

MINISTÉRIO DA EDUCAÇÃO

UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO SUL

Escola de Engenharia

Programa de Pós-Graduação de Engenharia de Minas, Metalurgia e de  
Materiais PPGE3M

**FILMES HÍBRIDOS OBTIDOS A PARTIR DE PRECURSORES ALCOÓXIDOS  
PARA PROTEÇÃO CONTRA CORROSÃO EM AÇO ESTRUTURAL**

Tamara Francisca Baggio

Dissertação para a obtenção do título de Mestre em Engenharia

Porto Alegre – RS

2011

MINISTÉRIO DA EDUCAÇÃO

UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO SUL

Escola de Engenharia

Programa de Pós-Graduação de Engenharia de Minas, Metalurgia e de  
Materiais PPGE3M

**FILMES HÍBRIDOS OBTIDOS A PARTIR DE PRECURSORES ALCOÓXIDOS  
PARA PROTEÇÃO CONTRA CORROSÃO EM AÇO ESTRUTURAL**

Tamara Francisca Baggio

Engenheira Civil

Trabalho desenvolvido no Laboratório de Pesquisa em Corrosão – LAPEC, da Escola de Engenharia da UFRGS, dentro do Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Minas, Metalurgia e de Materiais – PPGE3M, como parte dos requisitos para a obtenção do título de Mestre em Engenharia.

Área de Concentração: Ciência e Tecnologia de Materiais

Porto Alegre – RS

2011

Esta dissertação foi julgada adequada para a obtenção do título de mestre em engenharia, área de concentração ciência e tecnologia de materiais e aprovada em sua forma final, pela orientadora e pela banca examinadora do curso de pós-graduação.

Orientadora: Profa. Dra. Célia de Fraga Malfatti

Co-Orientadora: Prof. Dr. Luis Carlos Pinto da Silva Filho

Banca examinadora:

Profa. Dra. Claudia Trindade Oliveira

Profa. Dra. Ester Schmidt Rieder

Prof. Dr. Hugo Marcelo Veit

Prof. Dr. Telmo Roberto Strohaecker

Coordenador do PPGE3M

*“somos considerados loucos em um mundo  
onde os certos constroem bombas atômicas”*

Albert Einstein

Dedico essa dissertação  
aos meus pais Nolvi e Bernardete

## **AGRADECIMENTOS**

Muitas pessoas colaboraram para finalização desse trabalho, quero deixar meu agradecimento aqui a todas essas pessoas.

Gostaria de agradecer inicialmente a minha família, pelo apoio e carinho que dedicaram a mim durante toda a vida e em especial nesse momento. A vocês meu muito obrigada.

Ao meu namorado que esteve do meu lado nesse período, me ajudando em todos os momentos.

A minha orientadora Profa. Dra. Célia de Fraga Malfatti que acreditou na e incentivou a realização desse trabalho, me ajudando em todos os momentos.

Ao meu co-orientador Prof. Dr Luiz Carlos Pinto da Silva Filho, que desde o início do me incentivou em todo o período do meu mestrado, acreditando em mim.

Aos amigos que estiveram do meu lado em todos os momentos, em especial ao Douglas pelo cafés e discussões sobre o trabalho e a Amanda pelas incansáveis aulas de inglês.

Aos colegas de laboratório, companheirismo nas conversas sempre dispostos a ajudar e discutir para enriquecer esse trabalho.

À CAPES e ao CNPq pelo apoio financeiro.

A Universidade Federal do Rio Grande do Sul (UFRGS), ao Laboratório de Pesquisa em Corrosão (LAPEC) e ao Programa de Pós-Graduação e Engenharia de Minas, Metalurgia e Materiais (PPGEM).

## SUMÁRIO

1. INTRODUÇÃO .....	1
2. OBJETIVOS .....	3
2.1. Objetivo Geral .....	3
2.2. Objetivos Específicos.....	3
3. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA .....	4
3.1. Aços Estruturais.....	4
3.2. Corrosão do Aço em Concreto.....	5
3.3. Proteção contra corrosão do aço em concreto armado .....	8
3.4. Revestimentos híbridos .....	10
Tetraetoxisilano (TEOS).....	16
3-(trimetoxisililpropil)metacrilato (TMSPMA).....	17
3.4.1. Processo sol-gel .....	18
3.4.2. Processo Dip-coating.....	19
3.4.3. Reação de hidrólise.....	20
3.4.4. Mecanismo de Proteção.....	21
3.4.5. Cério como Inibidor de Corrosão .....	22
4. METODOLOGIA .....	24
4.1. Corpos de Prova.....	24
4.2. Elaboração da Solução.....	27
4.3. Aplicação do Silano.....	28
4.4. Cura do Filme de Silano .....	28
4.5. Caracterização dos Filmes.....	28
4.5.1. Microscopia Eletrônica de Varredura .....	28
4.5.2. Ensaio Eletroquímico .....	29
4.5.3. Aderência.....	29
5. RESULTADOS E DISCUSSÕES DOS RESULTADOS.....	31
5.1. Efeito do Pré-Tratamento e da Temperatura de Cura: Substrato de Aço AISI 1020. 31	
5.1.1. Revestimento híbrido obtido sobre substrato sem pré-tratamento.....	31
Morfologia dos filmes e aderência ao substrato .....	31
Comportamento eletroquímico .....	34

5.1.2. Revestimento híbrido obtido sobre substrato pré-tratado com hidróxido de sódio	36
Morfologia dos filmes e aderência ao substrato .....	36
Comportamento Eletroquímico.....	41
5.1.3. Revestimento híbrido obtido sobre substrato com camada de conversão de cério	43
Morfologia dos filmes e aderência ao substrato .....	43
Comportamento eletroquímico .....	46
5.1.4. Conclusões Parciais.....	48
5.2. Efeito do Pré-Tratamento e da Temperatura de Cura: Substrato Aço Estrutural CA50. ....	49
5.2.1. Revestimento híbrido obtido sobre substrato sem tratamento.....	49
Caracterização morfológica .....	49
Comportamento eletroquímico .....	51
5.2.2. Revestimento híbrido obtido sobre substrato com hidróxido de sódio ....	53
Caracterização Morfológica .....	53
Comportamento eletroquímico .....	55
5.2.3. Revestimento híbrido obtido sobre substrato com camada de conversão de cério	57
Caracterização morfológica .....	57
Comportamento eletroquímico .....	58
5.2.4. Conclusões Parciais.....	60
5.3. Efeito do Tempo de Permanência .....	61
5.3.1. Aço AISI 1020 .....	61
5.3.2. Aço Estrutural.....	64
5.3.3. Conclusões Parciais.....	67
6. CONCLUSÕES.....	68
7. SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS .....	69
8. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....	70

## ÍNDICE DE FIGURAS

Figura 1: Diagrama de pourbaix com faixas de corrosão/passivação/imunidade .....	6
Figura 2: Esquema de início de corrosão em vergalhão dentro do concreto (a) concreto sem deteriorização, (b) deteriorização superficial, (c) deteriorização expansiva, (d) barra de armadura sem corrosão, (e) barra de armadura com início de processo corrosivo devido a penetração do meio corrosivo pelas trincas e (f) continuidade do processo corrosivo na armadura, com grande formação de óxido de ferro e consequente aumento de pressão acarretando a desagregação do concreto. ....	7
Figura 3: Gráfico da perda de espessura de aço em diferentes ambientes. ....	8
Figura 4: Estrutura do (a) monossilano e (b) bissilano. ....	16
Figura 5: Estrutura química do precursor silano TEOS Erro! Indicador não definido. ..	17
Figura 6: Estrutura química do reticulador TMSOMA. ....	18
Figura 7: Esquema da aplicação do filme híbrido por dip-coating.....	19
Figura 8: Esquema da deposição do silano na superfície de um metal. (a) Interação por ligações de hidrogênio e (b) formação das ligações siloxanos e metalo-siloxano..	21
Figura 9: Imagens obtidas no MEV para as amostras de aço 1020 sem pré-tratamento com a aplicação de filme híbrido curada (a) ao ar, (b) à 60°C e (c) à 120°C. ....	32
Figura 10: Mapeamento MEV/EDS da amostra sem pré-tratamento com aplicação de filme híbrido curado a 60 °C. (após ensaio de aderência).....	33
Figura 11: Imagens obtidas ao MEV (elétrons retroespalhados) para as amostras de aço 1020 sem pré-tratamento com revestimento de filme híbrido, curado (a) ao ar, (b) a 60 °C e (c) a 120 °C após teste de aderência. ....	34
Figura 12: Potencial de circuito aberto da amostras de aço 1020 sem pré-tratamento e com aplicação de filme híbrido.....	35
Figura 13: Curvas de polarização para as amostras de aço 1020 sem pré-tratamento e aplicação de filme híbrido. ....	36
Figura 14: Imagens obtidas no MEV para as amostras pré-tratadas com hidróxido de sódio com a aplicação de filme híbrido curada (a) ao ar, (b) à 60°C e (c) à 120°C.....	37
Figura 15: Mapeamento MEV/EDS da amostra de aço AISI 1020 pré-tratada com hidróxido de sódio e com aplicação de filme híbrido curado a 60°C.....	38
Figura 16: Imagens obtidas no MEV (imagem obtidas por elétrons retroespalhados) para as amostras em aço 1020 com pré-tratamento de hidróxido de sódio e aplicação de filme híbrido, curado (a) ao ar, (b) à 60°C e (c) à 120°C após teste de aderência. .	39
Figura 17: Amostra de aço 1020 com pré-tratamento de hidróxido de sódio e aplicação de filme híbrido curada ao ar. (a) imagem obtida ao MEV por elétrons retroespalhados, (b) análise por EDS no ponto 1 e (c) análise por EDS no ponto 2.....	41
Figura 18: Potencial de Circuito aberto das amostras de aço 1020 pré-tratadas com hidróxido de sódio com aplicação de filme híbrido. ....	42
Figura 19: Curvas de polarização para as amostras de aço 1020 pré-tratadas com hidróxido de sódio e aplicação de filme híbrido.....	43
Figura 20: Imagens de MEV de aço 1020 pré-tratado com Cério com aplicação de filme híbrido curado (a) ao ar (b) à 60°C e (c) à 120°C.....	44
Figura 21: Mapeamento MEV/EDS da amostra pré-tratada com Cério e com aplicação de filme híbrido curado a 60°C.....	45

Figura 22: Imagens de MEV (elétrons retroespalhados) das amostras em aço 1020 com camada de conversão de cério e aplicação de filme híbrido, curado (a) ao ar, (b) a 60 °C e (c) a 120 °C após teste de aderência.....	46
Figura 23: Potencial de circuito aberto das amostras de aço 1020 com camada de conversão de cério e com aplicação de filme híbrido.....	47
Figura 24: Curvas de polarização para as amostras de aço 1020 com camada de conversão de cério e aplicação de filme híbrido. ....	48
Figura 25: Imagens obtidas no MEV para as amostras de aço estrutural sem pré-tratamento e aplicação de filme híbrido curado (a) ao ar, (b) à 60°C, (c) à 120°C e (d) sem revestimento .....	50
Figura 26: Amostra de aço estrutural sem pré-tratamento e aplicação de filme híbrido curada a 60 °C. (a) imagem obtida no MEV e (b) análise por EDS no ponto 1. ....	51
Figura 27: Potencial de circuito aberto das amostras de aço estrutural sem pré-tratamento e com aplicação de filme híbrido. ....	52
Figura 28: Curvas de polarização das amostras de aço estrutural sem pré-tratamento e aplicação de filme híbrido. ....	53
Figura 29: Imagens obtidas no MEV das amostras de aço estrutural com pré-tratamento de hidróxido de sódio e aplicação de filme híbrido curada (a) ao ar, (b) à 60°C e (c) à 120°C. ....	54
Figura 30: Amostra de aço estrutural com pré-tratamento de hidróxido de sódio e aplicação de filme híbrido curado a 60 °C. (a) imagem obtida no MEV e (b) análise por EDS no ponto 1. ....	55
Figura 31: Potencial de circuito aberto das amostras de aço CA 50 pré-tratadas com hidróxido de sódio e com aplicação de filme híbrido. ....	56
Figura 32: Curvas de polarização para as amostras de aço estrutural pré-tratadas com hidróxido de sódio e aplicação de filme híbrido.....	57
Figura 33: Imagens obtidas no MEV das amostras de aço estrutural com camada de conversão de cério e aplicação de filme híbrido curado (a) ao ar, (b) à 60°C e (c) à 120°C.....	58
Figura 34: Potencial de circuito aberto das amostras de aço estrutural com camada de conversão de cério e aplicação de filme híbrido. ....	59
Figura 35: Curvas de polarização para as amostras de aço estrutural com camada de conversão de cério e aplicação de filme híbrido. ....	60
Figura 36: Monitoramento do potencial de circuito aberto com o tempo para filmes híbridos obtidos sobre aço AISI 1020 pré-tratadas com hidróxido de sódio e curado a 60°C, com diferentes tempos de permanência no sol.....	62
Figura 37: Curvas de polarização para os filmes híbridos obtidos sobre aço AISI 1020 com diferentes tempos de permanência no sol.....	63
Figura 38: Imagens obtidas no MEV para as amostras de aço AISI 1020 pré-tratadas com hidróxido de sódio curadas a 60 °C com (a) 2 minutos de imersão, (b) 10 minutos de imersão e (c) 20 minutos de imersão. ....	64
Figura 39: Imagens de MEV das amostras de aço estrutural .....	65
Figura 40: Monitoramento do potencial de circuito aberto com o tempo para os filmes híbridos obtidos sobre aço estrutural com diferentes tempos de permanência no sol .	66
Figura 41: Curvas de polarização para os filmes híbridos obtidos sobre aço estrutural com diferentes tempos de permanência do aço estrutural no sol .....	67

## ÍNDICE DE TABELAS

Tabela 1: Estrutura química de diferentes silanos. ....	12
Tabela 2: Características químicas do precursor silano tetraetoxisilano. ....	17
Tabela 3: Características químicas do alcoóxido reticulador 3-(trimetoxisililpropil)metacrilato. ....	18
Tabela 4: Solução de conversão de Cério .....	25
Tabela 5: Amostras utilizadas no estudo do efeito de pré-tratamento e da temperatura de cura com tempo de imersão de 2 minutos:.....	26
Tabela 6: Amostras utilizadas no estudo do efeito do tempo de imersão.....	27
Tabela 7: Proporção água/álcool/precursores alcoóxidos .....	28
Tabela 8: Imagens para comparação dos resultados de aderência (extraída da norma ASTM D 3359) .....	30

## **LISTA DE SIMBOLOS E ABREVIATURAS**

AFM – Microscopia de força atômica

ATSB – Alumínio tri-sec-butóxido

BTESPT - bis-[triethoxysilylpropyl]tetrasulfide

BTSE - 1,2-bis(triethoxysilyl)ethane

BTSPA – bis-[trimethoxysilylpropyl]amine

C – Carbono

Cl – cloro

EDS – Espectroscopia de Energia Dispersa

M – metal

MEV – Microscopia Eletrônica de Varredura

Na – Sódio

O – Oxigênio

OCP – potencial de circuito aberto (open circuit potencial)

Si – Silício

TEOS - Tetraetoxissilano

TMSPMA - 3-(trimetoxissililpropil)metacrilato

VS – Viniltrimetoxissilano

$\gamma$ -MPS -  $\gamma$ -mercaptopropyltrimethoxysilane

$\gamma$ -APS - Gamma Amino Propyl Silane

$\gamma$ -UPS - Gamma Ureidopropiltrimetoxissilano

## RESUMO

A necessidade de construções com maior tempo de vida útil, as preocupações com segurança e com o meio ambiente, levam cada vez mais ao desenvolvimento de materiais que associem meio ambiente, custo, praticidade e durabilidade. A corrosão de armadura é uma das causas mais significativas de deterioração das estruturas de concreto armado. Diferentes processos vêm sendo propostos com o objetivo de evitar esse tipo de corrosão, como por exemplo: proteção catódica, revestimentos da armadura com zinco, revestimento da armadura com resina epóxi. Revestimentos com resina epóxi apresentam-se como uma excelente alternativa promovendo a formação de uma barreira entre o metal e o meio. Contudo, esse tipo de revestimento tem comprometido a ancoragem armadura/concreto e não deve conter descontinuidades, pois isso pode favorecer corrosão localizada da armadura. Nesse contexto, o presente trabalho tem por objetivo elaborar e caracterizar filmes híbridos aplicados sobre aço AISI 1020 e aço estrutural CA50. Os filmes híbridos vêm sendo largamente estudados para proteção contra corrosão nos mais diferentes metais. Além disso, esses filmes apresentam baixa espessura, o que diminuiria o comprimento de ancoragem armadura/concreto. A adição de elementos de terras raras como inibidores de corrosão promove o efeito autocicatrizante ao filme, no caso de ruptura, evitando dessa forma a corrosão localizada. Neste trabalho, os filmes foram obtidos pelo processo de dip-coating a partir dos precursores alcoóxidos Tetraetoxisilano (TEOS) e 3-(trimetoxisililpropil) metacrilato (TMSPMA) com adição de cério como inibidor de corrosão. Para a obtenção do filme foram variados os seguintes parâmetros: processo de pré-tratamento, temperatura de cura e tempo de permanência no sol. Os filmes foram caracterizados quanto à morfologia por microscopia eletrônica de varredura; quanto ao comportamento eletroquímico (monitoramento do potencial de circuito aberto e polarização potenciodinâmica). Além disso, os filmes foram caracterizados quanto à aderência. Os resultados obtidos mostram a influência dos parâmetros operacionais sobre a qualidade e desempenho do filme. Filmes obtidos com pré-tratamento com NaOH e curados a 60 °C apresentaram o melhor desempenho quanto à resistência à corrosão. Verificou-se também que a

formação dos filmes híbridos sobre o aço AISI 1020, foi mais favorecida comparativamente ao substrato de aço estrutural CA50.

## ABSTRACT

The need for buildings with a longer life, cautions on safety and the environment, lead increasingly to the development of materials involving the environment, cost, practicality and durability. Corrosion of the armour is one of the most significant causes of deterioration of reinforced concrete structures. Different processes have been proposed with the objective to avoid this type of corrosion, for example, cathodic protection, coatings of zinc armature and coating of the armature with epoxy resin. Epoxy coatings are presented as an excellent alternative promoting the formation of a barrier between the metal and the environment. However, this type of coating has committed the anchor armour/concrete and does not allow discontinuities in the coating because it can produce corrosion in the armour. In this context, this work addresses the development and characterization of hybrid films applied on AISI 1020 steel and structural steel CA50. The hybrid films have been studied for corrosion protection in many different metals. Moreover, these films have low thickness, not interfering in the effect of the anchor armour/concrete. The addition of elements of rare earths as corrosion inhibitors promotes self-healing effect of the coating, in case of the rupture of the film, avoiding localized corrosion. In this work, the films were obtained by the process of the dip-coating from alkoxide precursors Tetraetoxisilano (TEOS) and 3-(trimetoxisililpropil) metacrylate (TMSPMA) with the addition of cerium as an inhibitor of corrosion. To obtain the film the following parameters were varied: the process of pre-treatment, the temperature of cure and time of residence in the sun. The films were characterized using the morphology from the scanning in the electron microscopy; analyzing the electrochemical behavior (monitoring the potential in open circuit and dynamic potential polarization). Moreover, the films were characterized for adhesion. The results show the influence of operating parameters on the quality and performance of the film. Films obtained with pre-treatment with NaOH and cured at 60 ° C showed the best performance in terms of resistance of corrosion. It was also found that the formation of the hybrid films on AISI 1020 steel was more favored when compared with the substrate of structural steel CA50.

## 1. INTRODUÇÃO

As características dos filmes de óxidos naturais que se formam quando a superfície do aço está exposta ao meio ambiente são responsáveis pela baixa resistência à corrosão do metal. Para evitar esses problemas, o substrato geralmente recebe tratamentos superficiais.

A necessidade de construções com maior tempo de vida útil, as preocupações com segurança e com o meio ambiente, levam cada vez mais ao desenvolvimento de materiais que associem meio ambiente, custo, praticidade e durabilidade. A corrosão de armadura é uma das causas mais importantes de degradação das estruturas de concreto armado.

Tradicionalmente, na construção civil, concretos mais resistentes e menos porosos são utilizados para isolar a armadura do ambiente. Entretanto, não se consegue com isso uma total imunidade da armadura. Com o tempo, essa ausência de imunidade, associada à deterioração do concreto, expõe a armadura ao ambiente, dando início ao processo de corrosão.

Diferentes processos vêm sendo propostos com o objetivo de evitar esse tipo de corrosão, como por exemplo: proteção catódica, revestimentos da armadura com zinco, revestimento da armadura com resina epóxi. Revestimentos com resina epóxi apresentam-se como uma excelente alternativa promovendo a formação de uma barreira entre o metal e o meio. Contudo, esse tipo de revestimento tem comprometido a ancoragem armadura/concreto e não deve conter descontinuidades, pois isso favoreceria a corrosão localizada da armadura.

Nesse contexto, pesquisas relacionadas com a obtenção de filmes silanos e filmes híbridos vêm sendo desenvolvidas. As tecnologias de engenharia de superfície têm um papel importante no desenvolvimento de produtos sustentáveis. Para melhorar o desempenho de estruturas e componentes, novos revestimentos têm sido propostos constantemente. <sup>(1)</sup> Estudos recentes mostraram excelentes resultados quanto à proteção contra corrosão para metais como zinco, alumínio, aço galvanizado e magnésio, revestidos com filmes silanos ou filmes híbridos. <sup>(2), (3), (4), (5)</sup>

Estudos relacionados com a elaboração de filmes silanos e híbridos usando sais de terras raras também têm recebido grande atenção, já que esse filme protege apenas pelo efeito barreira. A adição de terras raras como inibidores de corrosão promove o efeito auto-cicatrizante ao filme. A atuação de elementos de terras raras consiste em oxidar íons que penetram na camada de filme, ou atingem o substrato em região de descontinuidade do filme, formando um óxido protetor e evitando, dessa forma, a corrosão.

Filmes híbridos já são utilizados na indústria para promover uma proteção contra corrosão e no acoplamento orgânico-inorgânico, em sistemas que recebem pintura como acabamento final, substituindo tratamentos como cromatização e fosfatização.

O presente trabalho tem como objetivo a elaboração e caracterização de filmes híbridos, sobre aço estrutural CA50, visando à proteção contra corrosão. Para isso, na primeira parte do estudo foi utilizado aço AISI 1020 para simplificar o sistema de estudo. Os filmes híbridos foram obtidos pelo processo de dip-coating a partir de um sol constituído pelos precursores alcoóxidos TMSPMA e TEOS, com adição de nitrato de cério.

## **2. OBJETIVOS**

### **2.1. Objetivo Geral**

O presente trabalho tem como objetivo a obtenção de um filme híbrido a partir dos precursores alcoóxidos TMSPMA e TEOS, com adição de nitrato de cério sobre aço AISI 1020 e aço estrutural CA50 e caracterização desse filme quanto à morfologia e comportamento eletroquímico.

### **2.2. Objetivos Específicos**

Os objetivos específicos são:

- Avaliar o efeito do processo de pré-tratamento dos substratos sobre a formação e desempenho do filme;
- Avaliar o efeito da temperatura de cura para o filme híbrido;
- Avaliar o efeito do tempo de imersão do substrato no sol;

### 3. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

#### 3.1. Aços Estruturais

Aço carbono são ligas metálicas constituídas de ferro e 0,05 a 2% em massa de carbono, além de outros componentes, como o fósforo, o cobre, enxofre, manganês, silício e alumínio, em menor quantidade: <sup>(6, 7)</sup>

- ✓ Carbono: principal responsável pelo aumento da resistência mecânica e pela diminuição da ductilidade, resistência ao choque e soldabilidade.
- ✓ Magnésio: atua como o carbono, mas em menor escala.
- ✓ Fósforo: aumenta a resistência mecânica, mas prejudica a ductilidade do aço.
- ✓ Silício: aumenta a resistência mecânica e a resistência a corrosão.
- ✓ Cobre: seu principal efeito é melhorar a resistência a corrosão atmosférica do aço.
- ✓ Cromo: em teores baixos aumenta a resistência mecânica, o limite elástico, a tenacidade e a resistência ao choque do aço.
- ✓ Níquel: melhora as propriedades mecânicas, resistência à corrosão.

O aço de baixo carbono e com baixos teores de elementos de liga é largamente utilizado na indústria da construção civil, pela sua alta resistência mecânica. Devido ao baixo teor de elementos de liga, o aço se torna altamente reativo, ou seja, é facilmente corroído quando exposto ao ambiente, o que pode causar danos irreversíveis às estruturas. A corrosão é um processo natural, necessitando apenas de oxigênio e umidade para ser desencadeada.

Diferentes conceitos têm sido associados ao processo de corrosão. Mas pode-se dizer que corrosão é a transformação de um material pela sua interação química ou eletroquímica com o meio em que se encontra. Esse processo ocorre a partir de uma reação global de oxirredução, ou seja, enquanto uma espécie sofre oxidação no sistema, outra espécie sofre redução <sup>(8)</sup>.

A resistência a corrosão do aço é alcançada, por exemplo, com a adição de pequenos teores de cobre, elemento que, adicionado em teores muito baixo, da ordem 0,25%, melhora essa propriedade aproximadamente duas vezes em relação ao aço sem cobre. <sup>(8)</sup>

As Normas Técnicas Brasileiras classificam os vergalhões para concreto armado de acordo com a sua resistência em: aço CA 25, aço CA 50 e aço CA 60. Os números 25, 50 e 60 referem-se à resistência do aço: quanto maior o número, mais resistente será o vergalhão. <sup>(9)</sup>

O aço estrutural da categoria CA-50 é produzido de acordo com as especificações da norma NBR 7480/07, e é fornecido com superfície nervurada para promover maior aderência da estrutura ao concreto. O aço CA 50 apresenta resistência característica de escoamento de 500 MPa. <sup>(10)</sup>

O aço estrutural, usado em estruturas de concreto, é composto de: ferro, carbono, manganês, silício, alumínio, enxofre, fósforo e cromo. <sup>(11)</sup>

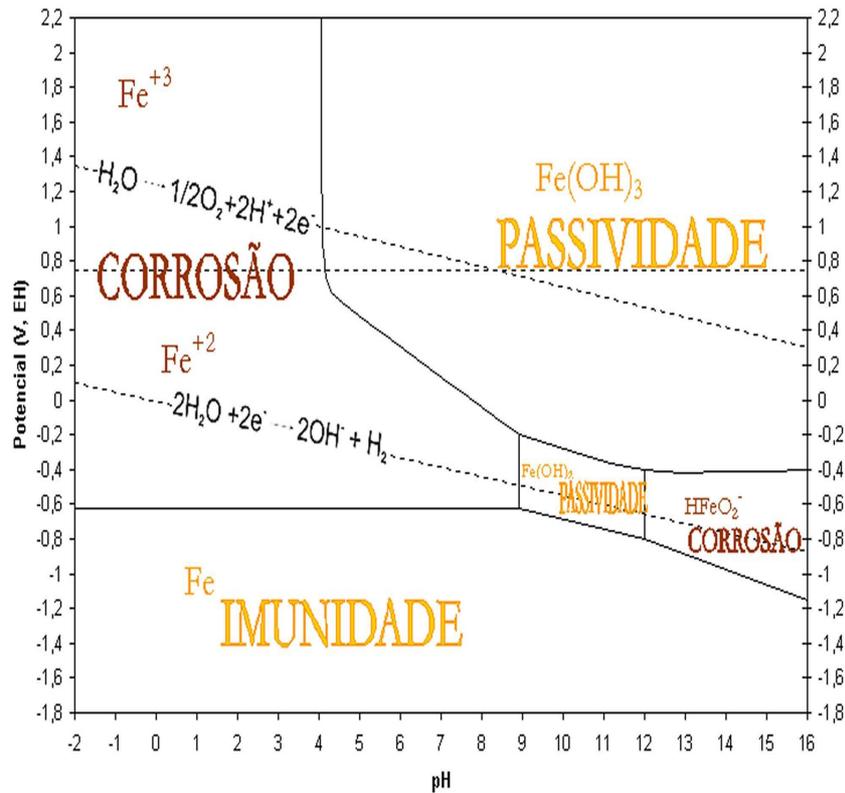
### **3.2. Corrosão do Aço em Concreto**

A corrosão e a deterioração do aço observadas em concreto podem ser associadas a fatores mecânicos, físicos, biológicos ou químicos, entre os quais são citados como exemplo: <sup>(12)</sup>

- ✓ Mecânico: vibrações e erosão;
- ✓ Físico: variações de temperatura;
- ✓ Biológico: bactérias;
- ✓ Químico: produtos químicos como ácidos e sais. <sup>(12)</sup>

O comportamento corrosivo do aço pode ser entendido pela análise do diagrama de Pourbaix, mostrado na Figura 1:

O ferro corrói com a evolução do hidrogênio a menos que as condições sejam tais que ele esteja coberto com um óxido protetor conferindo um estado de passivação. Geralmente isto somente é possível na presença de solução com concentração relativamente baixa de cloreto. Essa passivação ocorre na faixa de pH entre 9 e 12. <sup>(13)</sup>



**Figura 1: Diagrama de pourbaix com faixas de corrosão/passivação/imunidade <sup>(13)</sup>**

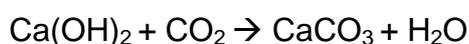
Em valores de pH entre 6 e 7 esses íons podem mudar para óxido de Fe, ou magnetita Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> ou para hidróxido de ferro Fe(OH)<sub>2</sub>. Porque a área de estabilização do hidróxido de ferro Fe(OH)<sub>2</sub> está completamente coberta pela região de estabilização da magnetita, Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>, o Fe(OH)<sub>2</sub> estará termodinamicamente instável com respeito ao Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> e tenderá a transformar-se nessa substância. Na presença de oxigênio, íons ferrosos e magnetita podem ser oxidados a óxido férrico. <sup>(13)</sup>

Em estruturas de concreto armado, normalmente, a armadura de aço é coberta por uma camada de concreto, o que em função do pH, na ordem de 13, promove a formação de uma película passivadora. Entretanto, o pH do concreto é facilmente alterado por processos como carbonatação, lixiviação entre outros, o que deixa novamente o aço sem proteção, já que o concreto é um material poroso.

A consequência da carbonatação é a redução da alcalinidade do concreto, devido à lixiviação dos compostos cimentícios, que reagem com os componentes ácidos da atmosfera, principalmente o dióxido de carbono (CO<sub>2</sub>), resultando na formação de carbonatos e H<sub>2</sub>O.

Pelo fato do concreto ser um material poroso, o CO<sub>2</sub> presente no ar penetra, com certa facilidade, através dos poros do concreto até o seu interior. Com isso acontece a reação do CO<sub>2</sub> com o hidróxido de cálcio, provocando a carbonatação.

O dióxido de carbono, CO<sub>2</sub> existente no ar ou em água agressivas, pode se combinar com o Ca(OH)<sub>2</sub>, formando o carbonato de cálcio, CaCO<sub>3</sub> insolúvel:

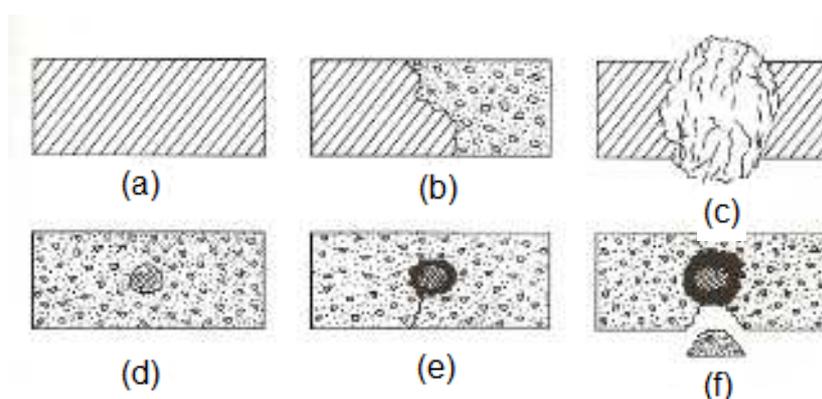


Diminuindo assim o valor de pH para 8,5 – 9, e possibilitando a despassivação do aço. Se houver excesso de CO<sub>2</sub>, como no caso da água agressiva, pode-se ter a reação, com a formação de bicarbonato de cálcio que é solúvel:



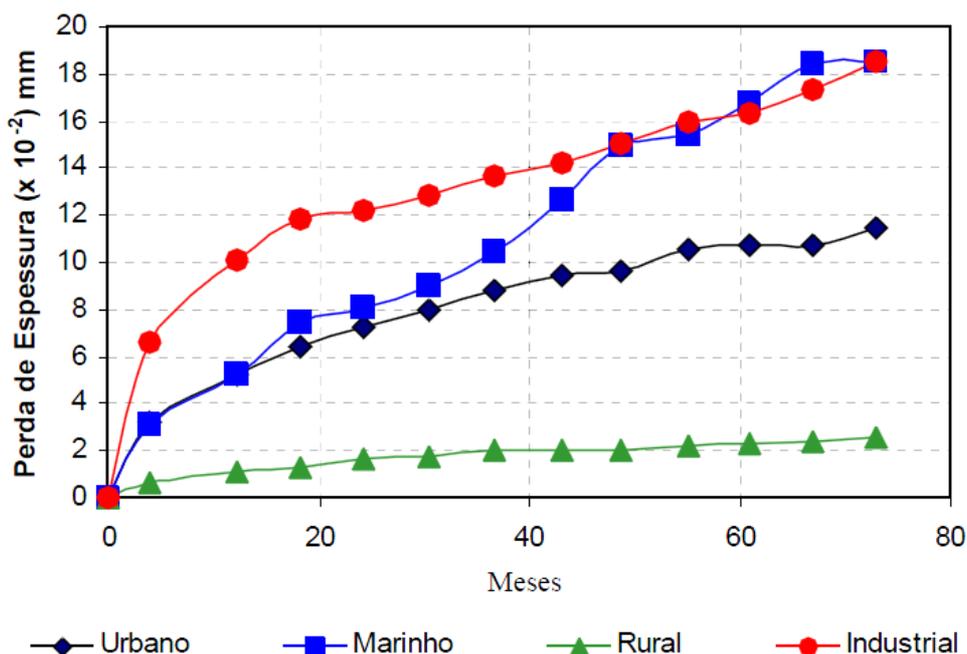
O que explica a maior deteriorização do concreto, pois a solubilidade do bicarbonato de cálcio é bem maior do que a do carbonato de cálcio. <sup>(12)</sup>

Na Figura 2 pode-se observar a representação esquemática do processo de corrosão da armadura do concreto:



**Figura 2: Esquema de início de corrosão em vergalhão dentro do concreto (a) concreto sem deteriorização, (b) deteriorização superficial, (c) deteriorização expansiva, (d) barra de armadura sem corrosão, (e) barra de armadura com início de processo corrosivo devido a penetração do meio corrosivo pelas trincas e (f) continuidade do processo corrosivo na armadura, com grande formação de óxido de ferro e consequente aumento de pressão acarretando a desagregação do concreto.** <sup>(12)</sup>

Quando exposto ao ambiente, devido ao processo de corrosão, o aço diminui sua espessura. Essa redução pode variar conforme o ambiente em que está exposto. A partir da Figura 3 é possível observar que a perda de massa é muito significativa, com isso, o aço perde resistência mecânica, o que pode levar à ruptura da estrutura.



**Figura 3: Gráfico da perda de espessura de aço em diferentes ambientes.**

(14)

### 3.3. Proteção contra corrosão do aço em concreto armado

Os mecanismos de proteção contra corrosão do aço em concreto armado são: proteção anódica, proteção catódica e proteção por barreira.

Proteção anódica: consiste em levar o potencial para valores maiores que o potencial de corrosão, estimulando a oxidação do metal para o estado de oxidação superior, que da origem a íons hidrofílicos, capazes de hidrolisarem e passivarem o metal formando um filme protetor a base de óxidos e hidróxidos do próprio metal, isolando-o do meio ambiente. <sup>(14)</sup>

Proteção catódica: consiste em levar o potencial para valores menores que o potencial de corrosão, levando até uma zona de imunidade do metal. Outra maneira é recobrir o metal com um metal menos nobre, ou seja, mais

ativo, fazendo com que o metal menos nobre se oxide liberando elétrons que vão proteger o aço. <sup>(14)</sup>

Proteção por barreira: consiste na aplicação de um filme normalmente orgânico, que quando aderido ao metal isola o mesmo do ambiente. Esse tipo de proteção é conferido por tintas, óleos e silanos. <sup>(15)</sup>

Atualmente, são utilizados três tipos de proteção contra corrosão em armaduras de concreto: proteção eletroquímica, armaduras autoprotégidas e armaduras resistentes à corrosão. <sup>(15)</sup>

- Armaduras protegidas eletroquimicamente: consiste basicamente na separação física entre anodo e catodo.
  - ✓ Proteção catódica é o método eletroquímico que adota como princípio básico a redução dos potenciais das armaduras, tornando-as preponderantemente catódicas, inibindo a corrosão das mesmas, reduzindo as taxas de corrosão até valores desprezíveis. Isso pode ser feito por forma de corrente impressa ou por instalação de anodos de sacrifício, geralmente zinco em pequenas pastilhas.
- Armaduras autoprotégidas: consiste em armaduras galvanizadas e/ou com algum sistema de pintura anticorrosiva.
  - ✓ Armaduras galvanizadas: recebem um revestimento de zinco na espessura média de 70 µm aplicado por imersão a quente.
  - ✓ Armaduras revestidas com epóxi: consiste na aplicação de uma tinta de base epóxi sobre a armadura. Essa técnica é muito utilizada, entretanto é altamente criticada e discutida, pois discontinuidades nesse revestimento poderiam provocar corrosão localizada.
- Armaduras resistentes a corrosão: armaduras de aço inox e armaduras plásticas reforçadas com fibra.
  - ✓ Armaduras plásticas reforçadas com fibras: são materiais de última geração, aplicam materiais compósitos (fibra + resina) formando uma armadura de altíssima resistência, sem o uso de metais.

- ✓ Armaduras de aço inox: são aços que contêm no mínimo 10,5% de cromo, e no máximo 1,2% de carbono. O cromo forma uma camada passivadora, o que protege o aço da corrosão. <sup>(15)</sup>

Estudos têm sido realizados utilizando vários tipos de cimento, para confecção de cilindros de concreto com alcalinidades diferentes em diferentes aços galvanizados obtidos por banhos de galvanização a quente. Os resultados mostraram que os aços galvanizados obtidos a partir de banho de Zn-Ni-Sn-Bi têm as maiores taxas de corrosão, quando a agressividade da matriz de concreto é determinada principalmente pela sua alcalinidade. Pelo contrário, quando o processo de corrosão é determinado principalmente pela penetração de cloretos, o revestimento Zn-Ni-Sn-Bi foi atacado apenas quando a concentração de cloreto na profundidade da camada de concreto atingiu o limite de 4,02% (em peso de cimento), que é maior do que as necessárias para o ataque dos outros revestimentos estudados (1,36% para Zn-Ni-Bi, 1,73% de Zn-Pb). <sup>(16)</sup>

Outro estudo mostrou que vergalhões de aço galvanizado embutido em concreto e armazenados em diferentes ambientes mostraram claramente que não é a água, mas sim o oxigênio que é o agente oxidante fundamental para uma rápida e eficaz passivação do zinco no concreto, por meio da formação de uma compacta camada passiva de hidroxizincato de cálcio. <sup>(17)</sup>

Além disso, revestimentos de fosfato de zinco têm sido propostos para proteção de vergalhões contra o ataque de íons cloretos em meio alcalino <sup>(18)</sup>, <sup>(19)</sup>

### **3.4. Revestimentos híbridos**

Os filmes híbridos vêm sendo muito utilizados na proteção de diferentes metais e ligas. Também têm sido propostos para melhorar a aderência entre metais e materiais orgânicos, como tintas em geral.

Um estudo realizado utilizando tratamento de superfície de silano à base de misturas solúveis em água de bi-[trimetoxilipropilam]amina e viniltriacetoxilano foi desenvolvido com o objetivo de substituir os processos de cromatização convencionais em indústrias de acabamento de metal. <sup>(20)</sup>

Uma variedade de testes de desempenho foram empregadas para avaliar a habilidade anti-corrosiva destas misturas de silano em diferentes metais. Os testes mostraram que as misturas de bi-aminosilanos/VTAS a base de água forneceram proteção contra corrosão comparável à cromatização. Quanto à espessura do filme, ela varia de acordo com a concentração da solução podendo ser controlada com o ajuste da solução. Os dois fatores que mais contribuíram na proteção de AA 2024-T3 pelo filme bi-aminosilano/VTAS foram, primeiro a boa adesão das misturas ao AA 2024-T3 pela formação de ligações covalentes na interface do silano/metalo; e segundo, a resistência à água ou a hidrofobicidade do filme de silano para prevenir a penetração da água na interface, e, portanto, mantém uma boa interface de adesão entre o filme de silano e o substrato prevenindo as ligações AIO<sub>Si</sub> da hidrólise. <sup>(21)</sup>

Cada silano comporta-se de maneira diferente com cada tipo de metal. Para determinar o melhor tipo de silano para cada substrato, são necessários testes experimentais.

- Os óxidos metálicos possuem uma elevada energia de superfície e contem grupos hidroxilas reativos. Como resultado, muitos silanos podem ser absorvidos para o interior do óxido, o que significa que o grupo funcional ficara impossibilitado de reagir com a camada de polímero, para o caso de ter revestimento de pintura, não formando ligações fortes o suficiente;
- Os grupos hidroxilas 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;
- 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. <sup>(26)</sup>

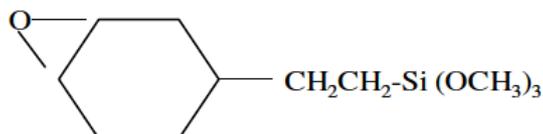
Silanos como o UPS, VS, BTSE e BTESPT têm mostrado bons resultados na proteção contra corrosão de aço, aço galvanizado, alumínio e suas ligas. <sup>(22)</sup>

Estudos comparando três diferentes tipos de silano, BTSE, BTESPT e  $\gamma$ -MPS sobre substrato de AA2024-T3, em uma solução de água e metanol, mostraram um melhor comportamento frente a corrosão das amostras pré-tratadas, quando comparadas tanto com o metal puro quanto com o pré-tratamento de cromatização comercial. Contudo existe diferenças entre cada tipo de silano, e foi constatado nesse estudo que BTESPT promove uma resistência à corrosão maior ao substrato que os outros silanos. <sup>(23)</sup>

Os filmes silanos podem ser usados também como camada de conversão. Estudo feito em aço revestido com ligas eletrodepositadas (ZnCo e ZnFe) mostrou que o precursor silano VS obteve resultados de impedância superior quando comparado com substrato sem filme. Isso levou a concluir que a utilização desse filme é viável quando existe a necessidade de proteção contra corrosão desse metal. <sup>(24)</sup>

Na Tabela 1 são mostrados diferentes tipos de silanos e suas respectivas estruturas químicas.

**Tabela 1: Estrutura química de diferentes silanos.** <sup>(26)</sup>

Grupo Organofuncional	Estrutura química do silano
Vinil	$\text{CH}_2 = \text{CH-Si}(\text{OCH}_3)_3$
Cloropropil	$\text{Cl-CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{-Si}(\text{OCH}_3)_3$
Epóxi	
Metacrilato	
Amina primária	$\text{H}_2\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{-Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_3$
Diamina	$\text{H}_2\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{NHCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{-Si}(\text{OCH}_3)_3$
Mercapto	$\text{HSCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{-Si}(\text{OCH}_3)_3$
Epoxídico cicloalifático	

Silanos são compostos híbridos, de baixa toxicidade. Começaram a ser estudados na década de 90, e desde lá estão sendo largamente pesquisados para proteção de diferentes metais.

Alguns parâmetros influenciam a formação de camada, dentre eles destacam-se:

- Concentração de silano: a concentração do silano é um fator importante e, em muitos casos, pode influenciar na espessura de camada. <sup>(26)</sup> A concentração mais alta de silano fornece uma melhor cobertura, um filme mais espesso e tem uma melhor proteção contra corrosão. Todas as combinações de metais e silanos apresentam uma relação linear entre a concentração e a espessura do filme. <sup>(40)</sup>
- 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 a ocorrência das reações de hidrólise. <sup>(26)</sup>
- pH da solução: é insignificante, já que esse pode afetar o caminho em que a primeira camada é adsorvida, porém não tem nenhum efeito na camada subsequente adsorvida ou na espessura do filme. <sup>(40)</sup>
- Tempo de cura: o tempo de cura é fator importante na formação do filme de silano, pois a cura modifica as características do filme, ou seja, modifica a espessura, a estrutura e a química do silano. <sup>(40)</sup>

A formação do filme de silano parece envolver um verdadeiro equilíbrio de hidrólise e condensação na solução aquosa. Para metais como o zinco, estudos com precursores silano g-APS e g-UPS mostraram que a espessura do filme varia com a concentração do silano na solução e muito pouco com o aumento do tempo de imersão, ocorrendo uma diminuição da energia de superfície nas amostras com revestimento silano. Além disso, com o passar do tempo, o filme exposto ao ar, fica mais estável quimicamente. <sup>(25)</sup>

Filmes de silano também foram estudados em ligas de magnésio AZ31. O bis-silano [trietoxisilopropil] tetrasulfide com adição de nitrato de cério, mostrou que a adição de nitrato de cério aumenta a espessura do filme, diminui

a porosidade e proporciona um atraso na atividade corrosiva, devido à associação do efeito barreira do silano e da atividade inibidora do cério. <sup>(5)</sup>

Para uma boa proteção, os silanos precisam ter as seguintes características: <sup>(26)</sup>

- Sólida ancoragem sobre o metal pelas ligações Si – O – Me, formadas a partir dos grupos Me – OH e Si – OH. Isso implica que o silano primeiro precisa ser hidrolisado e então adsorvido. A adsorção de moléculas silano-ésteres não-hidrolisados, seguidas por hidrólise na superfície (por água na interface ou da atmosfera) não produz filmes com boa resistência à corrosão.
- A ligação metalo-siloxano – Me – O – Si – deve ser resistente a hidrólise. Metais que formam ligações estáveis são Fe e Al. Ligações menos estáveis são formadas na presença de Zn. Metais que não possuem grupos hidroxilas não podem ser tratados facilmente com silanos, como, por exemplo, o Cu. Quando ocorre a camada de adsorção invertida, com o grupo funcional embaixo e adsorvido sobre o metal, via ponte de hidrogênio, tem-se a redução da resistência à corrosão, pois a ponte de hidrogênio atrai moléculas de água e hidrolisam.
- As espessuras ideais das camadas de silano devem ser da ordem de 50nm a 100 nm. Filmes mais finos são difíceis de depositar de maneira homogênea e não se combinam com eventuais camadas de polímeros. Filmes muito finos, também, não possuem resistência mecânica, sendo assim muito frágeis.
- Os filmes devem possuir homogeneidade e serem livres de porosidade. Isto pode ser conseguido por meio de limpeza prévia do metal com produtos alcalinos. A concentração de silano podem ser também otimizada para que a deposição do filme seja livre de poros e esteja dentro da faixa de espessura ideal.
- A orientação das camadas de moléculas da superfície deve ser exatamente uniforme e regular. Deste modo, os grupos silanóis livres, que não reagirem com os hidróxidos do metal, podem reagir entre si e formar na interface um retículo estendido de siloxanos, do tipo Si – O – Si. Esse retículo reduz a difusão de moléculas de água para a superfície do metal. No entanto, é importante que a reticulação do filme não esteja

completa e que perca água antes da aplicação da camada de polímero, caso contrário este polímero não poderá penetrar no filme de silano e umectá-lo adequadamente. Como resultado, a aderência entre a pintura e o substrato torna-se fraca.

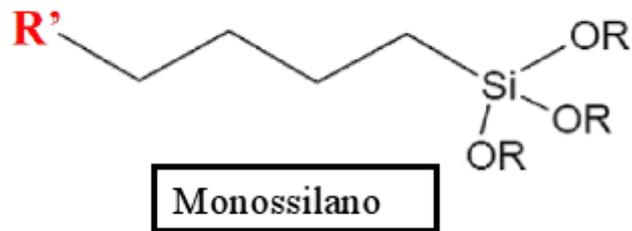
- O filme deverá possuir grupos funcionais que possam reagir com outras funcionalidades do polímero que será eventualmente aplicado. Se isso ocorrer, a energia de ligação metal-polímero será maior e a aderência do sistema terá melhor qualidade. <sup>(26)</sup>

Estudos com o silano BTSPA com adição de nanopartículas de sílica em diferentes concentrações, aplicado sobre aço carbono, mostraram que, o mesmo teve um excelente desempenho anticorrosivo. Mostrou também que uma bicamada, ou seja, uma segunda aplicação desse silano melhorou ainda mais as propriedades anticorrosivas. Entretanto esse efeito só é eficiente quando a quantidade de nanopartículas não ultrapassa a ideal, que nesse caso foi de 300 ppm, esse sendo o que apresentou o maior valor de impedância. As amostras com maior adição de nanopartículas mostraram uma superfície defeituosa quando analisada por AFM. <sup>(27)</sup>

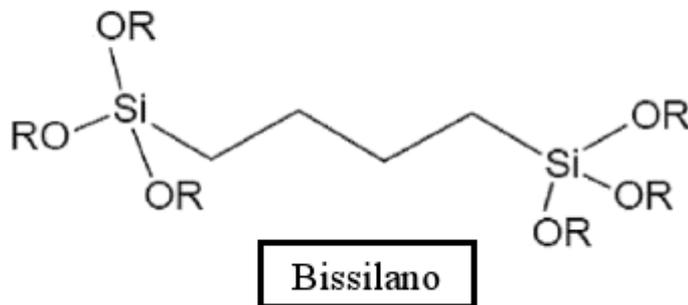
Os silanos podem ser divididos em dois tipos, funcionais e não funcionais, dependendo do grupo funcional R. Quando o grupo funcional R está presente diz-se que o silano é funcional, na ausência do grupo R, os silanos são classificados como não funcionais. <sup>(28)</sup>

Os silanos mono funcionais apresentam fórmula geral  $X_3Si(C_2)_nY$ , e os bis-silanos apresentam estrutura semelhante,  $X_3Si(C_2)_nYm(C_2)_nSiX_3$ , onde Y é o grupo organofuncional e X corresponde ao grupo alcoxi hidrolisável, que aparece duas vezes nos silanos bis-funcional. <sup>(29), (30)</sup>

Na Figura 4 tem-se a estrutura do um monossilano e um bissilano.



(a)



(b)

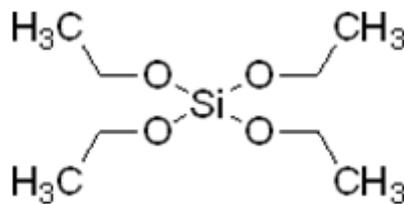
Figura 4: Estrutura do (a) monossilano e (b) bissilano. <sup>(29)</sup>

### ***Tetraetoxisilano (TEOS)***

O monossilano TEOS é um silano não – funcional *cross-linker* (formador de rede). Suas características estão na Tabela 2 e a estrutura química está apresentada na Figura 5.

**Tabela 2: Características químicas do precursor silano tetraetoxisilano.** <sup>(31)</sup>

<i>Formula linear</i>	$Si(OC_2H_5)_4$
Peso molecular	208,33
Densidade	0,933g/mL
Ponto de Fulgor	48° C



**Figura 5: Estrutura química do precursor silano TEOS** <sup>(31)</sup>

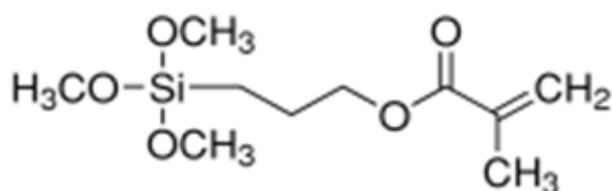
Para uma melhor reticulação do silano, se utilizada em alguns casos, a adição de agentes alcoóxidos reticuladores. Esses grupos alcoóxidos auxiliam na reticulação do filme silano, tornando-os mais espessos. Nesse estudo, o reticulador utilizado foi o 3-(trimetoxisililpropil)metacrilato.

### **3-(trimetoxisililpropil)metacrilato (TMSPMA)**

O TMSPMA é um alcoóxi reticulador, ou seja, reticula o filme de silano aumentando sua espessura. Suas características estão na Tabela 3 e a estrutura química está apresentada na Figura 6.

**Tabela 3: Características químicas do alcoóxido reticulador 3-(trimetoxisililpropil)metacrilato. <sup>(31)</sup>**

<i>Formula linear</i>	$H_2C=C(CH_3)CO_2(CH_2)_3Si(OCH_3)_3$
Peso molecular	248,35
Densidade	1,045g/mL
Ponto de Fulgor	92 C



**Figura 6: Estrutura química do reticulador TMSPMA. <sup>(31)</sup>**

Resultados apresentados na literatura para filmes obtidos por dip-coating, a partir dos precursores TEOS e TMSPMA com adição de cério, sobre substrato de aço galvanizado, (aplicados com diferentes velocidades de retirada) mostraram um aumento na resistência a corrosão, observando-se que a velocidade de retirada do substrato no sol influencia no comportamento eletroquímico, sendo que o melhor sistema foi o que teve retirada mais lenta. <sup>(32)</sup>

### 3.4.1. Processo sol-gel

O processo sol-gel é uma rota versátil de preparação de materiais inorgânicos ou híbridos na forma de corpos monolíticos, fibras, filmes ou nanopartículas. Esse processo envolve a habilidade de manipular a

nanoestrutura e as propriedades a partir do controle das reações de hidrólise e condensação e dos processos de agregação. <sup>(33)</sup>

A química do processo sol-gel é baseada em reação de polimerização de precursores inorgânicos, por exemplo, alcoóxidos metálicos. As reações químicas envolvidas são geralmente divididas em duas etapas:

1. Hidrólise dos alcoóxidos metálicos (Si, Ti, Zr, Al, B) onde o ligante (OR) é substituído por grupos hidroxila.
2. Condensação entre as espécies metálicas hidroxilas ou grupos alcoxi residuais, para formar óxidos metálicos. <sup>(33)</sup>

A hidrólise geralmente ocorre pela adição nucleofílica da água ao metal, favorecida pela eletronegatividade do oxigênio do ligante OR que torna o átomo metálico susceptível ao ataque nucleofílico. A etapa de condensação das espécies M - OH (M = Si, Ti, Zr, Al, B, etc...) pode ocorrer via reação de oxidação levando à formação de ligações M - OH - M ou M - O - M, respectivamente e ter álcool e água como subproduto que permanecem nos poros da rede e ao serem removidos contribuem para sua retração. Quando existe um número suficiente de ligações M - O - M em uma determinada região, ocorre a formação por efeito cooperativo, de partículas coloidais ou cadeias poliméricas lineares dispersas no líquido (sol). <sup>(33)</sup>

### 3.4.2. Processo Dip-coating

Os filmes híbridos podem ser depositados no substrato de diferentes maneiras: aspensão, pintura ou imersão, sendo que o mais comum deles é a imersão. O esquema da aplicação por imersão é mostrado na Figura 7:

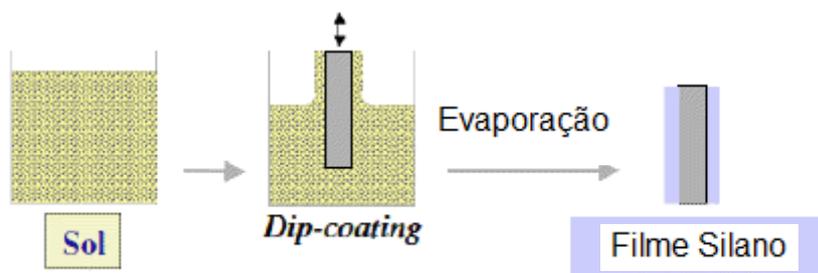


Figura 7: Esquema da aplicação do filme híbrido por dip-coating. <sup>(29)</sup>

Estudos mostraram que aplicação de silano bis-1,2-[(trietoxisilil) propil] tetrasulfeto (BTESPTS) em uma solução 3/97 (%m/m BTESPTS /solução solvente), sobre aço *galvannealed* com diferentes tempos de permanência e com pH de 4, 5 e 6,5 resultou em medida de potenciais de circuito aberto mais positivos para os substratos revestidos com filmes de silanos dopados com íons  $Ce^{4+}$  para os valores de pH iguais a 4,0; 5,0 e 6,5 do que para o aço *galvannealed* sem tratamento, não havendo diferença notável entre os valores obtidos de OCP para diferentes pHs de hidrólise nem para diferentes tempos de permanência na solução hidrolisada. <sup>(34)</sup>

### 3.4.3. Reação de hidrólise

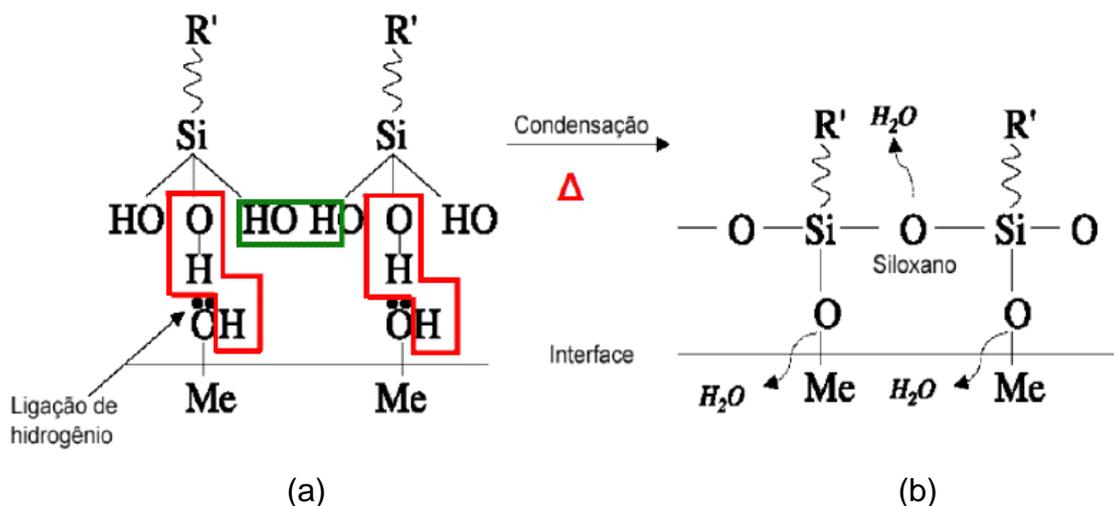
A formação do filme de silano ocorre inicialmente com a reação de hidrólise do silano com água e etanol, onde ocorre a formação dos grupos silanóis. <sup>(29)</sup>



Em um segundo momento, com a imersão do metal na solução, ocorre a reação entre os grupos silanóis e os hidróxidos presentes na superfície do metal. Os hidróxidos metálicos (MeOH) reagem com os grupos silanóis (OH). Após a retirada do metal da solução, ocorre um processo de cura, onde moléculas de água são liberadas e as ligações de hidrogênio são convertidas em ligações metalo-siloxano. <sup>(29)</sup>



A Figura 8 mostra o esquema de deposição do silano na superfície metálica.



**Figura 8: Esquema da deposição do silano na superfície de um metal. (a) Interação por ligações de hidrogênio e (b) formação das ligações siloxano e metalo-siloxano. <sup>(29)</sup>**

Outro fator importante é o tempo de hidrólise. Cada tipo de silano tem seu tempo de hidrólise. Para silanos que reagem com água, esse tempo normalmente é menor, variando de 15 a 60 minutos. Já nos silanos hidrofóbicos, nos quais o solvente é álcool, esse tempo é maior, podendo levar até 48h. <sup>(35)</sup>

#### 3.4.4. Mecanismo de Proteção

O mecanismo de proteção do silano é bastante simples, já que o mesmo não reage quimicamente com agentes agressivos, ou seja, ele não pode se reduzir nem se oxidar, a menos que ele possua um grupo funcional que permita tal reação. O mecanismo de proteção então consiste na redução da taxa com que a água e os íons alcançam a superfície metálica, atuando como barreira. <sup>(30)</sup>

Com o intuito de reforçar a proteção anti-corrosiva, estudos mostram que a adição de inibidores no sol-gel melhora a proteção contra corrosão, não levando à deterioração das propriedades da matriz de sol-gel. Foram utilizados inibidores como 8-hidroxiquinolina, <sup>(36)</sup> lantânio, <sup>(15)</sup> cério <sup>(37)</sup>, que mostraram melhores resultados quando comparados a filmes sem a adição dos mesmos.

Isso se deve ao fato desses inibidores funcionarem como auto-cicatrizantes para possíveis defeitos na rede do filme formado. <sup>(38)(39)</sup>

### 3.4.5. Cério como Inibidor de Corrosão

Silanos são filmes protetores barreiras, são hidrofóbicos, entretanto, não são completamente impermeáveis, então o meio pode atingir eventualmente o substrato metálico. <sup>(40)</sup>

Estudos apresentados na literatura revelam que a incorporação de  $Ce^{3+}$  no sistema silano sol-gel (na rede híbrida de sílica sol-gel) promovem um efeito inibidor ao revestimento, promovendo a auto-regeneração em caso de dano à barreira. <sup>(41)</sup>

No filme silano, o cério está presente como íons  $Ce^{3+}$ , porém quando a semi-reação catódica inicia, os íons  $Ce^{3+}$  são oxidados a  $Ce^{4+}$  na presença de peróxido de hidrogênio. Os íons  $OH^-$  gerados pela semi-reação catódica reagem com os íons  $Ce^{3+}$  e  $Ce^{4+}$  presentes no filme de silano, dando origem a uma camada insolúvel de hidróxido/óxido que precipita sobre a superfície da liga, inibindo, portanto, sua corrosão. Pode-se dizer que os filmes de silano atuam como um reservatório de inibidores, liberando-os na solução, onde eles migram para as áreas danificadas e protegem o metal da corrosão. <sup>(42), (43)</sup>

Outro estudo com filme de auto-regeneração foi preparado com um tratamento de solução de  $Ce(NO_3)_3$  e modificação com  $Na_3PO_4$  e  $Ca(NO_3)_2$  ou  $Mg(NO_3)_2$  em um eletrodo de zinco. O eletrodo foi arranhado e imerso na solução. Após 72 horas não foi observada a formação de pite mostrando que embora a camada não possa suprir o processo anódico do zinco, o início do processo corrosivo foi retardado por muitas horas. <sup>(44)</sup>

Resultados obtidos para revestimentos onde foram utilizadas nanopartículas de sílica e nanopartículas de cério, dispersas em uma solução de nitrato de cério e adicionada à solução de silano Tetrassulfureto 5%, mostraram que a presença de nanopartículas desloca o potencial de corrosão para zonas menos ativas. O efeito observado foi ainda mais importante quando nanopartículas de  $CeO_2$  foram adicionadas. <sup>(41)</sup>

Outro estudo <sup>(22)</sup> revela que uso de silanos combinados com sais de terras raras (La e Ce) são alternativas promissoras como inibidores de

corrosão. O controle de parâmetros como a concentração e o pH do silano são fundamentais para a formação de um filme anticorrosivo. Nesse trabalho foi utilizado silano BTESPT com nitrato de sais de terras raras (La e Ce), como camada de conversão e principalmente como pré-tratamento anticorrosivo de aço galvanizado. Os ensaios eletroquímicos mostraram uma redução na corrente catódica nos substratos pré-tratados, na seguinte ordem: aço galvanizado > só silano > só Ce > só La > Cr > Ce + silano > La + silano. Essa redução também pode ser observada na corrente anódica, na seguinte ordem: aço galvanizado > só Ce > só La > Cr > Ce + silano (o qual apresentou comportamento semelhante ao revestimento silano) > La + silano. Isso pode ser explicado já que alguns autores acreditam que os sais de terras raras em sítios catódicos formam um filme de óxido protetor. Nesse estudo os sais de terras raras apresentaram comportamento de inibidores mistos, já que ajudaram tanto na região catódica quanto na região anódica. Já os filmes de silano atuaram como filme barreira <sup>(22)</sup>.

Aços de baixo carbono recobertos com filme de silano composto por 4% de BTSE em massa, com diferentes quantidades de Ce (IV), mostraram que filme de BTSE dopado com 50 ppm, 75 ppm, 150 ppm e 300 ppm de Ce promoveram um aumento no módulo de impedância quando comparados com filmes não dopados, ou ainda com amostras sem filme, onde o módulo de impedância é menor. Quanto à resistência de polarização também se observou valores maiores nas amostras dopadas com Ce(IV) onde as amostras com maior quantidade de cério, 150 ppm e 300 ppm, foram os melhores resultados. Concluindo-se que o filme de BTSE tem boa resistência quanto barreira e que a adição de Ce(IV) aumenta essa resistência <sup>(45) (46)</sup>.

## 4. METODOLOGIA

Neste capítulo serão apresentados os materiais e os métodos utilizados nesse trabalho.

### 4.1. Corpos de Prova

Neste trabalho foram utilizados discos de aço AISI 1020 e corpos de prova cilíndricos de vergalhão de aço CA -50 de diâmetro igual a 4,2 mm.

Os cilindros de aço CA -50 foram cortados com comprimento de 60 mm para os ensaios eletroquímicos e de 20 mm para os ensaios de MEV\EDS.

Para os ensaios de aderência e ângulo de contato foram utilizadas discos de aço AISI 1020 de 20 mm de diâmetro.

Os discos de aço AISI 1020 foram lixados até a lixa de grana 1200, após foram desengraxados com solução neutra a temperatura de 70 °C durante 10 minutos.

O aço CA -50 foi decapado em uma solução de ácido clorídrico 50%, em temperatura ambiente durante 5 minutos. Em seguida foram desengraxados com detergente neutro à temperatura de 70 °C durante 10 minutos.

Após desengraxe os revestimentos foram aplicados sobre os substratos em três diferentes condições de pré-tratamento:

- Amostras apenas desengraxadas (aço AISI 1020) ou decapadas e desengraxadas (aço CA -50), conforme descrito anteriormente;
- Amostras que depois de decapadas e/ou desengraxadas, foram imersos em solução de hidróxido de sódio 2,5% durante 10 minutos, em seguida lavadas com água deionizada;
- Amostras foram imersas em solução de cério conforme Tabela 4, durante 10 minutos, em seguida lavadas com água deionizada.

**Tabela 4: Solução de conversão de Cério <sup>(47)</sup>**

<i>Composto</i>	<i>Valores</i>
H <sub>3</sub> BO <sub>3</sub>	0,02 g.L <sup>-1</sup>
H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> (3% V/V)	12 mL. L <sup>-1</sup>
CeCl <sub>3</sub>	12 g.L <sup>-1</sup>

Nas Tabelas 5 e 6 estão relacionadas às amostras utilizadas para a discussão dos resultados apresentados no presente trabalho, com a descrição dos respectivos sistemas.

**Tabela 5: Amostras utilizadas no estudo do efeito de pré-tratamento e da temperatura de cura com tempo de imersão de 2 minutos:**

<b>Amostra</b>	<b>Descrição</b>
<b>Sem Filme</b>	Sem Filme
<b>Filme Ar</b>	filme híbrido curado ao ar
<b>Filme 60</b>	filme híbrido curado a 60 °C
<b>Filme 120</b>	filme híbrido curado a 120 °C
<b>NaOH Ar</b>	amostras pré-tratadas com hidróxido de sódio e filme híbrido curado ao ar
<b>NaOH 60</b>	amostras pré-tratadas com hidróxido de sódio e filme híbrido curado a 60 °C
<b>NaOH 120</b>	amostras pré-tratadas com hidróxido de sódio e filme híbrido curado a 120 °C
<b>Ce Ar</b>	amostras pré-tratadas com camada de conversão de cério e filme híbrido curado ao Ar
<b>Ce 60</b>	amostras pré-tratadas com camada de conversão de cério e filme híbrido curado a 60 °C
<b>Ce 120</b>	amostras pré-tratadas com camada de conversão de cério e filme híbrido curado a 120 °C

**Tabela 6: Amostras utilizadas no estudo do efeito do tempo de imersão**

<b>Amostra</b>	<b>Descrição</b>
<b>Sem Filme</b>	Sem Filme
<b>2 minutos</b>	amostras pré-tratadas com hidróxido de sódio e filme híbrido obtido com tempo de permanência de 2 minutos e curado a 60 °C
<b>10 minutos</b>	amostras pré-tratadas com hidróxido de sódio e filme híbrido obtido com tempo de permanência de 10 minutos e curado a 60 °C
<b>20 minutos</b>	amostras pré-tratadas com hidróxido de sódio e filme híbrido obtido com tempo de permanência de 20 minutos e curado a 60 °C

#### **4.2. Elaboração da Solução**

Os precursores alcoóxidos utilizados nesse trabalho foram o (TMSPMA) 3-(trimetoxisililpropil)metacrilato ( $C_{10}H_{20}SiO_5$ ) e (TEOS) Tetraetoxisilano ( $C_8H_{20}SiO_4$ ).

O sol-gel foi elaborado em solução água/álcool/precursores alcoóxidos com adição de nitrato de cério na concentração de 0,01 M. O silano foi deixado hidrolisar por 24 h. O ph da medido foi de 4,7. A proporção água/álcool/precursores alcoóxidos encontra-se na Tabela.

**Tabela 7: Proporção água/álcool/precursores alcoóxidos**

<b>Água</b>	<b>16,27</b>
<b>Álcool</b>	<b>54,96</b>
<b>TEOS</b>	<b>24,59</b>
<b>TMSPMA</b>	<b>3,66</b>

#### **4.3. Aplicação do Silano**

Após a hidrólise, por 24 horas, o silano foi aplicado nos corpos de prova pelo processo de dip-coating, com velocidade de retirada de 20 cm.min<sup>-1</sup>. O tempo de permanência na solução foi de 2 min, 10 min e 20 min.

#### **4.4. Cura do Filme de Silano**

Após a aplicação do silano, os corpos de prova foram deixados em temperatura ambiente durante 24 h. Em algumas amostras foram testadas a cura com temperatura, então após as 24 h ao ar foram colocadas em estufa nas temperaturas de 60 °C e 120 °C por 3 h.

#### **4.5. Caracterização dos Filmes**

Os filmes híbridos foram caracterizados por meio das seguintes técnicas:

##### **4.5.1. Microscopia Eletrônica de Varredura**

As amostras foram metalizadas com ouro, e a caracterização morfológica do filme foi realizada com o uso do equipamento JEOL-JSM 5800, com tensão de aceleração 20 KeV. A caracterização dos constituintes presentes nas amostras analisadas foi avaliada por espectroscopia de energia dispersa (EDS).

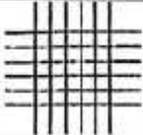
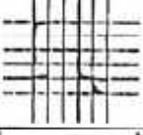
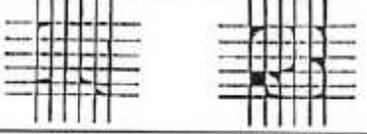
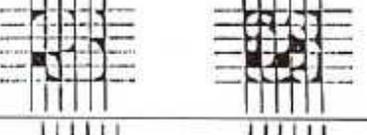
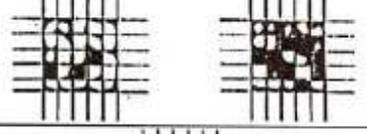
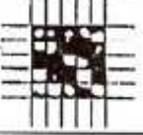
#### **4.5.2. Ensaio Eletroquímico**

A caracterização eletroquímica foi realizada a partir do monitoramento do potencial de circuito aberto (OCP), e curvas de polarização potencioestática. O equipamento utilizado foi o potencioestato PAR 273 A. Foram utilizados como contra eletrodo uma barra de grafite e como eletrodo de referência de calomelano saturado. A solução utilizada foi de NaCl 0,1 M com água deionizada. O potencial de circuito aberto dos corpos de prova foi monitorado durante 60 min. As curvas de polarização foram obtidas a partir de uma varredura de -200 mV até +500 mV a partir do potencial de circuito aberto, com velocidade de varredura de  $1 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$ .

#### **4.5.3. Aderência**

Para o ensaio de aderência foi utilizada a norma ASTM D 3359. O resultado foi comparado com as imagens mostradas na Tabela 8.

**Tabela 8: Imagens para comparação dos resultados de aderência  
(extraída da norma ASTM D 3359) <sup>(48)</sup>**

Classificação	Porcentagem de Área Removida	Área da Superfície Cortada na qual houve Deslocamento
5B	0 %	
4B	< 5 %	
3B	5 - 15 %	
2B	15 - 35 %	
1B	35 - 65 %	
0B	> 65%	

5B – As bordas estão completamente lisas, nenhum dos quadrados está destacado;

4B – Pequenos blocos de tinta estão destacados nas interseções, menos de 5% da área está afetada;

3B – Pequenos flocos de tinta estão destacados ao longo da borda e nas interseções dos cortes; a área afetada é de 5 a 15%;

2B – A tinta está destacada ao longo das bordas e em parte dos quadrados, a área afetada é de 15 a 35%;

1B – A tinta está destacada ao longo das bordas dos cortes em largas tiras e quadrados internos foram destacados, a área afetada é de 35 a 65%;

0B – escamação e deslocamentos piores que o grau 1.

## **5. RESULTADOS E DISCUSSÕES DOS RESULTADOS**

Nesse capítulo serão apresentados os resultados obtidos nesse estudo.

### **5.1. Efeito do Pré-Tratamento e da Temperatura de Cura: Substrato de Aço AISI 1020.**

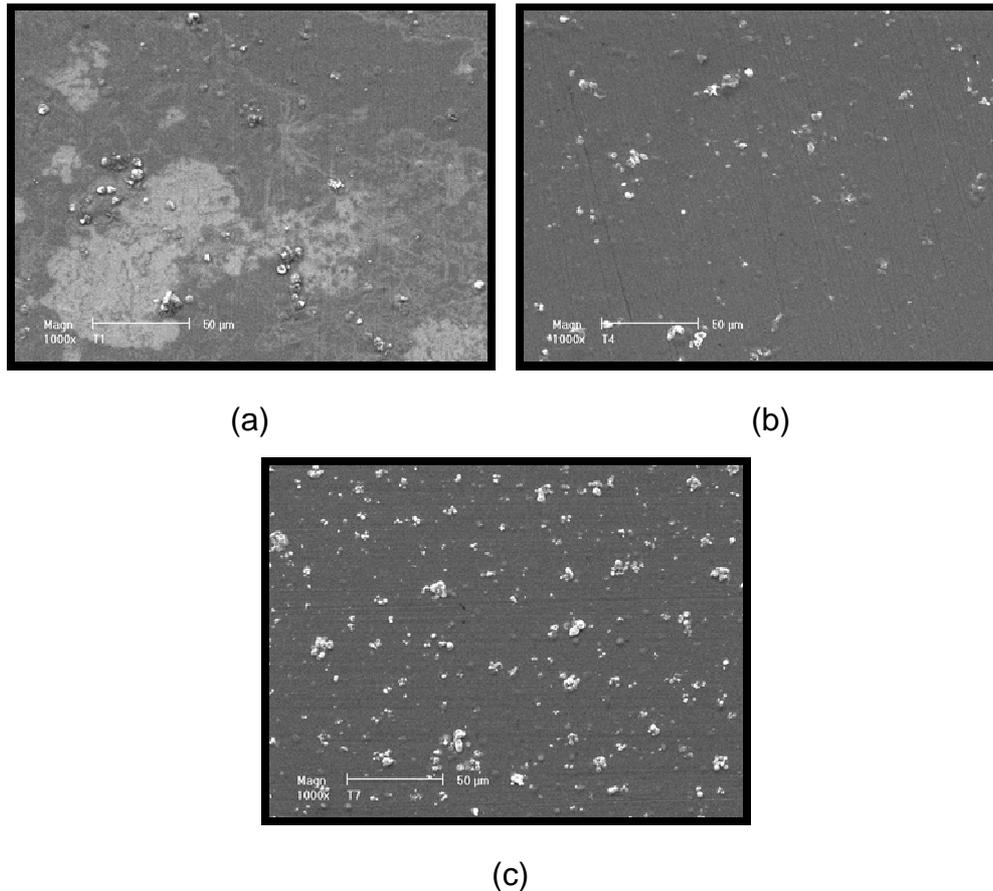
Serão discutidos aqui os resultados obtidos para os filmes sem pré-tratamento, com pré-tratamento de hidróxido de sódio e com camada de conversão de cério. Também será avaliado o efeito das diferentes temperaturas de cura: ao ar, 60 °C e 120 °C.

#### **5.1.1. Revestimento híbrido obtido sobre substrato sem pré-tratamento**

Inicialmente foram estudados filmes formados em substrato sem pré-tratamento.

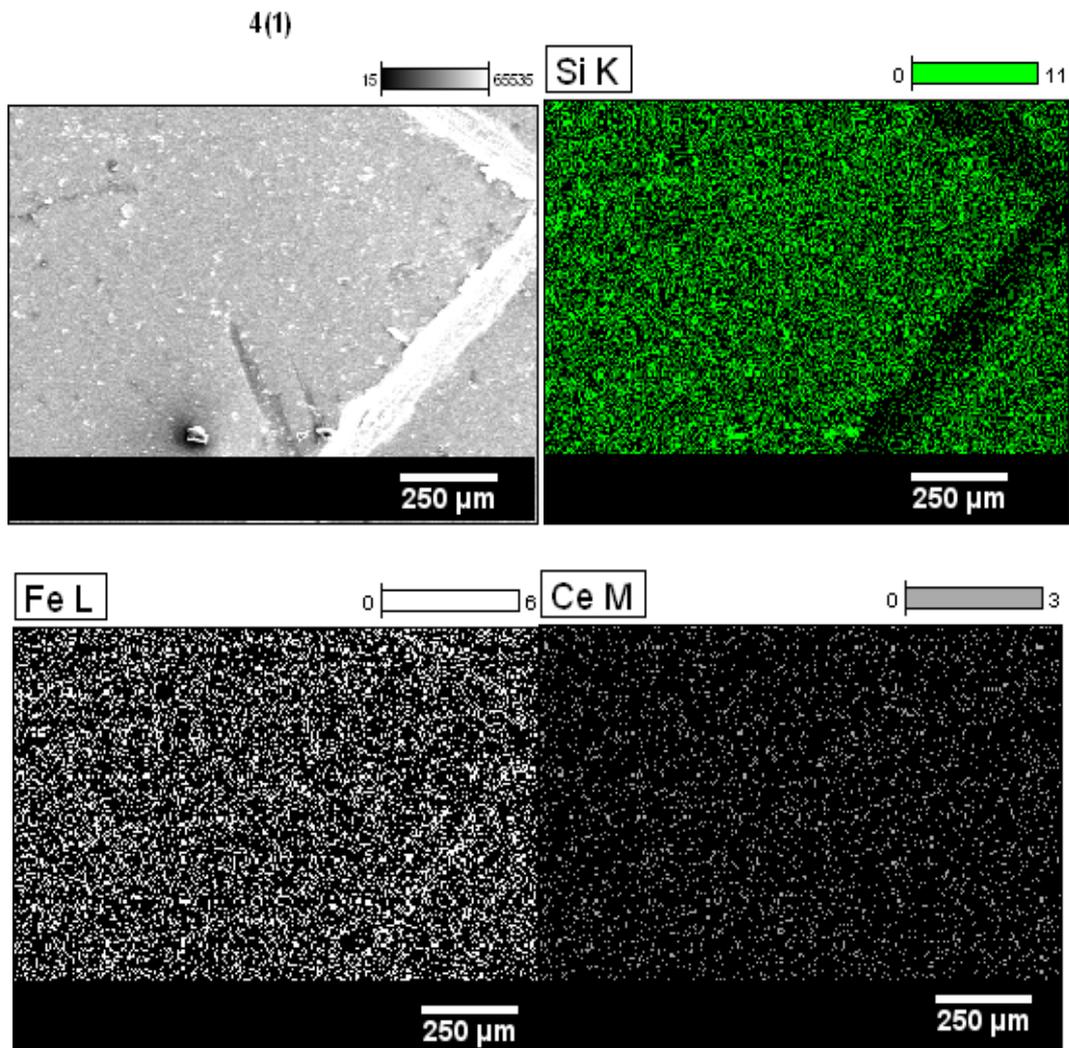
##### **Morfologia dos filmes e aderência ao substrato**

Analisando a morfologia do filme a partir das imagens obtidas no MEV (Figura 9) observa-se uma regularidade de cobertura para os filmes obtidos independentemente da temperatura de cura. No entanto, é possível observar a presença de pontos, que podem ser ilhas de deposição mais intensa do filme híbrido ou ainda de formação do produto da corrosão do substrato.



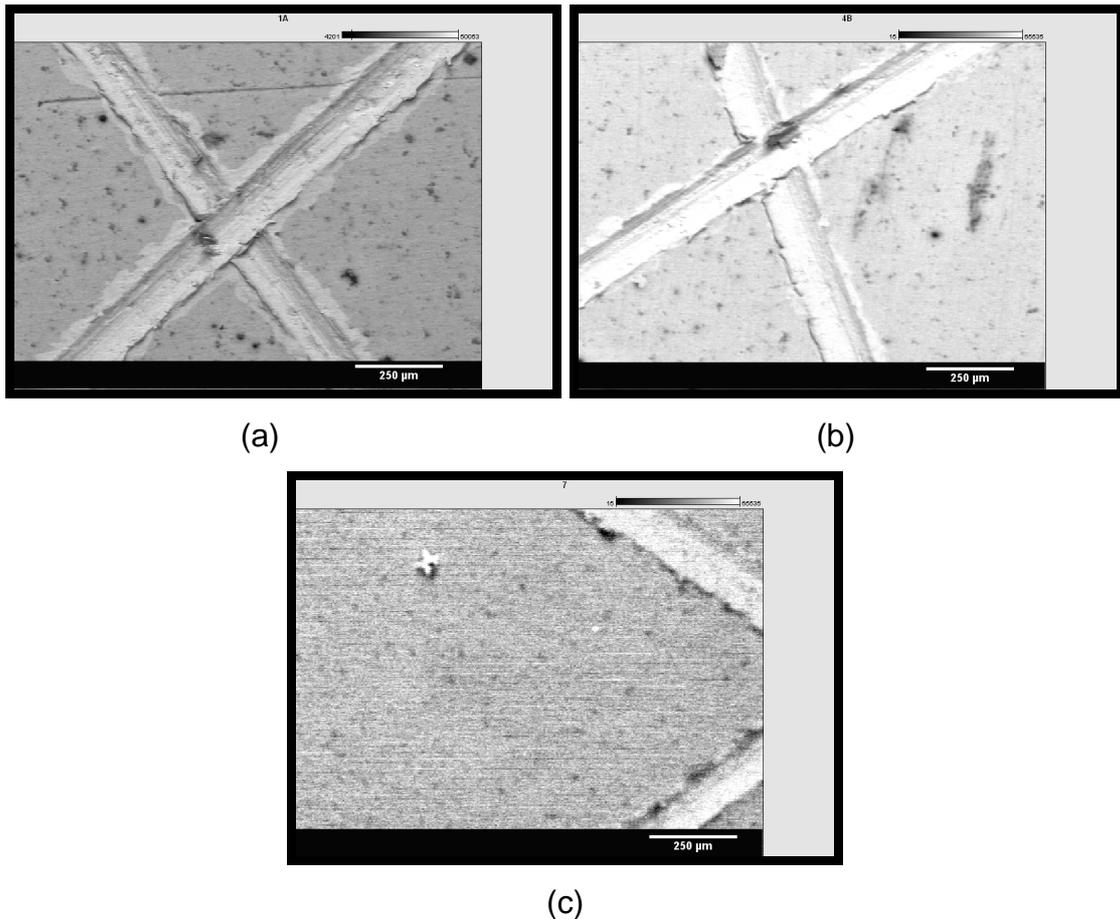
**Figura 9: Imagens obtidas no MEV para as amostras de aço 1020 sem pré-tratamento com a aplicação de filme híbrido curada (a) ao ar, (b) à 60°C e (c) à 120°C.**

O mapeamento composicional mostrado na Figura 10, para a amostra sem pré-tratamento evidencia a formação regular do filme híbrido, sem a presença de descontinuidade ou fissuras. Pode-se observar a distribuição regular de Ce e Si indicando a formação regular do filme.



**Figura 10: Mapeamento MEV/EDS da amostra sem pré-tratamento com aplicação de filme híbrido curado a 60 °C. (após ensaio de aderência)**

Nas imagens obtidas ao MEV (Figura 11), pode-se observar após o ensaio de aderência, que todos os sistemas têm um pequeno descolamento do filme (na região adjacente ao corte), menor do que 5%, o que de acordo com a norma ASTM D3359 pode ser classificado como grau 4B de aderência.

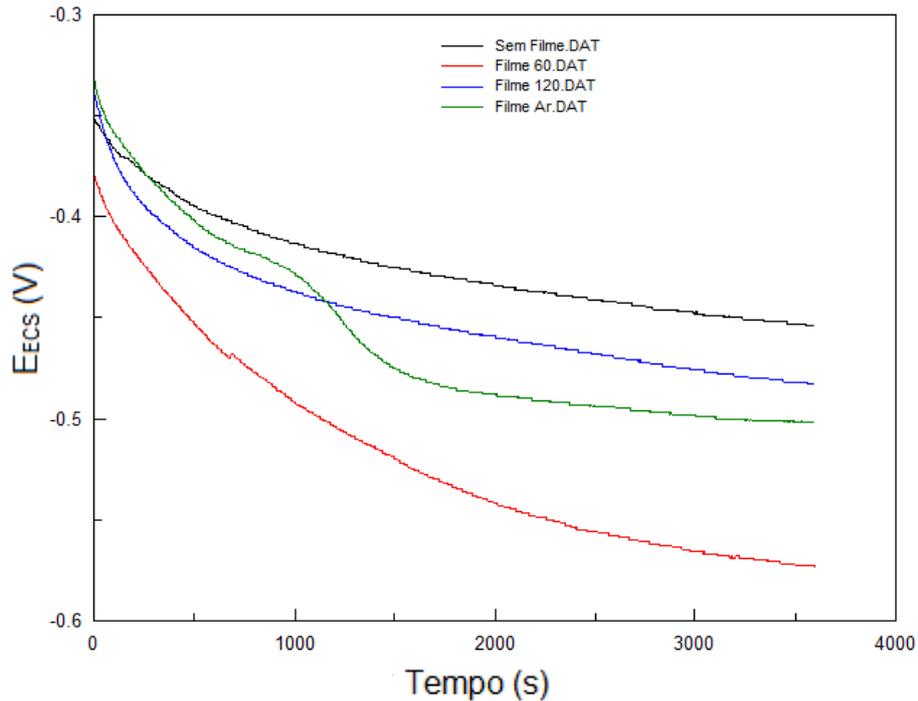


**Figura 11: Imagens obtidas ao MEV (elétrons retroespalhados) para as amostras de aço 1020 sem pré-tratamento com revestimento de filme híbrido, curado (a) ao ar, (b) a 60 °C e (c) a 120 °C após teste de aderência.**

A partir das imagens obtidas na Figura 11 (MEV por elétrons retroespalhados) e Figura 10 (imagens obtidas pelo mapeamento) é possível observar que a presença de pontos está possivelmente associada à formação de óxido, pois não é evidenciado o aumento da espessura do filme híbrido nesses pontos.

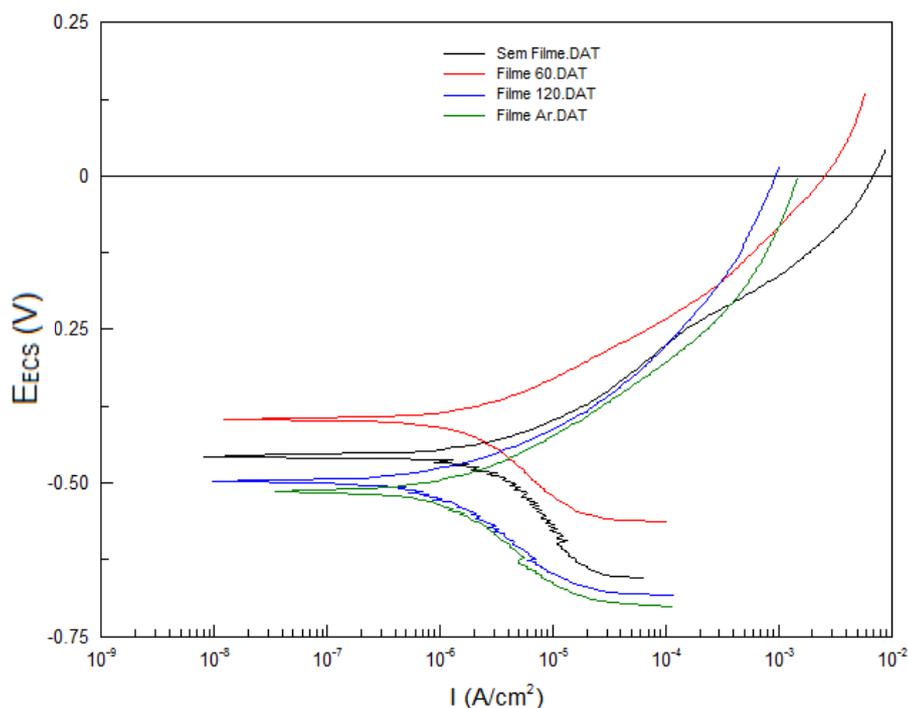
### **Comportamento eletroquímico**

Mesmo com a formação de um filme homogêneo e aderente, os resultados de potencial de circuito aberto indicam o deslocamento do potencial em direção a valores de potenciais mais ativos comparativamente ao aço sem revestimento.



**Figura 12: Potencial de circuito aberto das amostras de aço 1020 sem pré-tratamento e com aplicação de filme híbrido.**

Esse fato também pode ser visto na curva de polarização potenciodinâmica, onde observa-se que apenas a curva de polarização obtida para o revestimento curado a 60 °C apresenta deslocamento do potencial de corrosão em direção a potenciais menos ativos e pequeno deslocamento das densidades de corrente desenvolvidas pelo sistema comparativamente aos demais sistemas, que apresentaram comportamento muito semelhante entre si. O fraco desempenho desses revestimentos pode estar associado ao fato de que os mesmos apresentem elevada permeabilidade, ou seja, ineficiente desempenho quanto ao comportamento barreira.

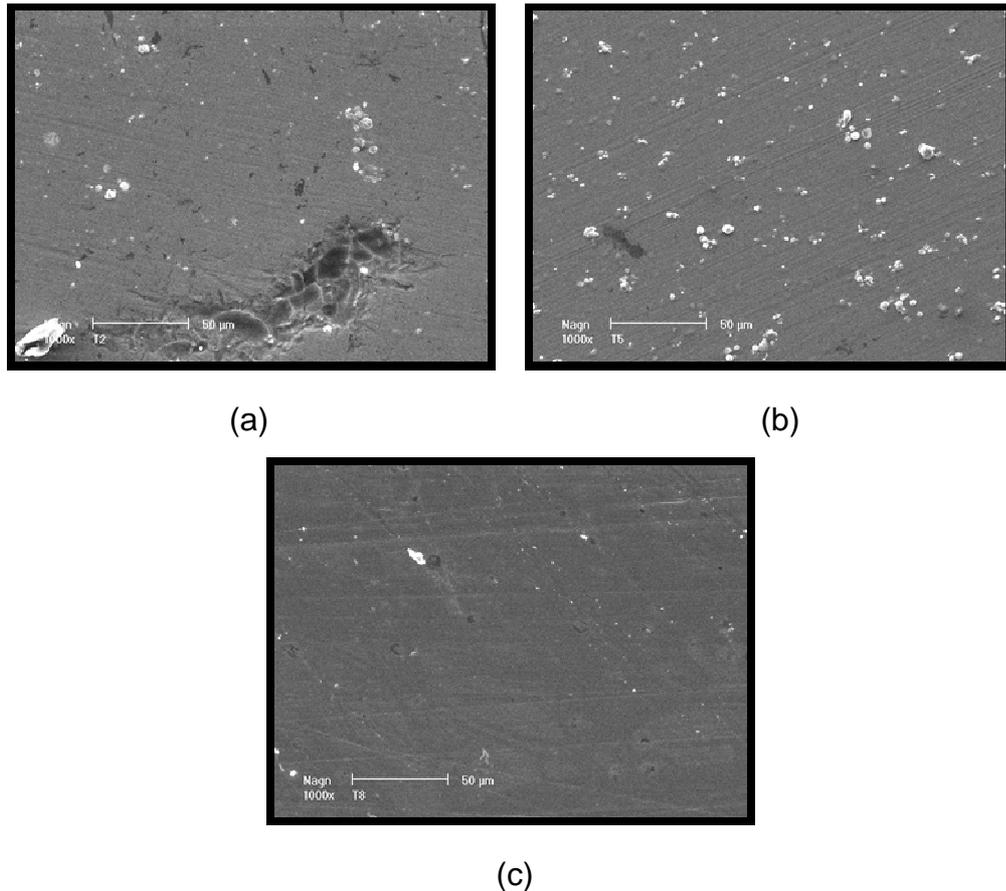


**Figura 13: Curvas de polarização para as amostras de aço 1020 sem pré-tratamento e aplicação de filme híbrido.**

### **5.1.2. Revestimento híbrido obtido sobre substrato pré-tratado com hidróxido de sódio**

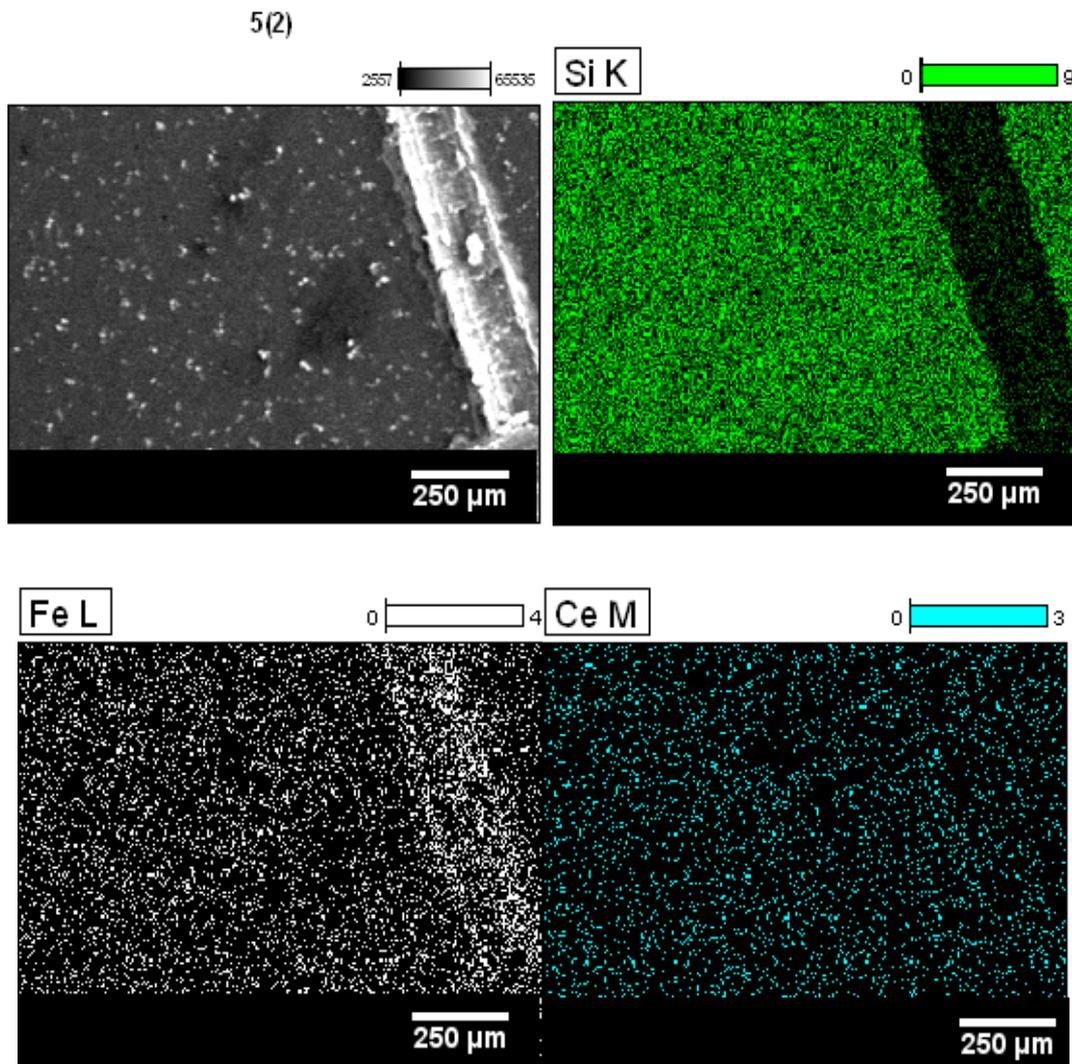
#### **Morfologia dos filmes e aderência ao substrato**

Nos filmes obtidos sobre substrato pré-tratado com hidróxido de sódio as imagens de MEV (Figura 14) mostram a formação de uma camada contínua e regular, sem a presença de descontinuidades.



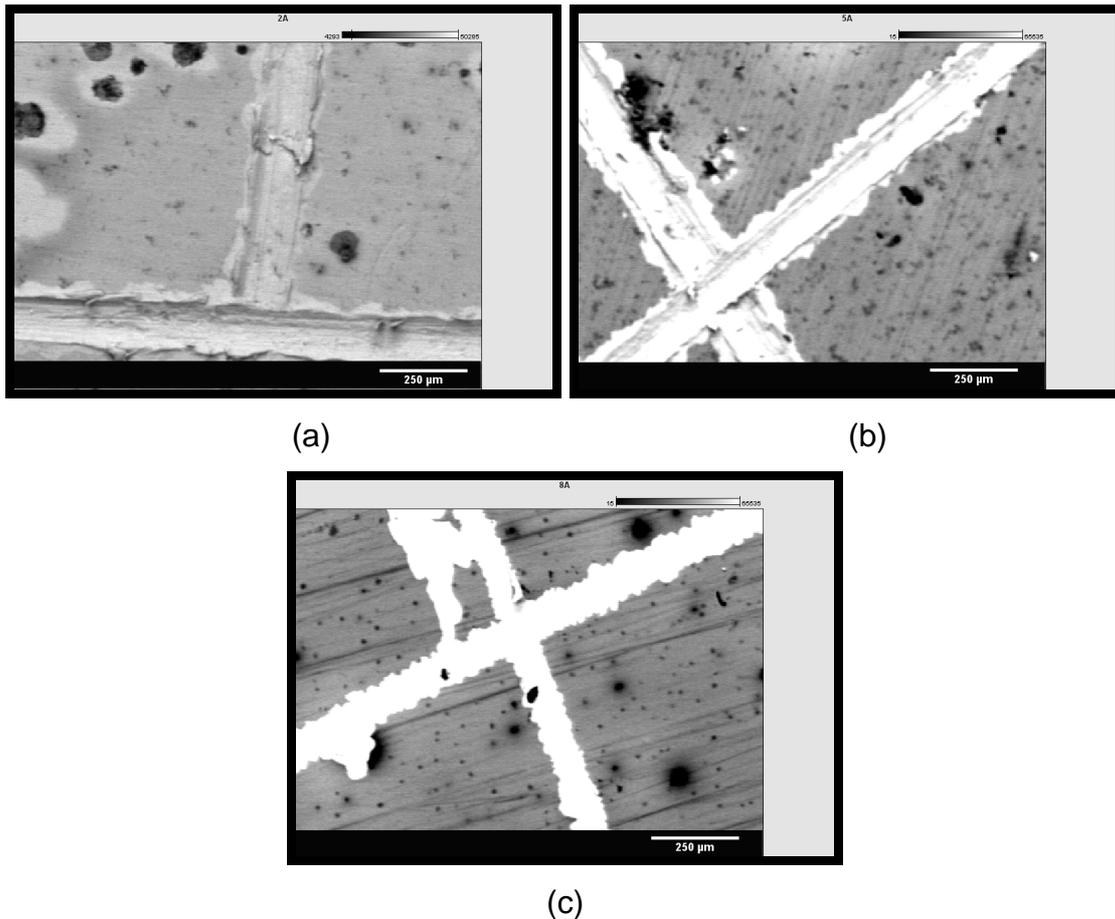
**Figura 14: Imagens obtidas no MEV para as amostras pré-tratadas com hidróxido de sódio com a aplicação de filme híbrido curada (a) ao ar, (b) à 60°C e (c) à 120°C.**

A regularidade de cobertura do filme fica evidente a partir do mapeamento feito por MEV/EDS (Figura 15). É possível perceber a distribuição homogênea de silício e cério na superfície ficando nítida a região do corte feito para o ensaio de aderência, onde o filme foi removido.



**Figura 15: Mapeamento MEV/EDS da amostra de aço AISI 1020 pré-tratada com hidróxido de sódio e com aplicação de filme híbrido curado a 60°C.**

As imagens obtidas no MEV para os revestimentos após teste de aderência para as amostras com pré-tratamento de hidróxido de sódio, curadas ao ar, 60°C e 120°C, são apresentadas na Figura 16.



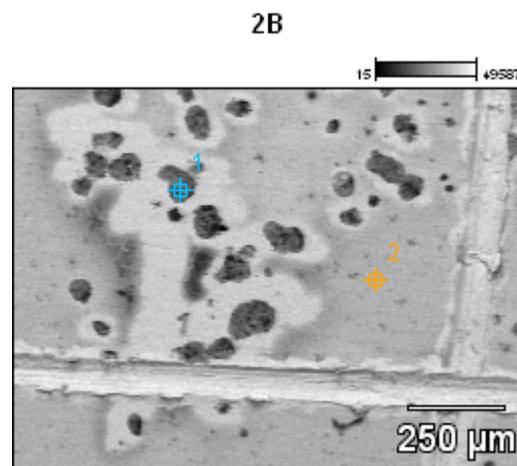
**Figura 16: Imagens obtidas no MEV (imagens obtidas por elétrons retroespalhados) para as amostras em aço 1020 com pré-tratamento de hidróxido de sódio e aplicação de filme híbrido, curado (a) ao ar, (b) à 60°C e (c) à 120°C após teste de aderência.**

Como pode-se observar (Figura 16), as imagens (a) e (b) evidenciam a aderência do filme híbrido ao substrato. De acordo com a Norma ASTM D3359, a classificação atingiu grau 4B, ou seja, a área de descolamento do revestimento ficou inferior a 5%. Já a amostra curada a 120 °C (Figura 16 c) apresentou uma aderência que pode ser considerada grau 1B. A diminuição da aderência do filme com o aumento da temperatura pode estar associada ao excesso de reticulação do filme em temperatura elevada.

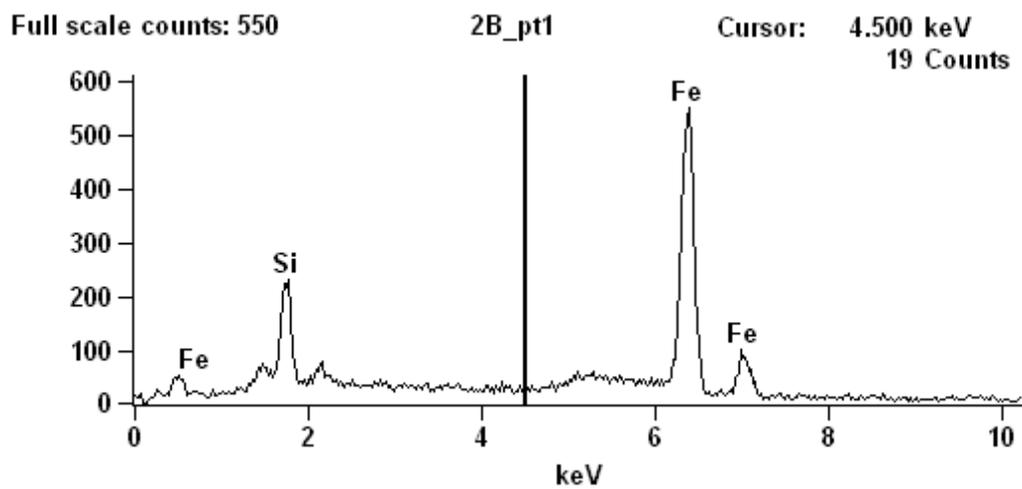
Na Figura 16 (a) foi observada a presença de pontos mais escuros na superfície. Realizou-se, então a verificação pontual dos elementos presentes nesses pontos, os espectros são mostrados na Figura 17 b e c.

Como pode ser observado na Figura 17(a), o ponto mais escuro tem presença de Si assim como as partes mais claras, o que mostra que em toda a

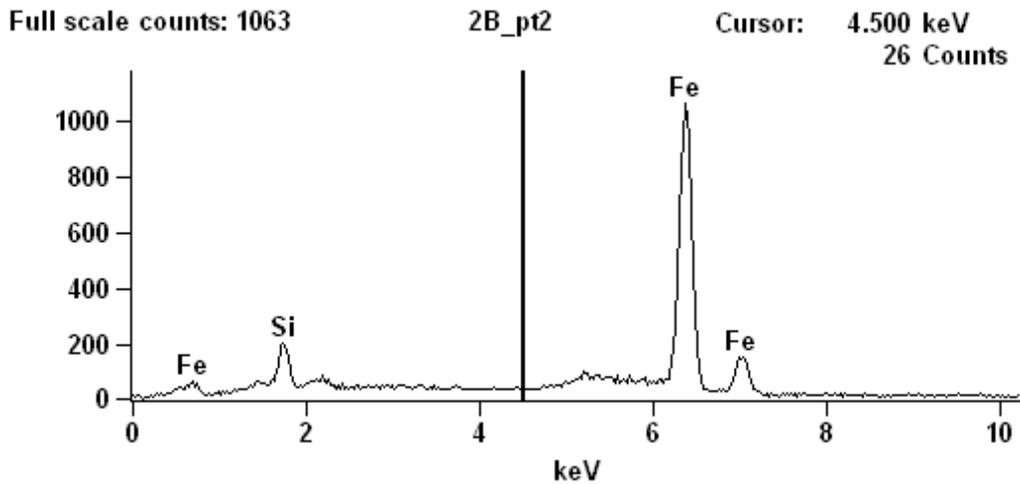
superfície da amostra está presente o filme híbrido. No entanto, como já havia sido mencionado anteriormente, esse fenômeno também foi observado para as amostras sem pré-tratamento e pode estar associado à deposição mais intensa do filme híbrido ou ainda à formação de produto de corrosão do substrato. Além disso, a partir das análises de EDS (Figura 17) observa-se uma concentração relativa Si/Fe maior nos pontos escuros, (ponto 1) comparativamente às mais claras (ponto 2).



(a)



(b)



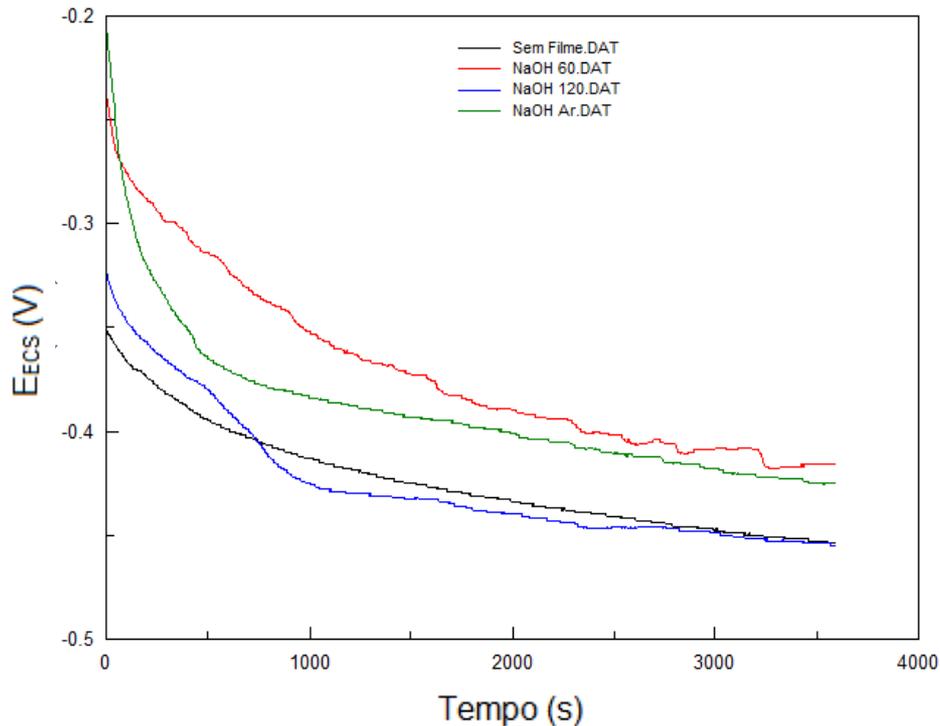
(c)

**Figura 17: Amostra de aço 1020 com pré-tratamento de hidróxido de sódio e aplicação de filme híbrido curada ao ar. (a) imagem obtida ao MEV por elétrons retroespalhados, (b) análise por EDS no ponto 1 e (c) análise por EDS no ponto 2.**

### **Comportamento Eletroquímico**

Na Figura 18 é apresentado o gráfico de potencial de circuito aberto das amostras de aço 1020 com pré-tratamento de hidróxido de sódio e com aplicação de filme híbrido.

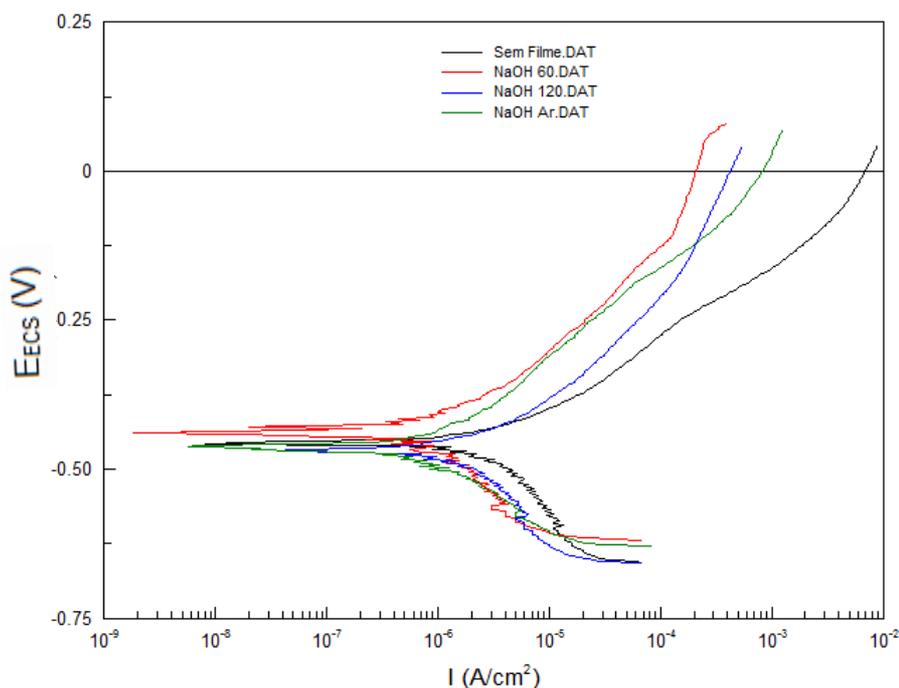
Pode-se perceber um deslocamento do potencial em direção a potenciais menos ativos das amostras revestidas com filme híbrido curado ao ar e a 60 °C, quando comparadas ao aço sem revestimento. A amostra de filme híbrido curada a 120 °C apresentou, porém, um comportamento muito semelhante ao substrato sem revestimento.



**Figura 18: Potencial de Circuito aberto das amostras de aço 1020 pré-tratadas com hidróxido de sódio com aplicação de filme híbrido.**

A partir das curvas de polarização (Figura 19) observa-se que os sistemas apresentaram comportamento muito semelhante. Um pequeno deslocamento no sentido do desenvolvimento de densidades de correntes menores foram observados para as amostras curadas ao ar e a 60 °C. As curvas anódicas do gráfico mostram que a densidade da corrente diminui para essas amostras seguida pela amostra curada a 120 °C. Contudo, os valores de densidade de corrente desenvolvida para a última (amostra curada a 120 °C) apresentaram-se muito próximos daqueles observados para o substrato sem revestimento. Os resultados obtidos evidenciam que a cura a 120 °C prejudicou o efeito barreira do filme e inclusive a falta de adesão ao substrato já havia sido observada para esse sistema (Figura 16) no teste de aderência. Esse fenômeno pode estar associado à aceleração e intensificação do processo de reticulação do filme nessa temperatura. Se por um lado a reticulação contribui para a densificação do filme, reduzindo dessa forma a permeabilidade do mesmo, por outro lado pode modificar a resistência mecânica do filme tornando-o quebradiço e prejudicando inclusive a coesão com o substrato.

Comparando a Figura 18 com a Figura 12 parece que o tratamento com hidróxido de sódio teve efeito positivo em todos os sistemas. Ao ar e a 60 °C com hidróxido de sódio desenvolveu potencial mais positivo. Em 120 °C quase não se nota diferença.

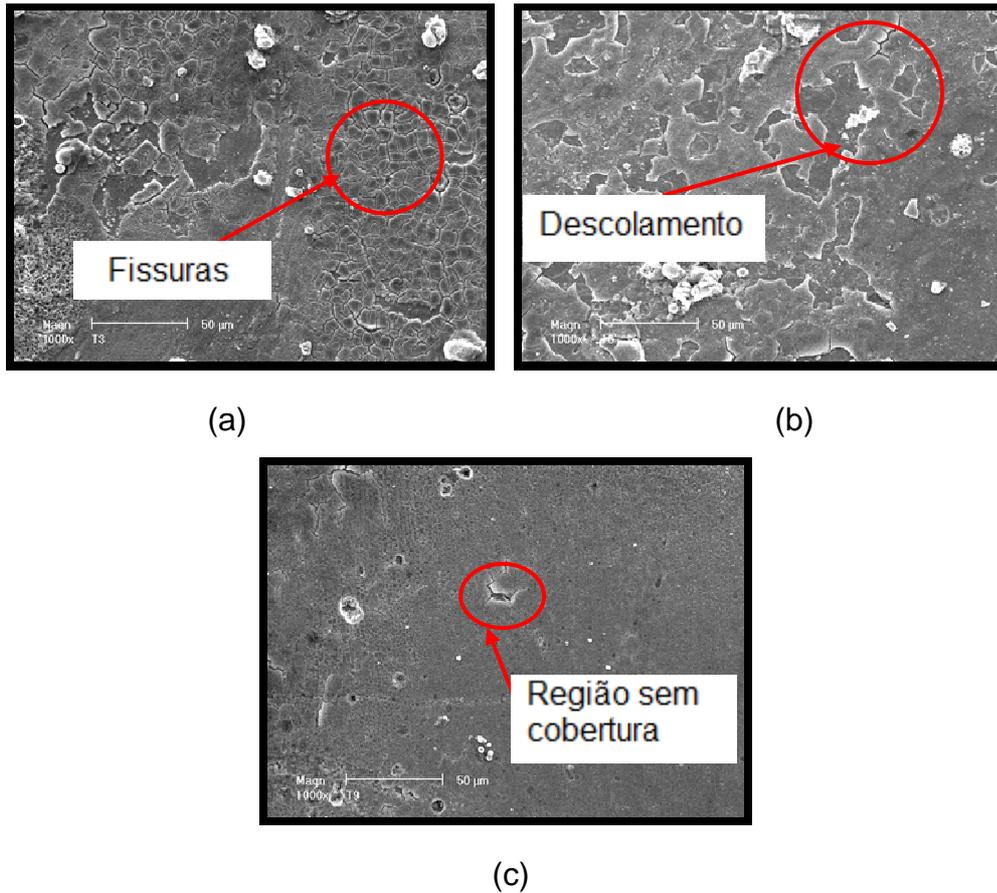


**Figura 19: Curvas de polarização para as amostras de aço 1020 pré-tratadas com hidróxido de sódio e aplicação de filme híbrido.**

### 5.1.3. Revestimento híbrido obtido sobre substrato com camada de conversão de cério

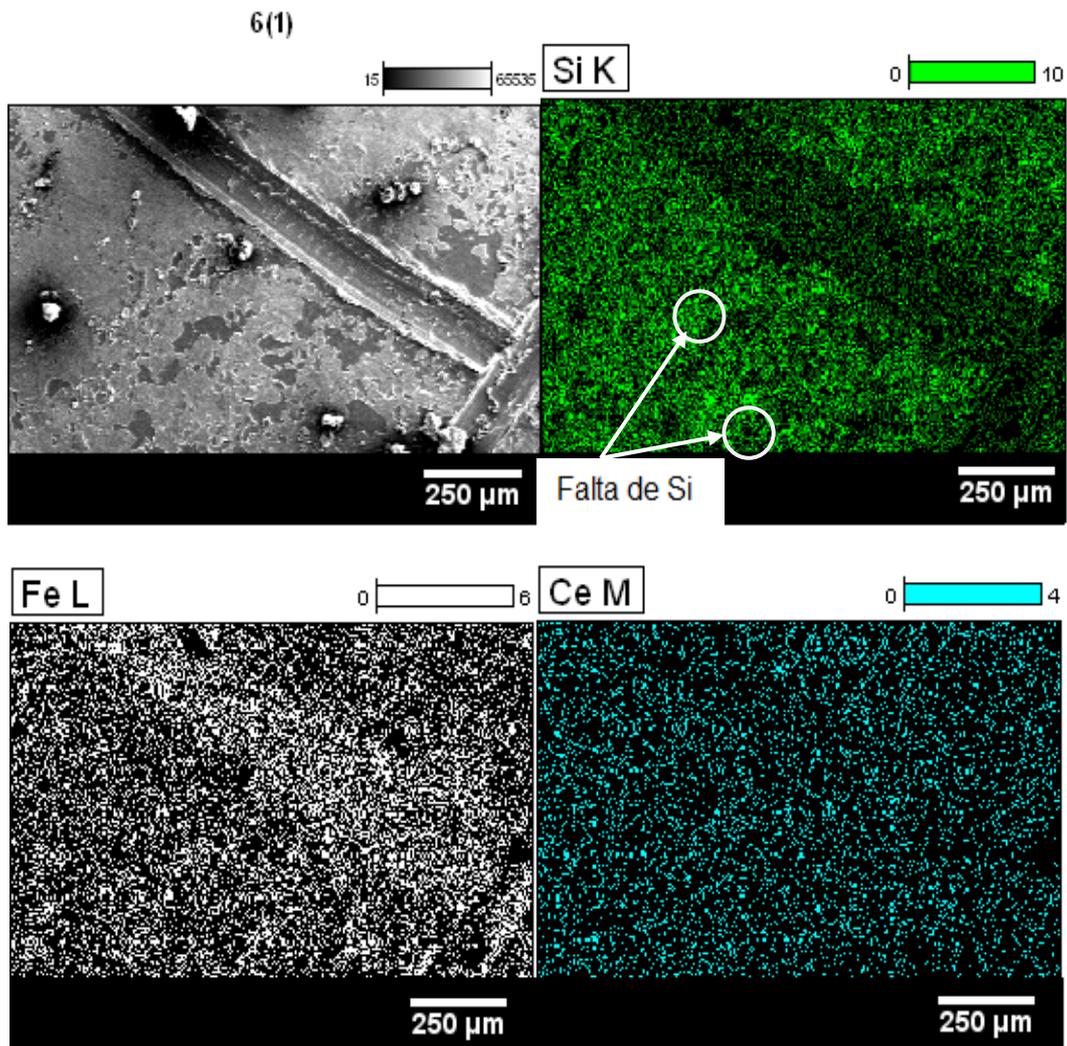
#### **Morfologia dos filmes e aderência ao substrato**

Para os filmes obtidos com pré-tratamento com camada de conversão de cério observou-se que o filme formado não apresentou cobertura regular. Percebe-se a presença de fissuras, descolamento do filme e inclusive a presença de regiões sem cobertura de filme (Figura 20).



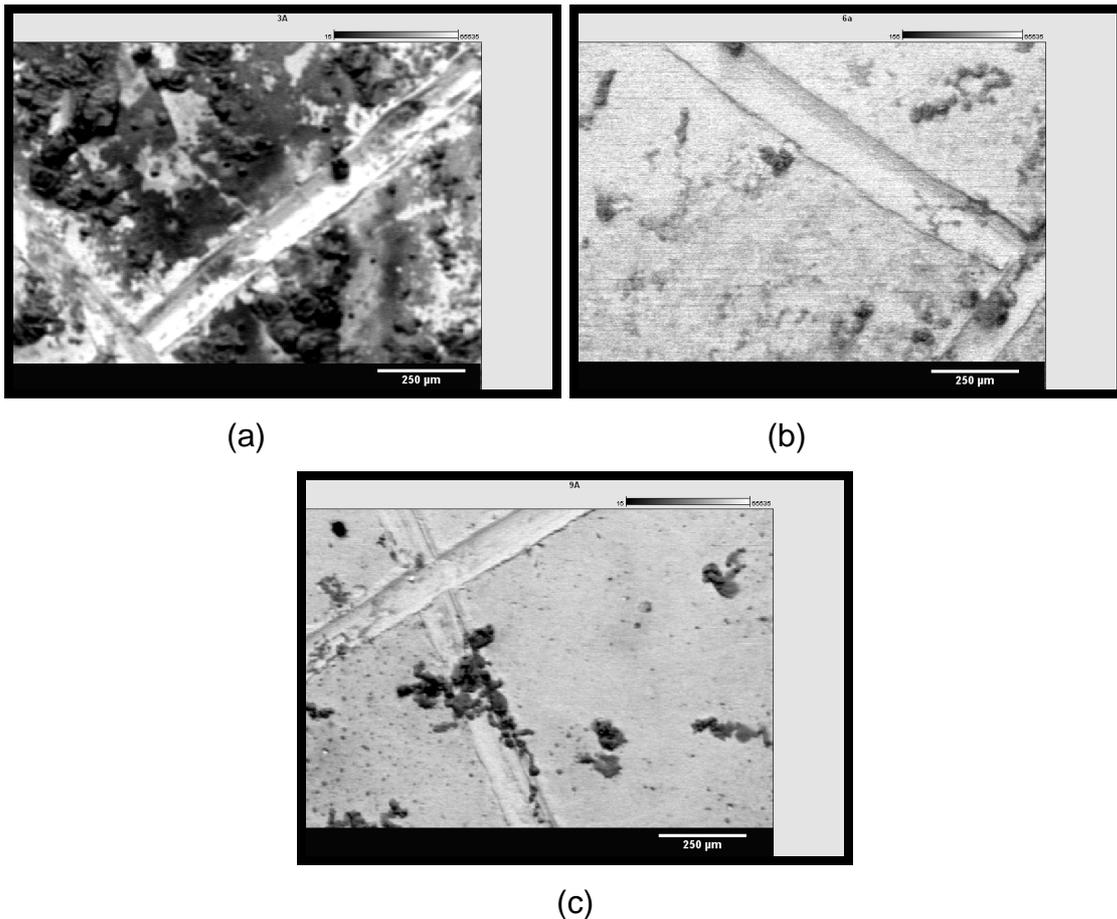
**Figura 20: Imagens de MEV de aço 1020 pré-tratado com Cério com aplicação de filme híbrido curado (a) ao ar (b) à 60°C e (c) à 120°C.**

No mapeamento feito por MEV/EDS também é possível observar a presença de falhas no mapeamento do silício e do cério, indicando dessa forma a descontinuidade do filme híbrido (Figura 21).



**Figura 21: Mapeamento MEV/EDS da amostra pré-tratada com Cério e com aplicação de filme híbrido curado a 60°C.**

Além da falta de homogeneidade do filme, também foi constatada a falta de aderência do filme ao substrato, como pode ser visto na Figura 22. As regiões claras indicam as regiões onde o filme foi removido após teste de aderência.



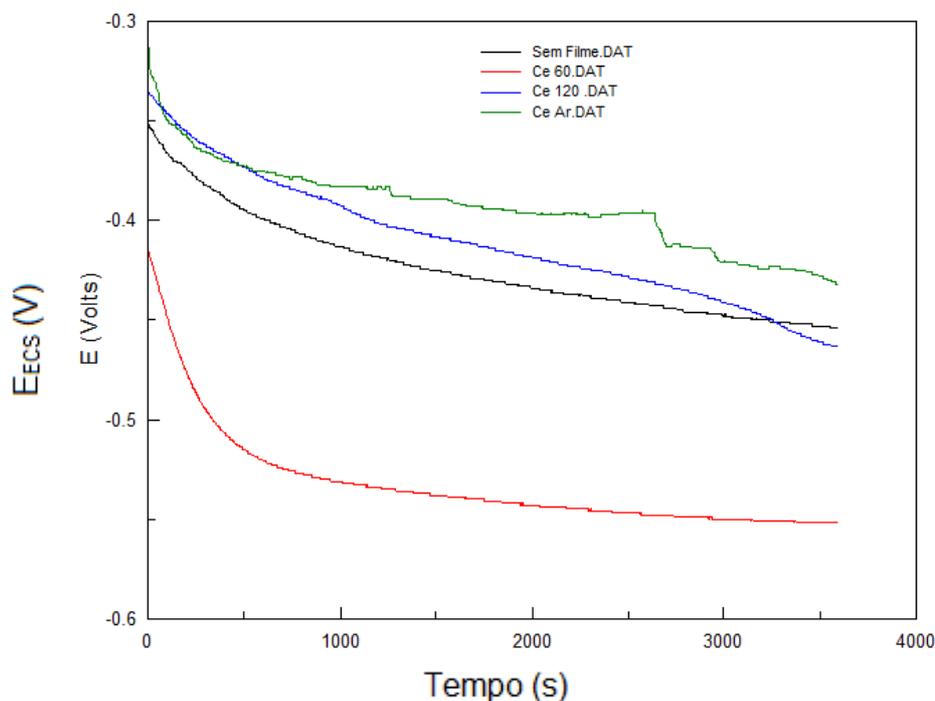
**Figura 22: Imagens de MEV (elétrons retroespalhados) das amostras em aço 1020 com camada de conversão de cério e aplicação de filme híbrido, curado (a) ao ar, (b) a 60 °C e (c) a 120 °C após teste de aderência.**

Como pode ser visto na Figura 22, a aderência do filme híbrido ao substrato foi comprometida para todos os filmes obtidos sobre o substrato pré-tratado com camada de conversão, independentemente da temperatura de cura empregada. Após o teste de aderência com a fita adesiva, foram observadas apenas pequenas porções de filme aderido ao substrato, correspondendo a um descolamento maior de 65%, o que é classificado segundo a norma ASTM D3359 como grau 0B.

### **Comportamento eletroquímico**

Como pode ser visto na Figura 23, ocorre um deslocamento no potencial de circuito aberto para a amostra curada ao ar e a 120 °C em direção de potencial menos ativos comparativamente ao substrato sem revestimento.

Enquanto a amostra curada a 60 °C apresentou o deslocamento em direção a potenciais mais ativos. Esse comportamento pode estar associado às propriedades da camada de conversão já que o cério pode agir tanto como inibidor anódico ou catódico.

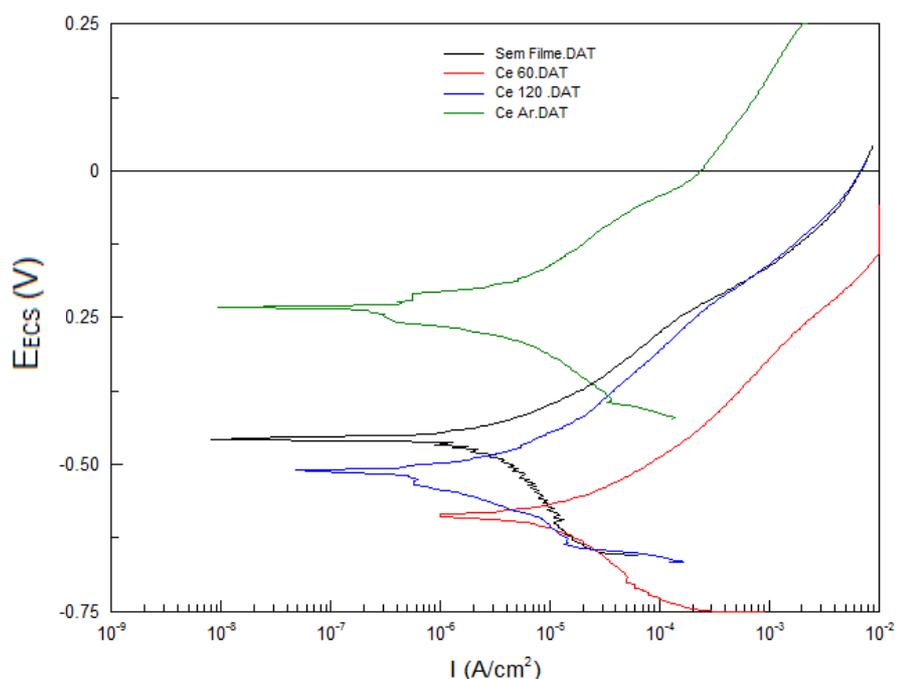


**Figura 23: Potencial de circuito aberto das amostras de aço 1020 com camada de conversão de cério e com aplicação de filme híbrido.**

A partir das curvas de polarização potenciodinâmicas (Figura 24), pode-se observar que a amostra revestida com filme curado ao ar apresentou o melhor comportamento, comparativamente aos demais sistemas. Contudo, imagens obtidas no MEV indicaram que a formação do filme não é regular. Dessa forma, o comportamento observado na curva de polarização está associado possivelmente ao efeito da camada de conversão de cério e não ao efeito da barreira do filme híbrido. O cério atua nesse caso como inibidor de corrosão, diminuindo os valores de densidade de corrente desenvolvidos pelo sistema<sup>(43)</sup>. No entanto, o mesmo efeito da camada de conversão do cério não é observado para os revestimentos curados a 60 e 120 °C, o que indica a possível degradação da camada de conversão com o aumento da temperatura de cura. Além disso, o efeito da cobertura pelo filme híbrido também exerce influência; ainda que essa camada seja descontínua. Como se pode observar

na Figura 20, o filme curado a 120 °C corresponde a aquele com melhor cobertura.

Comparando a Figura 23 com Figura 12, em 60 °C, o comportamento um pouco melhor com Ce. Em 120 °C temos mais ou menos o mesmo comportamento, já ao ar foi melhor.



**Figura 24: Curvas de polarização para as amostras de aço 1020 com camada de conversão de cério e aplicação de filme híbrido.**

#### 5.1.4. Conclusões Parciais

A partir dos resultados obtidos pode-se constatar que o pré-tratamento tem importante influência sobre a formação e propriedade do filme obtido sobre o aço AISI 1020.

Observou-se a formação de filmes com cobertura regular tanto para amostras sem pré-tratamento, como para as amostras tratadas com hidróxido de sódio. As amostras pré-tratadas com camada de conversão de cério apresentam dificuldade para uma formação regular do filme híbrido.

Contudo, os revestimentos obtidos sobre amostras pré-tratadas com camada de conversão de cério e curados ao ar, foram aqueles que

apresentaram melhor resistência à corrosão, evidenciada o efeito inibidor do Ce quando presente na camada de conversão.

O efeito da temperatura de cura varia para cada sistema de pré-tratamento, o que evidencia a importância da consideração desse parâmetro quando o processo de pré-tratamento é escolhido.

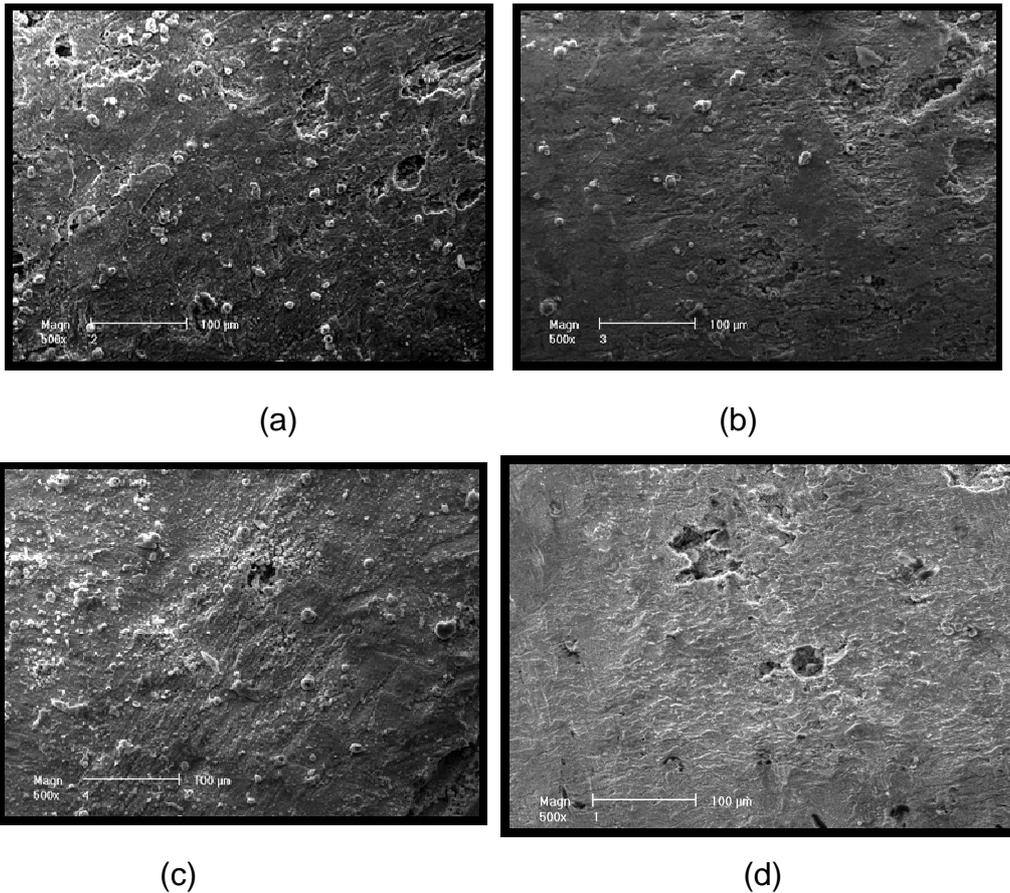
Pode-se propor um sistema com pré-tratamento com hidróxido de sódio e revestimento com Ce para o aço AISI 1020.

## **5.2. Efeito do Pré-Tratamento e da Temperatura de Cura: Substrato Aço Estrutural CA50.**

### **5.2.1. Revestimento híbrido obtido sobre substrato sem tratamento**

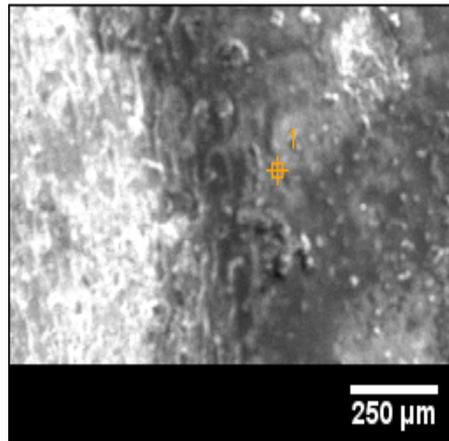
#### **Caracterização morfológica**

Nas amostras de aço estrutural com aplicação de filme híbrido sem pré-tratamento é possível observar que não há evidência de fissura no filme formado sobre o substrato, como pode ser observado na Figura 25.

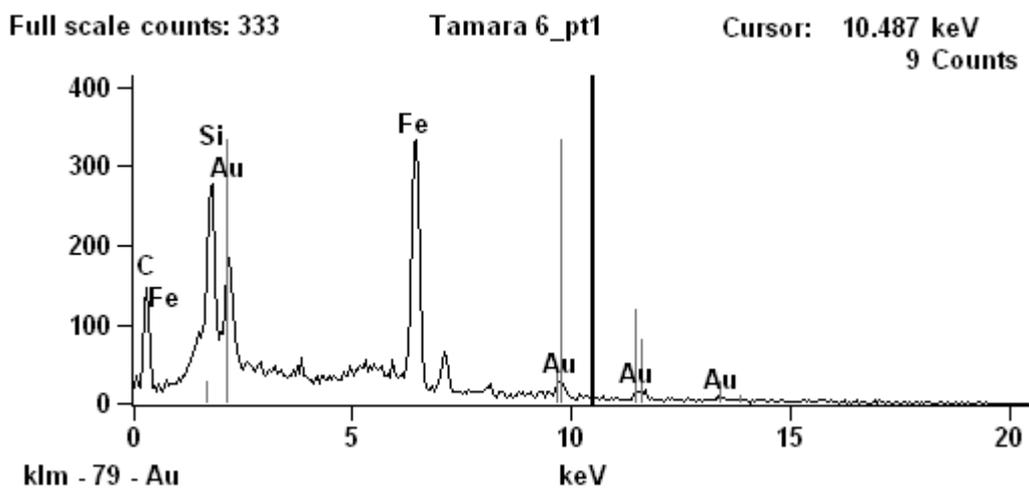


**Figura 25: Imagens obtidas no MEV para as amostras de aço estrutural sem pré-tratamento e aplicação de filme híbrido curado (a) ao ar, (b) à 60°C, (c) à 120°C e (d) sem revestimento**

Na Figura 26 (a) é mostrada a imagem de MEV da amostra sem pré-tratamento curada a 60 °C e (b) a análise de composição química pontual (no ponto 1), onde é observada a presença de silício, o que evidencia a formação de uma camada de filme.



(a)

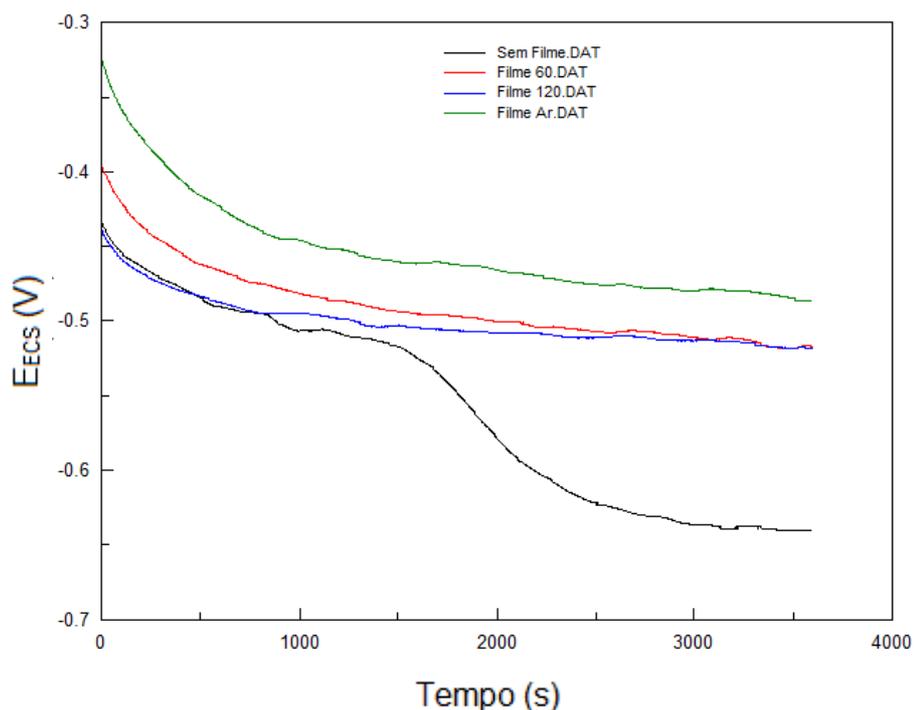


(b)

**Figura 26: Amostra de aço estrutural sem pré-tratamento e aplicação de filme híbrido curada a 60 °C. (a) imagem obtida no MEV e (b) análise por EDS no ponto 1.**

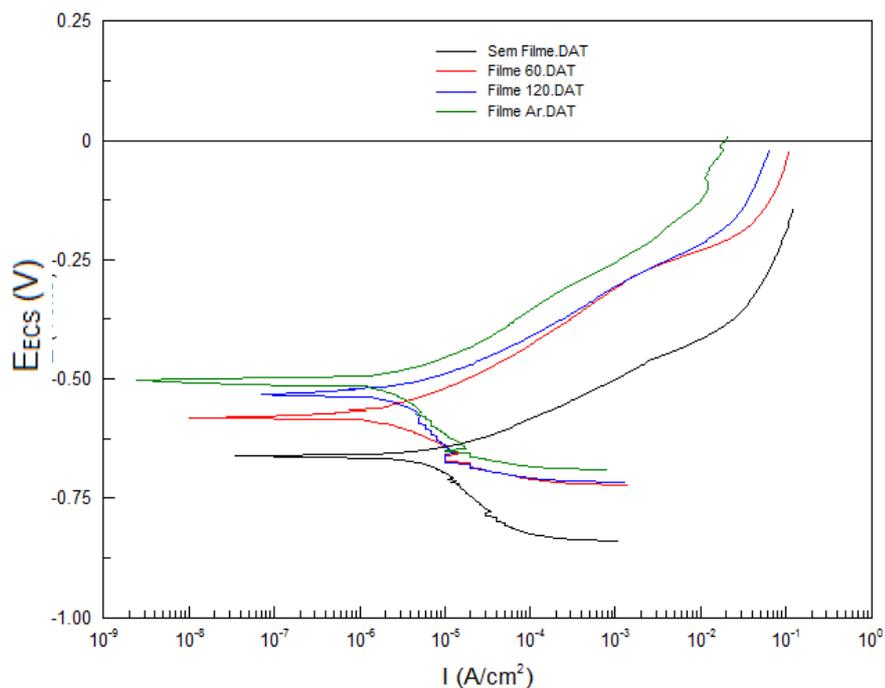
### **Comportamento eletroquímico**

A partir do monitoramento do potencial de circuito aberto, (Figura 27), não foi possível observar uma diferença significativa para as diferentes temperaturas de cura. No entanto, de um modo geral os substratos revestidos com filmes híbridos apresentaram potenciais menos ativos em relação ao substrato não revestido.



**Figura 27: Potencial de circuito aberto da amostras de aço estrutural sem pré-tratamento e com aplicação de filme híbrido.**

A partir das curvas de polarização (Figura 28) é possível observar que as amostras revestidas com filmes híbridos apresentaram, em geral, um comportamento muito semelhante entre si. No entanto, pode-se observar uma diminuição dos valores de densidade de corrente desenvolvidos pelos substratos revestidos com filme híbrido em relação ao substrato sem revestimento.

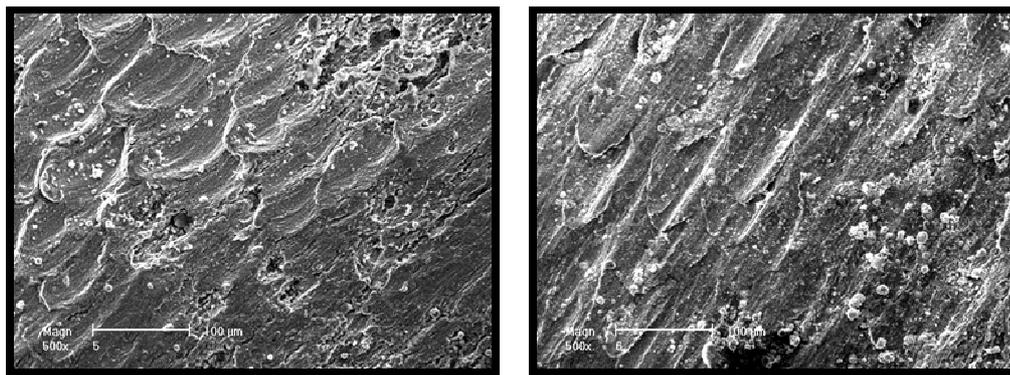


**Figura 28: Curvas de polarização das amostras de aço estrutural sem pré-tratamento e aplicação de filme híbrido.**

### 5.2.2. Revestimento híbrido obtido sobre substrato com hidróxido de sódio

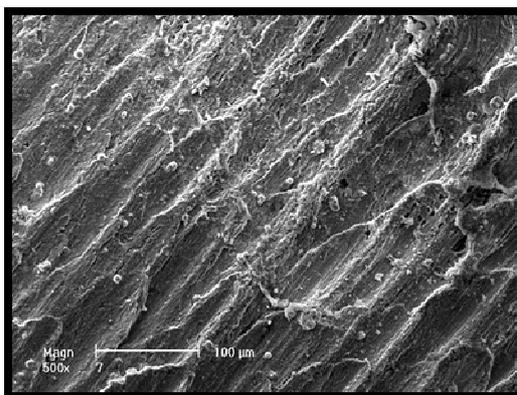
#### Caracterização Morfológica

No aço estrutural, o filme híbrido também foi aplicado sobre as amostras pré-tratadas com hidróxido de sódio. As imagens obtidas no MEV para essas amostras são apresentadas na Figura 29.



(a)

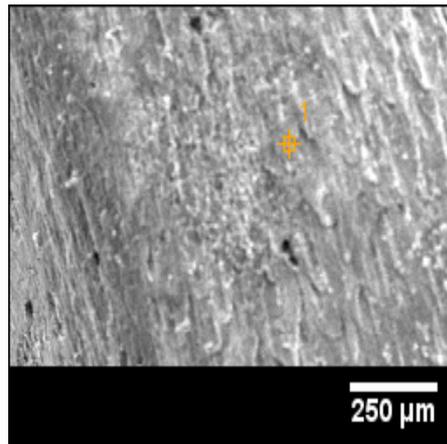
(b)



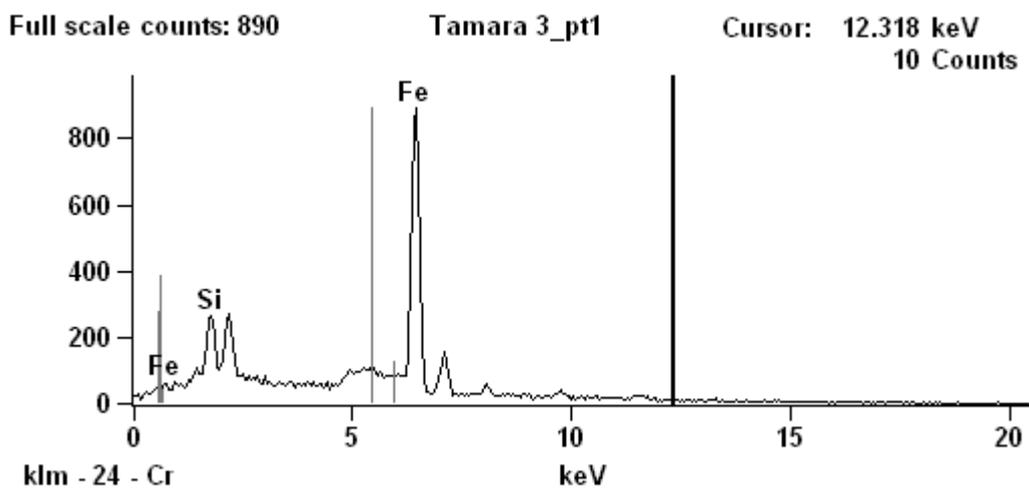
(c)

**Figura 29: Imagens obtidas no MEV das amostras de aço estrutural com pré-tratamento de hidróxido de sódio e aplicação de filme híbrido curada (a) ao ar, (b) à 60°C e (c) à 120°C.**

Como pode ser visto na Figura 29, não há evidência de descontinuidade no filme, observa-se apenas a morfologia do substrato. Para comprovar a presença da camada de filme híbrido realizou-se a análise de composição do filme por EDS (Figura 30). A análise mostra a presença de silício na superfície do metal, o que evidêcia a formação da camada de filme híbrido.



(a)

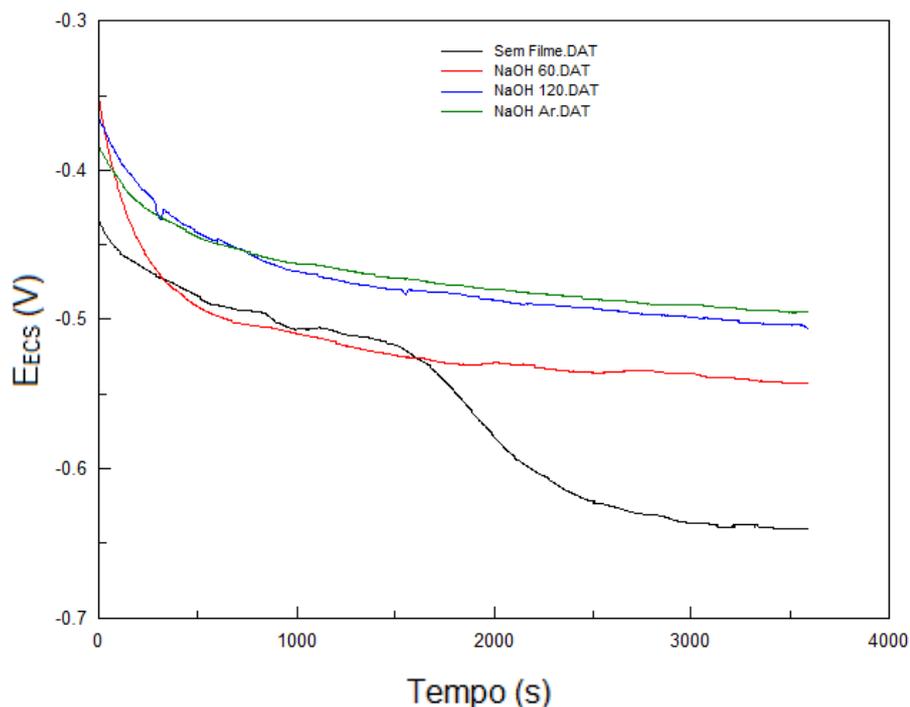


(b)

**Figura 30: Amostra de aço estrutural com pré-tratamento de hidróxido de sódio e aplicação de filme híbrido curado a 60 °C. (a) imagem obtida no MEV e (b) análise por EDS no ponto 1.**

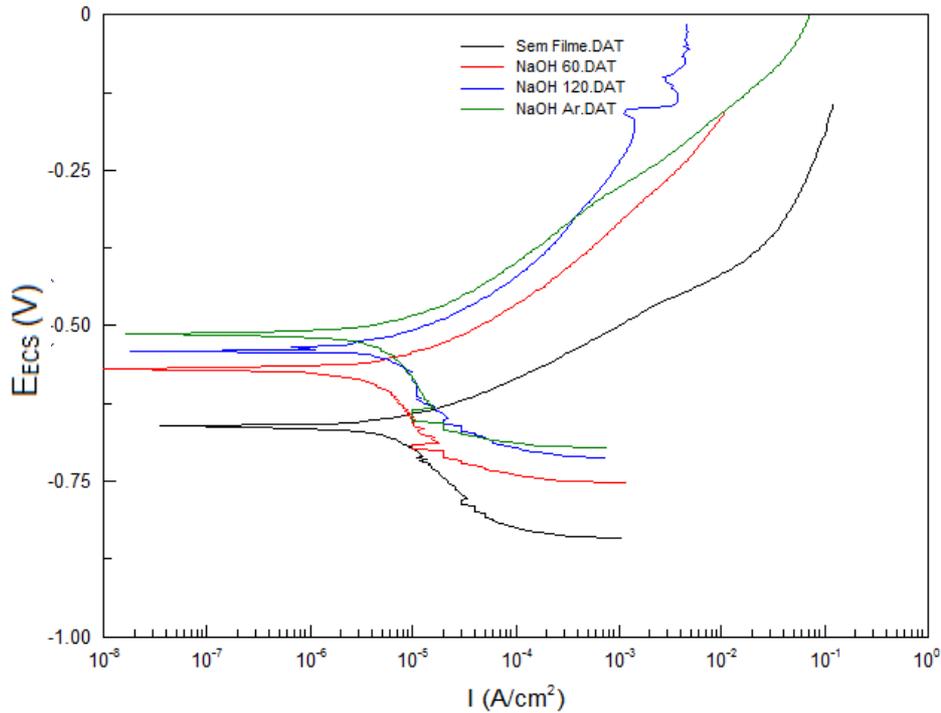
### **Comportamento eletroquímico**

A partir do monitoramento do OCP das amostras pré-tratadas com hidróxido de sódio (Figura 31), pode-se observar um comportamento muito semelhante aquele obtido para as amostras sem pré-tratamento. Ou seja, não foi possível observar uma diferença significativa em função das diferentes temperaturas de cura e os substratos revestidos com filmes híbridos apresentaram potenciais menos ativos em relação ao substrato não revestido.



**Figura 31: Potencial de circuito aberto das amostras de aço CA 50 pré-tratadas com hidróxido de sódio e com aplicação de filme híbrido.**

A partir das curvas de polarização potenciodinâmicas (na Figura 32) é possível observar que as amostras com pré-tratamento com hidróxido de sódio, revestidas com filmes híbridos apresentaram comportamento muito semelhante para as várias temperaturas de curas. Contudo, observou-se uma diminuição dos valores de densidade de corrente desenvolvidos pelos substratos revestidos com filme híbrido, em relação ao substrato sem revestimento. Sendo que, a amostra curada ao ar foi a que desenvolveu menor densidade de corrente na varredura anódica, com comportamento muito semelhante à amostras curadas a 120 °C.

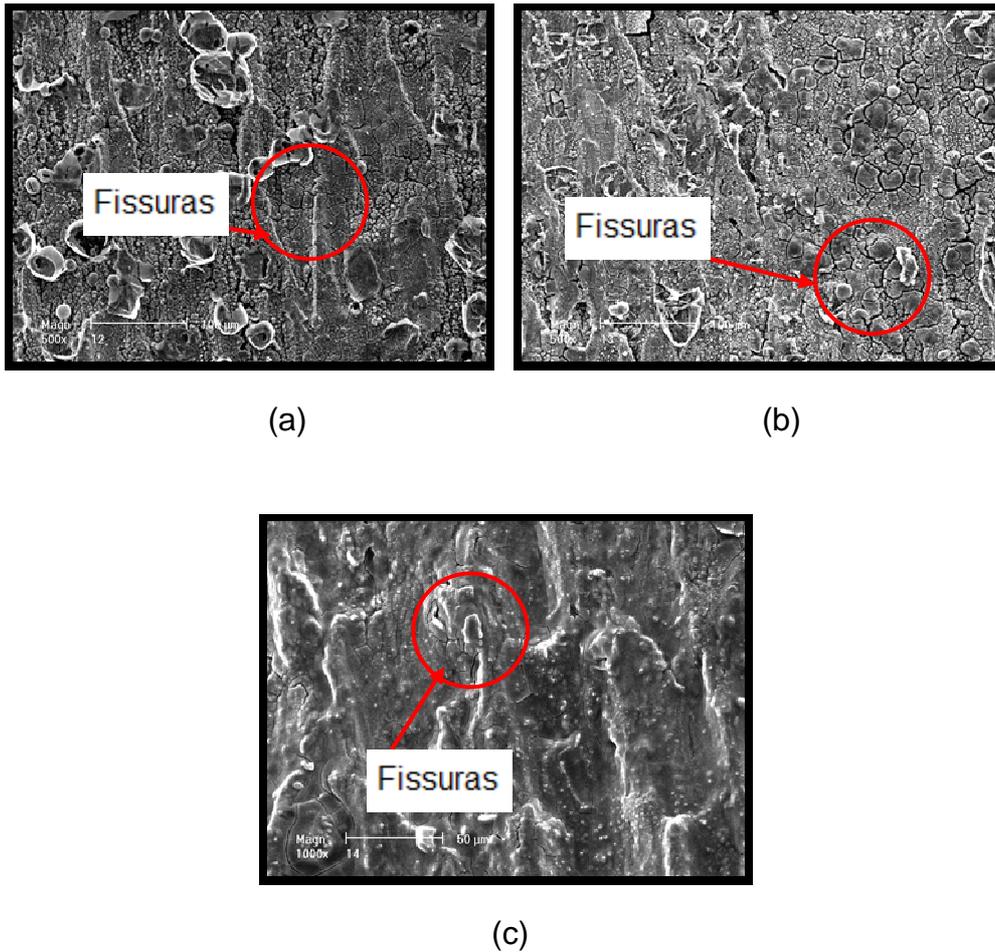


**Figura 32: Curvas de polarização para as amostras de aço estrutural pré-tratadas com hidróxido de sódio e aplicação de filme híbrido.**

### **5.2.3. Revestimento híbrido obtido sobre substrato com camada de conversão de cério**

#### **Caracterização morfológica**

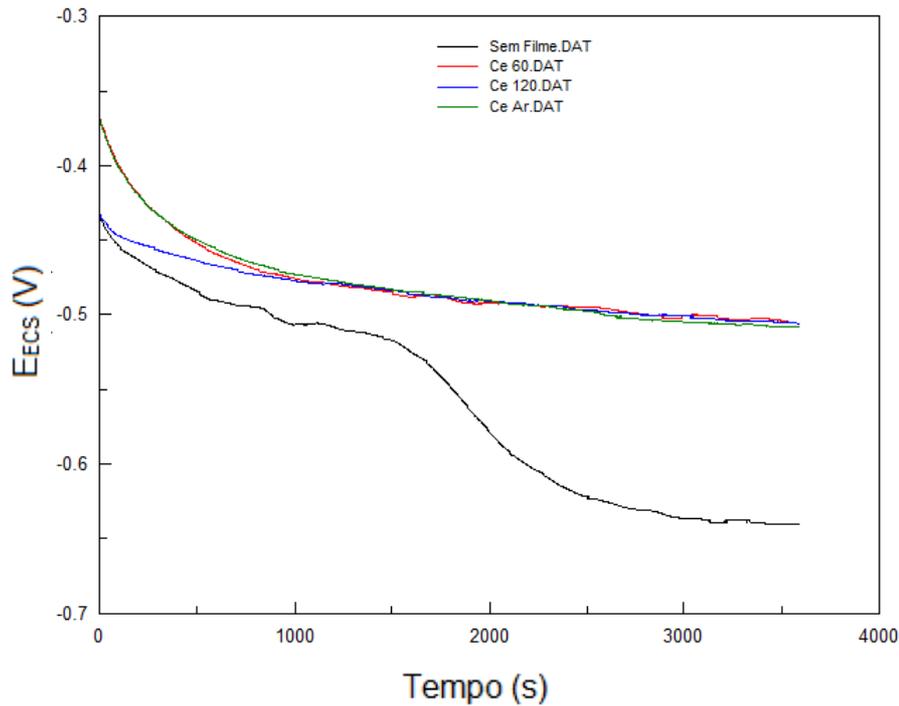
A Figura 33 mostra as imagens obtidas no MEV para as amostras de aço estrutural pré-tratadas com camada de conversão de cério e revestidas com filme híbrido. É possível observar que não ocorre a formação de um filme regular, e, além disso, o filme apresenta-se fissurado. Esse comportamento é muito semelhante aquele observado para as amostras de aço AISI 1020 pré-tratadas com camada de conversão de cério (Figura 20).



**Figura 33: Imagens obtidas no MEV das amostras de aço estrutural com camada de conversão de cério e aplicação de filme híbrido curado (a) ao ar, (b) à 60°C e (c) à 120°C.**

### **Comportamento eletroquímico**

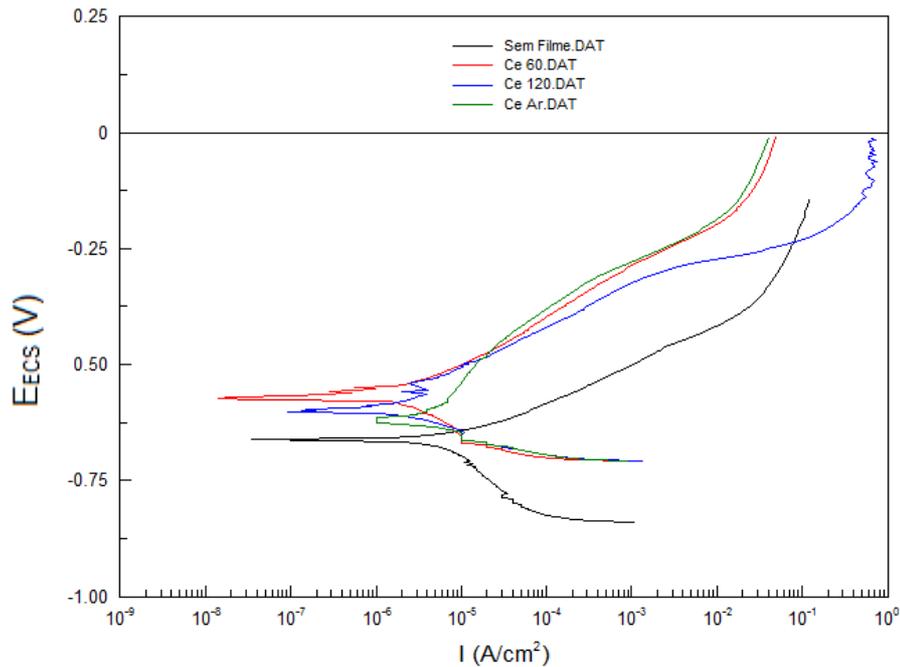
A partir do monitoramento do OCP, Figura 34, pode-se verificar que há um deslocamento para potenciais menos ativos para as amostras revestidas com filmes híbridos em relação ao aço estrutural sem revestimento. Contudo, os sistemas não apresentaram diferença entre as diversas temperaturas de cura.



**Figura 34: Potencial de circuito aberto das amostras de aço estrutural com camada de conversão de cério e aplicação de filme híbrido.**

Na Figura 35, também é possível observar uma diminuição nos valores de densidade de corrente desenvolvidos pelos substratos de aço pré-tratado com camada de conversão de Ce e revestidos com filmes híbridos, em relação ao aço estrutural não revestido. No entanto, o comportamento das amostras revestidas com filmes híbridos é muito semelhante, indicando que não há um efeito importante da temperatura.

A diminuição nos valores de densidade de corrente, desenvolvidos pelos substratos de aço pré-tratados com camada de conversão de Ce (Figura 35), pode estar associada ao efeito inibidor do cério presente na camada de conversão, considerando que no caso desses filmes o efeito barreira foi comprometido pela presença de fissuras no revestimento (Figura 33).



**Figura 35: Curvas de polarização para as amostras de aço estrutural com camada de conversão de cério e aplicação de filme híbrido.**

#### 5.2.4. Conclusões Parciais

Nas amostras de aço estrutural, pode-se perceber que ocorreu a formação de filme híbrido nas amostras independentemente do tipo de pré-tratamento empregado. Contudo, os filmes híbridos obtidos sobre o substrato pré-tratado com camada de conversão apresentaram descontinuidades e falhas, o que prejudica o efeito barreira do mesmo. Contudo, esses revestimentos apresentaram também diminuição da densidade de corrente desenvolvida em relação ao substrato sem pré-tratamento. Esse comportamento evidencia a atuação do cério, presente na camada de conversão, como inibidor de corrosão.

Não foi observado um efeito importante da temperatura de cura do filme, sobre o comportamento eletroquímico dos sistemas estudados. No entanto os sistemas, obtidos com pré-tratamento em hidróxido de sódio curado a 60°C foi obtido o melhor resultado.

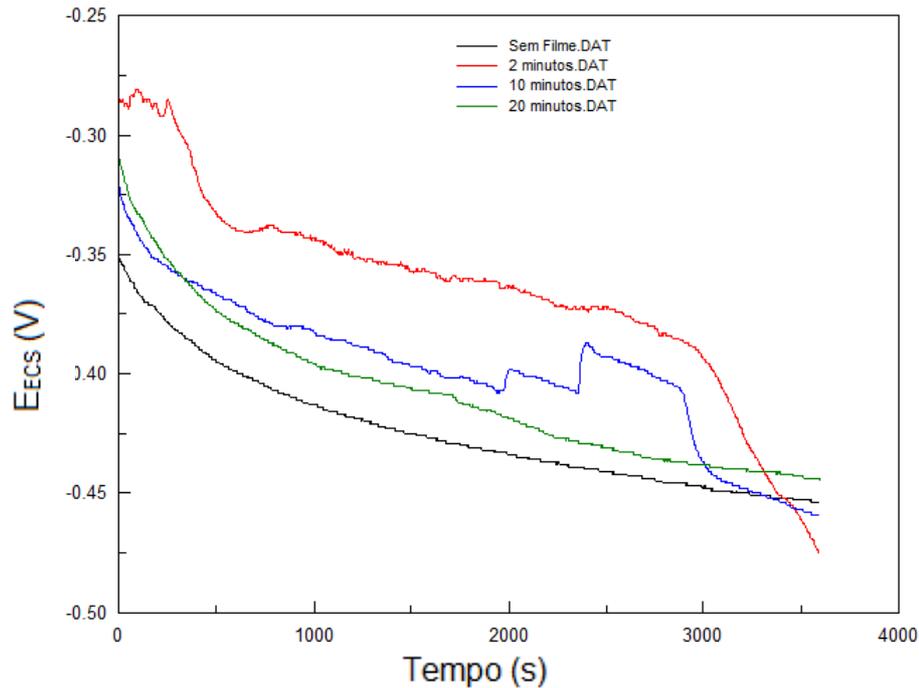
### **5.3. Efeito do Tempo de Permanência**

O tempo de permanência no sol pode influenciar na uniformidade de cobertura do filme híbrido, já que esse filme tem efeito nivelador, preenchendo dessa forma principalmente as reentrâncias em relação às protuberâncias. Considerando que a superfície do aço estrutural é bastante irregular, optou-se nesse trabalho por avaliar o efeito de permanência dos substratos no sol. Para efeito de comparação, as amostras de aço AISI 1020, que apresentam superfície bastante regular, também foram estudadas.

Para o estudo do tempo de permanência foi utilizado o pré-tratamento com hidróxido de sódio e a cura foi realizada à temperatura de 60 °C.

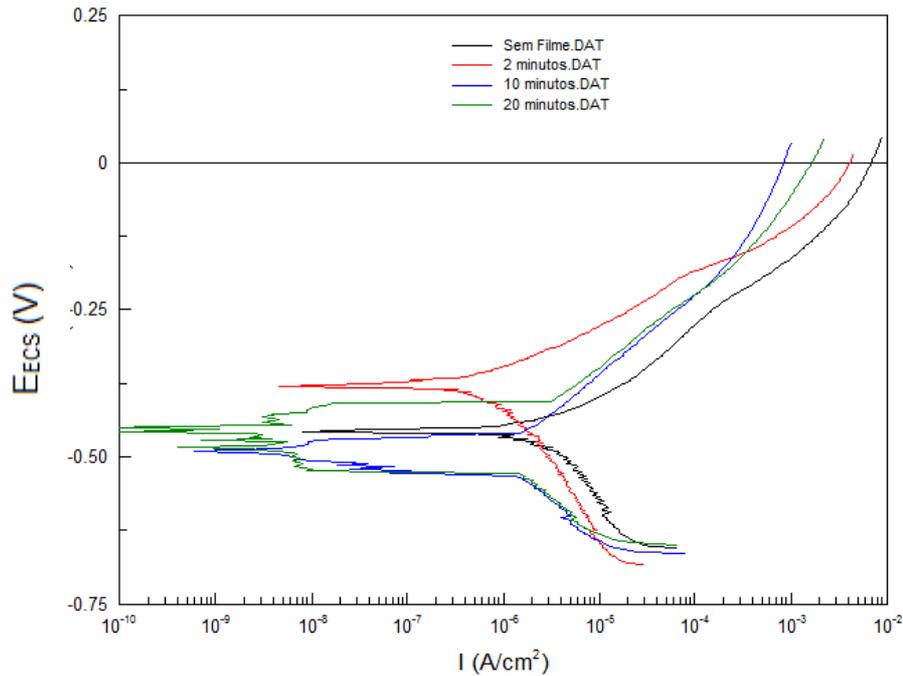
#### **5.3.1. Aço AISI 1020**

Como pode ser visto na Figura 36, todas as curvas de OCP deslocam-se para um potencial menos ativo, entretanto a que teve o melhor comportamento foi para o revestimento obtido com 2 minutos de permanência no sol.



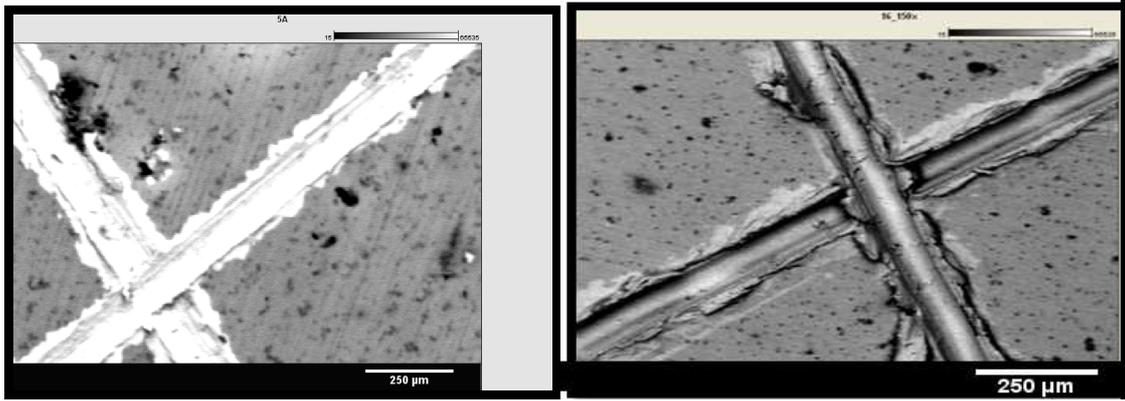
**Figura 36: Monitoramento do potencial de circuito aberto com o tempo para filmes híbridos obtidos sobre aço AISI 1020 pré-tratadas com hidróxido de sódio e curado a 60°C, com diferentes tempos de permanência no sol**

A partir das curvas de polarização potenciodinâmicas (Figura 37), é possível observar que o revestimento obtido com 2 minutos de permanência no sol foi o sistema que desenvolveu menores valores de densidade de corrente. Ainda assim, os sistemas apresentaram pouca diferença entre si quanto ao comportamento eletroquímico .



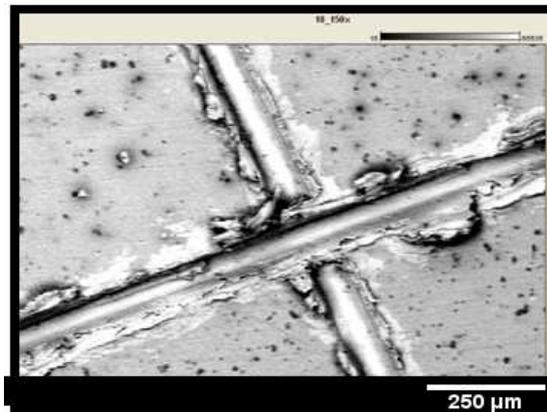
**Figura 37: Curvas de polarização para os filmes híbridos obtidos sobre aço AISI 1020 com diferentes tempos de permanência no sol**

A partir das imagens obtidas no MEV para as amostras após o ensaio de aderência, não é possível observar diferença importante entre os três sistemas estudados. Todas as amostras apresentaram o mesmo grau de aderência. Como observado na Figura 38 todas as amostras mostram apenas um pequeno deslocamento próximo à região onde foram realizados os traços com estilete e de acordo com a norma ASTM D 3359, podem ter a aderência classificada como grau 4B.



(a)

(b)

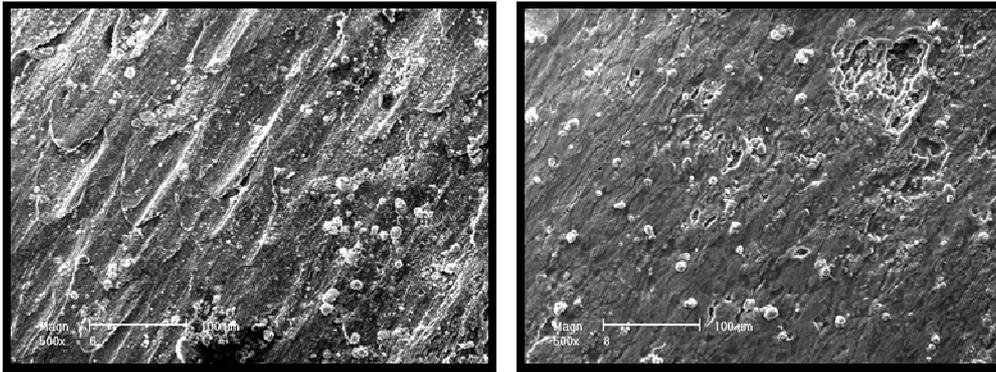


(c)

**Figura 38: Imagens obtidas no MEV para as amostras de aço AISI 1020 pré-tratadas com hidróxido de sódio curadas a 60 °C com (a) 2 minutos de imersão, (b) 10 minutos de imersão e (c) 20 minutos de imersão.**

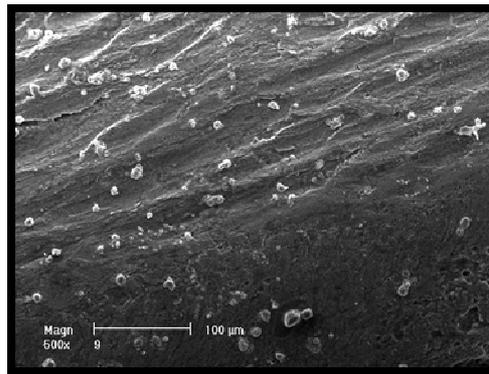
### **5.3.2. Aço Estrutural**

A partir das imagens obtidas no MEV (Figura 39) não é possível perceber a presença de descontinuidades em todos os sistemas estudados.



(a)

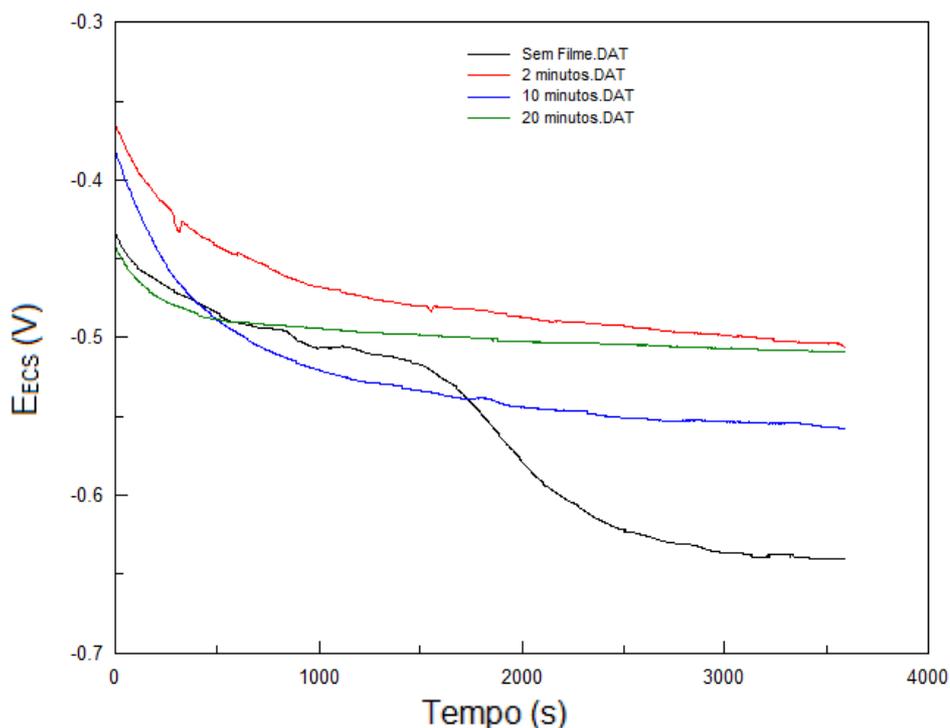
(b)



(c)

**Figura 39: Imagens de MEV das amostras de aço estrutural com pré-tratamento de hidróxido de sódio e aplicação de filme híbrido curado a 60 °C e com tempo de imersão de (a) 2 minutos, (b) 10 minutos e (c) 20 minutos.**

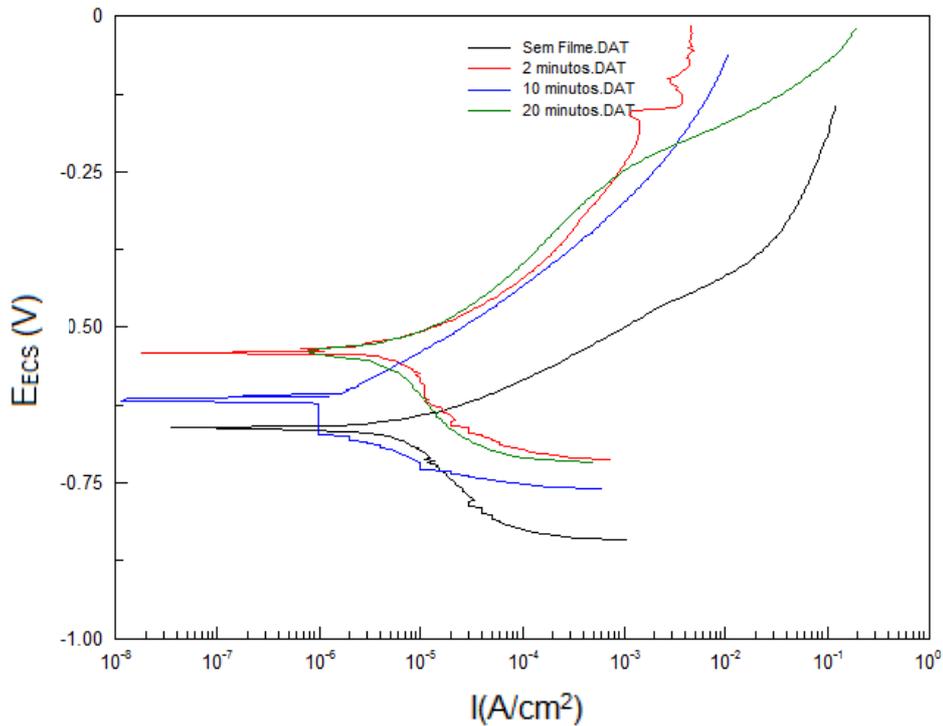
A partir do monitoramento do potencial de circuito aberto (Figura 40) é possível observar o deslocamento dos potenciais em direção a potenciais menos ativos. Contudo, a diferença de comportamento entre os sistemas não é muito significativa.



**Figura 40: Monitoramento do potencial de circuito aberto com o tempo para os filmes híbridos obtidos sobre aço estrutural com diferentes tempos de permanência no sol**

A partir das curvas de polarização potenciodinâmicas (Figura 41), é possível observar que os três sistemas apresentaram um importante deslocamento da curva anódica em relação ao aço estrutural sem filme, mas pequeno deslocamento entre os diferentes tempos de imersão. Ainda, é possível observar que os filmes obtidos com 2 e 20 minutos foram aqueles que apresentaram deslocamento do potencial de corrosão em relação ao substrato sem revestimento e ao filme obtido com 10 minutos de imersão. De qualquer forma não há evidência do efeito importante do tempo de imersão sobre o comportamento eletroquímico dos sistemas estudados.

Entretanto, é importante salientar que esse tempo de permanência pode variar de acordo com o precursor silano empregado.<sup>(6)</sup>



**Figura 41: Curvas de polarização para os filmes híbridos obtidos sobre aço estrutural com diferentes tempos de permanência do aço estrutural no sol**

### 5.3.3. Conclusões Parciais

A partir dos resultados obtidos não foi possível evidenciar efeito do aumento do tempo de permanência no sol sobre as características dos filmes obtidos, independentemente do substrato estudado. Os filmes obtidos com 2 minutos de permanência apresentam um comportamento, muito semelhante aos demais sistemas.

## 6. CONCLUSÕES

Os resultados obtidos mostraram a influência dos parâmetros operacionais (temperatura de cura e pré-tratamento) sobre as propriedades dos filmes híbridos obtidos sobre aço AISI 1020 e aço estrutural.

Os filmes obtidos, de modo geral, promoveram a proteção contra corrosão tanto do aço AISI 1020 quanto do aço estrutural CA50, contudo, o efeito ainda não é muito eficiente.

Para os filmes híbridos obtidos sobre aço estrutural e aço AISI 1020, pode-se perceber que há formação do filme independentemente do tipo de pré-tratamento empregado. No entanto, os filmes híbridos obtidos sobre o substrato pré-tratado com camada de conversão apresentaram descontinuidades e falhas, comprometendo dessa forma o efeito barreira do filme.

Para o substrato de aço AISI 1020, os revestimentos obtidos sobre amostras pré-tratadas com camada de conversão de cério e curados ao ar foram aqueles que apresentaram melhor resistência à corrosão, evidenciando o efeito inibidor do Ce quando presente na camada de conversão.

Para os filmes obtidos sobre o aço estrutural CA50 não foi observado, um efeito importante da temperatura de cura do filme ou do pré-tratamento empregado.

O tempo de permanência no sol não afetou as características dos filmes obtidos, independentemente do substrato estudado.

## **7. SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS**

Visando complementar o estudo dos filmes obtidos neste trabalho, sugerem-se os seguintes temas:

- Avaliar outros processos para aplicação do filme híbrido; pincel e spray;
- Estudar o efeito do pH do sol sobre as características do filme;
- Variar a concentração de silano, a fim de aumentar a espessura da camada;
- Avaliar técnica de cura de filme híbrido por UV;
- Avaliar outros precursores silanos sobre o substrato de aço estrutural, como GPTMS, BTSE, VS entre outros;
- Analisar o filme formado por espectroscopia de impedância eletroquímica.

## 8. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

---

[1] JAMES, A.S., THOMAS, K., MANN, P., WALL, R. The role and impacts of surface engineering in environmental design. *Materials and Design* 26 (2005) 594–601

[2] COSTA, M.V., OLIVEIRA, C.T., MENEZES, T.L., MULLER, I.L., MALFATTI, C.F. Electrochemical study of silane films and chromate conversion coatings applied on zinc coatings. ICAM, Rio de Janeiro, 2009.

[3] TAMBORIM, S.M., MAISONNAVE, A.P.Z, AZAMBUJA, D.S., ENGLERT, G.E..An electrochemical and superficial assessment of the corrosion behavior of AA 2024-T3 treated with metacryloxypropylmethoxysilane and cerium nitrate. *Surface & Coatings Technology* 202 (2008) 5991–6001

[4] KUN ST, S.R., TESSARO, G., BRANDOLT, C.S., MENEZES, T.L., OLIVEIRA, C.T., MALFATTI, C.F. Influência da cura do silano com pré-tratamento na resistência à corrosão do aço galvanizado para a indústria da Construção Civil. Congresso Brasileiro do Concreto, Fortaleza, 2010.

[5] MONTEMOR, M.F., FERREIRA, M.G.S. Analytical and microscopic characterisation of modified bis-[triethoxysilylpropyl] tetrasulphide silane films on magnesium AZ31 substrates. *Progress in Organic Coating* 60 (2007) 228-237.

[6] BOSARDI, K. Nanotecnologia aplicada a tratamentos superficiais para aço carbono 1020 como alternativa ao fosfato de zinco. Dissertação (mestrado) – Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, 2007.

[7] CHIAVERINI, V. Aços e Ferros Fundidos. São Paulo: Associação Brasileira de Metais. 1981 p. 185 - 196

---

[8] CALLISTER, W.D.JR. Ciência e engenharia de materiais – uma introdução. LTC, Rio de Janeiro, 2008.

[9] ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. **NBR 7480**: Barras e fios de aço destinados a armaduras para concreto armado. São Paulo, 1996

[10] ABNT 7480/2007 – Aço destinados a armadura para estruturas de concreto armada – Especificação. 2007.

[11][http://www.lem.ep.usp.br/pef2604/Distrib/PEF605AULA2\\_ACO ESTRUTURAL.pdf](http://www.lem.ep.usp.br/pef2604/Distrib/PEF605AULA2_ACO ESTRUTURAL.pdf) acessado em 03/06/2011.

[12] GENTIL, V. Corrosão. 4<sup>o</sup> Edição, LTC, 2003, 201-212.

[13] POURBAIX, M. Lectures on electrochemical corrosion. Plenum Press – New York – 1973.

[14] CAPIOTO, N. Uso de silano BTSE como protetivo contra a corrosão de laminado de aço carbono. Dissertação (mestrado) – Escola Politécnica, Universidade de São Paulo, 2006.

[15] ISAIA, G.C., Concreto: ensino, pesquisa e realizações. V2 IBRACON, São Paulo, 2005.

[16] BELLEZZE, T., MALAVOLTA, M., QUARANTA, A., RUFFINI, N., ROVENTI, G. Corrosion behaviour in concrete of three differently galvanized steel bars. Cement & Concrete Composites 28 (2006) 246–255

[17] TITTARELLI, F., BELLEZZE, T. Investigation of the major reduction reaction occurring during the passivation of galvanized steel rebars. Corrosion Science 52 (2010) 978–983

---

[18] SIMESCU, F., IDRISSE, H. Corrosion behaviour in alkaline medium of zinc phosphate coated steel obtained by cathodic electrochemical treatment. *Corrosion Science* 51 (2009) 833–840

[19] SINGH, D.D.N., GHOSH, R. Molybdenum–phosphorus compounds based passivator to control corrosion of hot dip galvanized coated rebars exposed in simulated concrete pore solution. *Surface & Coatings Technology* 202 (2008) 4687–4701

[20] OOIJ, W.J.V, ZHU, D., STACY, M., SETH, A., MUGADA, T., GANDHI, J., PUOMI, P. Corrosion Protection Properties of Organofunctional Silanes—An Overview. *TSINGHUA SCIENCE AND TECHNOLOGY*, Volume 10, Numero 6, Dezembro 2005.

[21] OOIJ, W.J.V, ZHU, D. Corrosion protection of metals by water-based silane mixtures of bis-[trimethoxysilylpropyl]amine and vinyltriacetoxysilane. *Process in Organic Coating* 49 (2004) 42-53.

[22] FERREIRA, M.G.S., DUARTE, R.G., MONTEMOR, M.F., SIMÕES, A.M.P. Silanes and rare earth salts as chromate replacers for pre-treatments on galvanised steel. *Electrochimica Acta* 49 (2004) 2927–2935

[23] CABRAL, A.M., DUARTE, R.G., MONTEMOR, M.F., FERREIRA, M.G.S. 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* 54 (2005) 322–331.

[24] SANTOS, M.C.G., SOUZA, M.E.P., YOSHIDA, I.V.P., BALLESTER, M., FREIRE, C.M.A. Estudo de filme polimérico contendo o silano vs como revestimento protetor de aço revestido com ligas eletrodepositadas (zn/fe e zn/co). 17º CBECIMat - Congresso Brasileiro de Engenharia e Ciência dos Materiais, Foz do Iguaçu, PR, 2006.

---

[25] YUAN, W., VAN OOIJ W.J. Characterization of Organofunctional Silane Films on Zinc Substrates. JOURNAL OF COLLOID AND INTERFACE SCIENCE 185(1997),197-209.

[26] OLIVEIRA, F.M. Estudo da influência de organo-silanos na resistência à corrosão de aço-carbono por meio de técnicas eletroquímicas. Tese (Doutorado) – Escola Politécnica, Universidade de São Paulo, São Paulo, 2006.

[27] SUEGAMA, P.H., MELO, H.G., RECCO, A.AC, TSCHIPTSCHIN, A.P. AOKI, I.V. Corrosion behavior of carbon steel protected with single and bi-layer of silane films filled with silica nanoparticles. Surface & Coatings Technology 202 (2008) 2850–2858

[28] DE GRAEVE, I., VERECKEN, J., FRANQUET, A., SCHAFTINGHEN, T.V., TERRYN, H. Progress in Organic Coatings 59(2007) 224-229.

[29] CORREA, P.S. Comportamento corrosivo de liga de magnésio AZ91 revestido com filmes de Metiltrietóxi silano e íons cério. Dissertação (mestrado) – Instituto de química, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre 2008.

[30] RAMOS, J.T. Obtenção e caracterização de revestimentos protetores a base de silano e sua ação combinada com tintas de proteção ao aço-carbono. Dissertação (mestrado) – Escola de engenharia, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, 2009.

[31] <http://www.sigmaaldrich.com/> acessado em 01/03/20011

[32] KUNST, S.R., SANTOS, J.N., SOUZA, J.G.J. KORB, M.A., MULLER, I.D., MALFATTI, C.F. Elaboração e caracterização de filmes de silano obtidos a partir de um sol constituído por 3- (trimetoxisililpropil)metacrilato e

---

tetraetoxisilano com adição de íons cério Conferência sobre tecnologia de equipamentos, Pernambuco, 2011.

[33] SARMENTO, V.H.V. Estrutura e propriedade de materiais híbridos siloxano-PMMA preparados pelo processo sol-gel. Tese (Doutorado) – Universidade Estadual Paulista, Araraquara, 2005.

[34] CAPELOSSI, V.R., SOUZA, P.R., AOKI I.V. Estudo eletroquímico da influência da microestrutura e do tempo de permanência do substrato na solução de hidrólise de um sulfossilano em diferentes phs na proteção contra corrosão do aço carbono “galvannealed”. INTERCORR 2010, em Fortaleza, Ceará, 2010.

[35] MAISONNAVE, A.P.Z. Revestimento á base de silanos para proteção anticorrosiva de superfície metálicas. Trabalho de conclusão de curso – Instituto de Quimica, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, 2010.

[36] GALIO, A.F., LAMAKA, S.V., ZHELUDKEVICH, M.L., DICK, L.F.P., MÜLLER, I.L., FERREIRA, M.G.S. Inhibitor-doped sol-gel coatings for corrosion protection of magnesium alloy AZ31. *Surface & Coatings Technology* 204 (2010) 1479–1486.

[37] MONTEMOR, M.F., PINTO, R., FERREIRA, M.G.S. Chemical composition and corrosion protection of silane films modified with CeO<sub>2</sub> nanoparticles. *Electrochimica Acta* 54 (2009) 5179-5189.

[38] PALOMINO, L.M., SUEGAMA, P.H., AOKI, I.V., MONTEMOR, M.F., MELO, H.G. Electrochemical study of modified cerium-silane bi-layer on Al alloy 2024-T3. *Corrosion Science* (2009).

---

[39] DAUDT, N. F. Análise da influência da adição de inibidores de corrosão em filmes a base de silanos na ação protetora ao aço carbono. Trabalho de diplomação, Engenharia de Materiais, UFRGS, 2009.

[40] AQUINO, I.P. Caracterização da superfície do aço-carbono ABNT 1008 revestida com organo silano por meio de técnica eletroquímica e físico-química. São Paulo, 2006 129p. Dissertação (mestrado) – Escola Politécnica, Universidade Federal de São Paulo.

[41] 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 (2007) 6976–6987

[42] SUBRAMARIAN, V. Silane coupling agent for corrosion protection. Dissertação PhD, Department of materials Science and Engineering, University of Cincinnati, Ohio, 1999.

[43] BUCHHEIT, R.G., MAMIDIPALLY, S.B., SCHMUTZ, P., GUAN, H. Active Corrosion Protection in Ce-Modified Hydrotalcite Conversion Coatings. *Corrosion Science Section*, Volume 58, Numero 1, 2002.

[44] ARAMAKI, K. A self-healing protective film prepared on zinc by treatment in a  $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3$  solution and modification with  $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3$ . *Corrosion Science* 47 (2005) 1285-1298.

[45] SOUZA, P. R., SUEGAMA, P.H., ASSIS V. BENEDETTI, A.V., AOKI, I.V. Estudo eletroquímico do efeito da concentração de íons de  $\text{Ce}(\text{IV})$  na formação de um filme protetor a base de polissilano sobre aço carbono. Intercorr, Fortaleza, Ceara, 2010.

---

[46] SUEGAMA, P.H., MELO, H.G.,BENEDETTI, A.V., AOKI, I.V. Influence of cerium(IV) ions on the mechanism of organosilane polymerization and on the improvement of its barrier properties. *Electrochimical Acta* 54 (2009) 2655-2662.

[47] PALOMINO,L.M., SUEGAMA, P.H., AOKI, I.V., MONTEMOR, M.F., MELO, H,G. Electrochemical study of modified cerium–silane bi-layer on Al alloy 2024-T3. *Corrosion Science* (2009).

[48] ASTM D3359 Standard Test Methods for Measuring Adhesion by Tape Test. 2002.