticorrosiva promovida pela cromatização seguida de silanização com dupla camada de monossilanos, sendo estes VS e GPTMS, quando comparado só com o aço revestido apenas com dupla camada de silanos ou com o aço somente cromatizado, provavelmente se deu também pelo fato de que tanto a cromatização como a silanização formarem revestimentos porosos, logo o filme de silano após a cromatização fechou os poros da cromatização aumentando o efeito de barreira promovido por este revestimento.

## 6. Conclusões

Com base neste trabalho, constatou-se que a adição de inibidores de corrosão aumenta a proteção à corrosão conferida ao substrato pela dupla camada de monossilano e que a silanização após a cromatização também confere uma melhora na proteção contra a corrosão do substrato.

De todas as combinações de silano testadas a que apresentou maior resistência à corrosão foi a dupla camada de silano, sendo a primeira VS acrescido de cloreto de cério e a segunda GPTMS.

Para o aço carbono o mais indicado entre os silanos, é o acrescido de cloreto de cério, pois além de ser o que proporcionou melhores propriedades anticorrosivas é também mais ambientalmente correto que a cromatização seguida de silanização.

A silanização sobre a cromatização também é um método eficaz para proteção à corrosão, o que pode ser mais interessante se aplicado sobre outro substrato como o aço galvanizado. O silano sobre o cromato poderá garantir a menor lixiviação do cromato para o meio, além de aumentar a resistência contra corrosão do substrato.

Como os silanos formam uma camada muito fina e sensível a água, ficou evidente, através dos ensaios de câmara úmida e névoa salina, a necessidade da utilização de um revestimento posterior a camada de silano, como, por exemplo, uma camada de tinta.

Os inibidores de corrosão como os sais de cério por aumentarem as propriedades anticorrosivas tem grande potencial de serem aplicados às camadas de silano para garantir uma melhora na resistência a corrosão.

## **7. Sugestões para trabalhos futuros**

- Utilização de outro substrato, especialmente o aço galvanizado;
- Revestir o aço com silano após a fosfatização;
- Combinar com um revestimento orgânico posterior;
- Utilizar bissilanos;
- Estudar a influência da temperatura de cura;
- Adicionar diferentes inibidores de corrosão;

## 8. Referências bibliográficas

1. BOSSARDI, K. Nanotecnologia aplicada a tratamentos superficiais para o aço carbono 1020 como alternativa ao fosfato de zinco. Dissertação de Mestrado, Programa de Pós Graduação em Engenharia de Minas, metalúrgica e de Materiais, PPGEM, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, 2007.
2. PALANIVEL, V., HUANG, Y., VAN OOIJ, W. J. Effects of addition of corrosion inhibitors to silane films on the performance of AA2024-T3 in a 0,5M NaCl solution. *Progress in Organic Coatings*, v. 53, p. 153-168, 2005.
3. MONTEMOR, M. F., FERREIRA, M. G. S., Cerium salt activated nanoparticles as fillers for silane films: Evaluation of the corrosion inhibition performance on galvanised steel substrates. *Electrochimica Acta* 52, p. 6976–6987, 2007.
4. ZUCCHI, F., et al. Inhibition of copper corrosion by silane coatings. *Corrosion Science*, v. 43, p. 2853-2865, 2004.
5. RAMOS, J. T. Obtenção e caracterização de revestimentos protetores a base de silanos e sua ação combinada com tintas na proteção ao aço carbono. Dissertação de Mestrado, Programa de Pós Graduação em Engenharia de Minas, metalúrgica e de Materiais, PPGEM, – Universidade Federal do Rio Grande do Sul, 2009.
6. YUAN, W., VAN OOIJ W. Characterization of organofunctional silane films on zinc substrate. *Journal of colloid and interface science*, n. 185, p. 197-209, 1997.



7. GRASSI, V. et al. Influence of silane treatment on the corrosion of a WE43 magnesium alloy. *Surface and coatings technology*, v. 200, p. 4136-4143, 2006.
8. AMICO, S. Notas de aula da disciplina de materiais compósitos oferecidas pelo DEMAT-UFRGS, 2009.
9. DOW CORNING – A Guide to Silane Solutions from Dow Corning. Disponível em: <http://www.dowcorning.com>. Acesso em 07 ago. 2006.
10. FRANQUET, A., TERRY, H., VEREECKEN, J. Composition and thickness of non-functional organosilane films coated on aluminium studied by means of infra-red spectroscopy ellipsometry. *Thin Solid Films*, v. 441, p. 76-84, 2003b.
11. OLIVEIRA, M. F. de. Estudo da influência de organo-silanos na resistência à corrosão de aço-carbono por meio de técnicas eletroquímicas. São Paulo, 2006. Tese de Doutorado - Escola Politécnica da Universidade de São Paulo, 2006.
12. VAN OOIJ, W., et al. Corrosion protection properties of organofunctional silanes – An overview. *Tsinghua Science and Technology*, v. 10, n. 6, p. 639-664, 2005.
13. MENEGUZZI, A. Notas de aula da disciplina de revestimentos protetores oferecidas pelo DEMAT-UFRGS – Disponível em [moodleinstitucional.ufrgs.br/course/view.php?id=8018](http://moodleinstitucional.ufrgs.br/course/view.php?id=8018).
14. PLUEDDEMANN, E. P. *Silane Coupling Agents*. New York: Plenum Press, 1982.
15. VAN OOIJ, W., ZHU, D., PALANIVEL, V., LAMAR, A., STACY, M. Potential of silanes for chromate replacement in metal finishing industries, Submitted to *Silicon Chemistry* 2002.

16. FRANQUET, A., et al. Effect of bath concentration and curing time on the structure of nonfunctional thin organosilane layers on aluminium. *Electrochimica Acta*, v. 48, p. 1245-1255, 2003.
17. CAMPESTRINI, P. VAN WESTING, E., WIT, J. de, Influence of surface preparation on performance of chromate conversion coatings on Alclad 2024 aluminium alloy. Part 1: Nucleation and growth. *Electrochimica Acta*, v.46, p. 2553-2551, 2001.
18. FRANQUET, A., TERRYN, H., VEREECKEN, J. Composition and thickness of non-functional organosilane films coated on aluminium studied by means of infra-red spectroscopy ellipsometry. *Thin Solid Films*, v. 441, p. 76-84, 2003.
19. FRANQUET, A., TERRYN, H., VEREECKEN, J. IRSE study on effect of thermal curing on the chemistry and thickness of organosilane films coated on aluminium. *Applied Surface Science*, v. 211, p. 259-269, 2003.
20. VAN SCHAFTINGHEN, T., et al. Investigation of the barrier properties of silanes on cold rolled steel. *Electrochimica Acta*, v. 49, p. 2997-3004, 2004.
21. ZHU, D., VAN OOIJ, W. J. Corrosion protection of AA2024-T3 by bis-[3-(triethoxysilyl)propyl]tetrasulfide in sodium chloride solution. Part 2: mechanism for corrosion protection. *Corrosion Science*, v. 45, p. 2177-2197, 2003.
22. FLIS, J., KANOZA, M. Electrochemical and surface analytical study of vinyl-triethoxy silane films on iron after exposure to air. *Electrochimica Acta*, v.51, p. 2338-2345, 2006.
23. CABRAL, A. M., et al. A comparative study on the corrosion resistance of AA2024-T3 substrates pre-treated with different silane solutions: Composition of the films formed. *Progress in Organic Coatings*, v. 54, p. 322-331, 2005.

24. CABRAL, A. M., The corrosion resistance of hot dip galvanized steel and AA2024-T3 pre-treated with bis-[triethoxysilylpropyl] tetrasulfide solutions doped with  $Ce(NO_3)_3$ . *Corrosion Science* v. 48, p. 3740–3758, 2006.
25. SUEGAMA, P. H., MELO, H. G. de., BENEDITTI, A. V., AOKI, I. V., Influence of cerium (IV) ions on the mechanism of organosilane polymerization and on the improvement of its barrier properties. *Journal homepage: www.elsevier.com/locate/electacta*, 2009.
26. SUEGAMA, P. H. Influence of silica nanoparticles added to an organosilane film on carbon steel electrochemical and tribological behaviour. *Progress in Organic Coatings*, v. 60, p. 90-98, 2007.
27. PALOMINO, L. M., SUEGAMA, P. H., AOKI, I. V., MONTEMOR, M. F., DE MELO, H. G. Electrochemical study of modified cerium silane by-layer on Al alloy 2024-T3. *Journal homepage: www.elsevier.com/locate/corsci*, 2009.
28. PALOMINO, et al. Comparative Investigation of the Adhesion of Ce Conversion Layers and Silane Layers to a AA 2024-T3 Substrate Through Mechanical and Electrochemical Tests. *Materials research*, v. 10, p. 399-406, 2007.
29. MONTEMOR, M. F., et al. Modification of bis-silane solutions with rare-earth cations for improved corrosion protection of galvanized steel substrates. *Progress in Organic Coatings*, v. 57, p. 67-77, 2006.
30. ZHANG, X., et al. Characterization of chromate conversion coatings on zinc using XPS and SKPFM. *Surface and coatings technology*, v. 197, p. 168-176, 2005.

31. CAMPESTRINI, P., et al. Investigation of the chromate conversion coating on Alclad 2024 aluminium alloy: effect of the pH of the chromate bath. *Electrochimica Acta*, v.47, p. 1097-1113, 2002.
32. GABRIELLI, C. et al. Study of chromate-zinc conversion process through microbalance/electroacoustic impedance coupling measurements. *Electrochemistry communications*, v. 6, p. 492-498, 2004.
33. MEKHALIF, Z., FORGET, L., DELHALLE, J. Investigation of the protective action of chromate coatings on hot-dip galvanized steel: role of wetting agents. *Corrosion Science*, v. 47, p. 547-566, 2005.
34. ASTM Handbook, Volume 1 (2005).
35. DOW CORNING – Product Information – Organofunctional Silanes – Z-6518 Silane. Disponível em: <http://www.dowcorning.com>. Acesso em 07 ago. 2006.
36. DOW CORNING – Product Information – Organofunctional Silanes – Z-6040 Silane. Disponível em: <http://www.dowcorning.com>. Acesso em 07 ago. 2006.
37. HERAS, M.G., et al. Preparation and electrochemical study of cerium-silica sol-gel thin films. *Journal of Alloys and Compounds*, v. 380, p. 219-224, 2004.

