

MINISTÉRIO DA EDUCAÇÃO  
UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO SUL – UFRGS  
Escola de Engenharia  
Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Minas, Metalúrgica e de Materiais –  
PPGE3M

**FILMES HÍBRIDOS MODIFICADOS COM AGENTES FLEXIBILIZANTES  
PARA USO COMO REVESTIMENTO BARREIRA E COMO PRÉ-  
TRATAMENTO DE FOLHA DE FLANDRES PARA APLICAÇÃO DE  
TINTA UV**

Tese para a obtenção do título de Doutora em Engenharia

Msc. Sandra Raquel Kunst  
Orientadora: Célia de Fraga Malfatti

Porto Alegre  
2015

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 MODIFICADOS COM AGENTES FLEXIBILIZANTES  
PARA USO COMO REVESTIMENTO BARREIRA E COMO PRÉ-  
TRATAMENTO DE FOLHA DE FLANDRES PARA APLICAÇÃO DE  
TINTA UV**

Sandra Raquel Kunst

Engenheira Industrial Química

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 Doutor em Engenharia.

Área de Concentração: Ciência e Tecnologia de Materiais

Porto Alegre – RS

2015

**SANDRA RAQUEL KUNST**

**FILMES HÍBRIDOS MODIFICADOS COM AGENTES  
FLEXIBILIZANTES PARA USO COMO REVESTIMENTO BARREIRA E  
COMO PRÉ-TRATAMENTO DE FOLHA DE FLANDRES PARA APLICAÇÃO  
DE TINTA UV**

**Esta tese de doutorado foi analisada  
julgada adequada para a obtenção do  
título de Doutor em Engenharia e  
aprovada em sua forma final pelo  
Orientador e pela Banca  
Examinadora designada pelo  
Programa de Pós Graduação em  
Engenharia de Minas, Metalúrgica e  
de Matérias da Universidade Federal  
do Rio Grande do Sul.**

**Orientador: Prof.<sup>a</sup> Dr.<sup>a</sup> Célia de Fraga Malfatti**

**Prof. Dr. Telmo Roberto Strohaecker**

Coordenador do PPGE3M

**BANCA EXAMINADORA**

**Prof. Dr. Álvaro Meneguzzi – Universidade Federal do Rio Grande do Sul**

**Prof.<sup>a</sup> Dr.<sup>a</sup> Jane Zoppas Ferreira – Universidade Federal do Rio Grande do Sul**

**Prof.<sup>a</sup> Dr.<sup>a</sup> Ester Rieder – Universidade Luterana do Brasil**

**Prof.<sup>a</sup> Dr.<sup>a</sup> Sílvia Margonei Mesquita Tamborim - Universidade Federal do Rio  
Grande do Sul**

**Porto Alegre**

**2015**

**“Toda a nossa ciência, comparada com a realidade é primitiva e infantil – e, no entanto, é a coisa mais preciosa que temos”.**

*Albert Einstein*

## **AGRADECIMENTOS**

Agradeço primeiramente a Deus por tudo o que sou e que tenho e pela saúde que tem me dado para enfrentar todos os desafios desta vida.

A minha orientadora Profa. Dra. Célia de Fraga Malfatti, pela brilhante orientação, compreensão, ensinamentos, paciência e por ter acreditado em mim e me apoiado em todos os momentos, pela amizade e carinho demonstrados.

Ao meu marido Giovanni Tessaro, pelo amor, companheirismo, incentivo e ensinamentos em todos os momentos felizes e tristes dos últimos dez anos da minha vida. Sem o apoio de você certamente eu não estaria aqui.

Aos meus pais Remietjo e Alicea e ao meu irmão Ricardo por toda a dedicação, oração, carinho, amor, estímulo, companheirismo, enfim, por tudo que fizeram por mim em toda a minha vida.

À minha amiga muito querida Lilian pela ajuda incondicional nos artigos, nos trabalhos, pelo carinho e pela parceria formada.

À Professora Dra. Cláudia Trindade Oliveira, que despertou em mim, ainda na graduação a aspiração pela pesquisa, por toda a sua motivação, ajuda nos desenvolvimentos dos artigos, carinho, incentivo e pela valorosa amizade.

Ao meu grande amigo Tiagão por toda a ajuda, nas técnicas, na literatura, nos ensaios e pela grande amizade.

A professora Dra. Iduvirges Lourdes Muller por todo o apoio dado para a elaboração desse trabalho, nos artigos e por todo o carinho.

Aos profs. Drs. Roberto Schroeder e Álvaro Meneguzzi, pelas importantes sugestões apresentadas no exame de qualificação desta tese de doutorado.

Não posso deixar de agradecer especialmente as minhas colegas e amigas Karine, Camila, Igor, Andréia e ao Maurício, que foram os meus bolsistas de iniciação científica durante todo o doutorado, sem eles acho que este trabalho não estaria finalizado agora.

Aos meus grandes amigos Henrique, Maria Rita e Alexander, pelos momentos de estudo, ajuda, descontração e motivação durante todo o doutorado.

Aos amigos do LAPEC, Elen, Matias, Letícia, Estela, Rosi, Léo, Carol, Matheus, Alana, Simone, Leandro, Léo, Jú, Kevin, Jhon por todo o auxílio, ajuda e companheirismo, em especial nos momentos de descontração.

Ao laboratório de Aveiro em Portugal, em especial a Carol, pelas análises de SVET e o Alexandre Bastos por todos os ensinamentos prestados. E ao prof. Dr. Mário Ferreira, que permitiu que as análises fossem realizadas.

As Universidades Feevale e de Caxias do Sul (UCS), por toda a infra-estrutura.

A CAPES e ao CNPq pelo apoio financeiro.

Por último, mas não menos importante, à Universidade Federal do Rio Grande do Sul, ao programa de Pós Graduação em Engenharia de Minas, Metalúrgica e Materiais e ao Laboratório de Pesquisa em Corrosão, que possibilitaram a execução deste projeto de doutorado, oferecendo educação e infra-estrutura de qualidade.

## SUMÁRIO

INTRODUÇÃO .....	21
OBJETIVOS .....	24
1. FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA .....	25
1.1. <i>Folha de flandres</i> .....	25
1.2. <i>Materiais híbridos orgânico-inorgânicos</i> .....	26
1.3. <i>Processo sol-gel</i> .....	29
1.4. <i>Filmes híbridos obtidos pelo processo sol-gel</i> .....	33
1.5. <i>Agente flexibilizante PEG</i> .....	35
1.6. <i>Plastificantes di-isodecil adipato</i> .....	38
1.7. <i>Inibidores de corrosão</i> .....	40
1.8. <i>Parâmetros que influenciam na formação do filme</i> .....	42
1.8.1. Composição da solução de hidrólise e concentração de silano.....	42
1.8.2. pH da solução de hidrólise e tempo de imersão no sol .....	43
1.8.3. Pré-tratamento superficial do metal .....	45
1.8.4. Tempo e temperatura de cura.....	45
1.8.5. Efeito arquitetônico dos revestimentos .....	47
1.8.6. Interação dos silanos com os revestimentos orgânicos.....	48
1.9. <i>Revestimentos orgânicos em embalagens metálicas: Tintas de cura por radiação ultravioleta (UV)</i> .....	49
1.9.1. Vantagens dos revestimentos de cura por ultravioleta (UV) .....	50
1.9.2. Desvantagens dos revestimentos de cura por ultravioleta (UV).....	51
1.9.3. Pré-tratamentos superficiais para revestimentos de cura por ultravioleta (UV)	51
2. CAPÍTULO I: RESISTÊNCIA À CORROSÃO DE FILMES HÍBRIDOS SILOXANO MODIFICADOS COM O PLASTIFICANTE DI-ISODECIL ADIPATO.....	53
2.1. <i>Materiais e métodos</i> .....	53
2.1.1. Preparação da superfície .....	54
2.1.2. Elaboração e aplicação dos filmes híbridos .....	54
2.1.3. Descrição das amostras utilizadas.....	55
2.1.4. Caracterização dos revestimentos .....	57
2.1.4.1. Caracterização morfológica .....	57
2.1.4.2. Caracterização físico-química.....	58

2.1.4.3.	Caracterização eletroquímica.....	58
2.1.4.4.	Ensaio de adesão.....	59
2.2.	<i>Resultados e discussão</i> .....	60
2.2.1.	Caracterização Morfológica.....	60
2.2.2.	Caracterização Eletroquímica.....	63
2.2.3.	Considerações parciais.....	73
2.2.4.	Caracterização morfológica.....	74
2.2.5.	Caracterização eletroquímica.....	78
2.2.6.	Adesão.....	85
2.3.	<i>Conclusões parciais</i> .....	85
3.	<b>CAPÍTULO II: REVESTIMENTOS ORGÂNICOS UV APLICADOS SOBRE FILMES HÍBRIDOS SILOXANO MODIFICADOS COM O FLEXIBILIZANTE PEG</b> .....	87
3.1.	<i>Materiais e métodos</i> .....	87
	<i>Para realização deste trabalho foram utilizadas chapas de folhas de flandres comerciais com composição conforme boletim do fornecedor e já especificado anteriormente na Tabela 1 e na Tabela 2.</i> .....	87
3.1.1.	Preparação da superfície.....	87
3.1.2.	Elaboração e aplicação dos filmes híbridos.....	87
3.1.3.	Descrição das amostras utilizadas.....	88
3.1.4.	Caracterização dos revestimentos.....	89
3.1.4.1.	Medidas reológicas.....	90
3.1.4.2.	Caracterizações físico-químicas.....	90
3.1.4.3.	Caracterização eletroquímica.....	91
3.1.4.4.	Caracterização mecânica.....	92
3.2.	<i>Resultados e discussão</i> .....	95
3.2.1.	Caracterização do sol.....	95
3.2.2.	Caracterização morfológica e superficial do revestimento.....	96
3.2.3.	Caracterização estrutural.....	98
3.2.4.	Caracterização térmica.....	104
3.2.5.	Caracterização eletroquímica.....	106
3.2.6.	Ensaio de imersão.....	116
3.2.7.	Esquema hipotético do processo de corrosão.....	123
3.2.8.	Ensaio de SVET.....	123
3.2.9.	Caracterização mecânica.....	126

3.2.10. Considerações parciais.....	127
3.2.11. Caracterização morfológica .....	128
3.2.12. Caracterização físico-química .....	131
3.2.13. Caracterização eletroquímica.....	133
3.2.14. Considerações parciais.....	143
3.2.15. Aderência do sistema UV .....	143
3.2.16. Flexibilidade do sistema UV .....	145
3.2.17. Ângulo de contato do sistema UV .....	146
3.3. <i>Conclusões parciais</i> .....	147
4. CONCLUSÕES.....	149
5. REFERÊNCIAS .....	150

## ÍNDICE DE FIGURAS

<b>Figura 1.</b> Formação de um híbrido orgânico-inorgânico de classe I, através da imobilização de moléculas orgânicas numa rede inorgânica .....	27
<b>Figura 2.</b> Formação de uma estrutura ordenada de um híbrido orgânico-inorgânico da classe I [30].....	28
<b>Figura 3.</b> Material híbrido orgânico-inorgânico com ligações covalentes entre as fases [30]. .....	28
<b>Figura 4.</b> Material híbrido orgânico-inorgânico formado por ligações covalentes apresentado ligações de hidrogênio [30]. .....	29
<b>Figura 5.</b> Formação das ligações químicas entre o substrato e o filme [40]. .....	30
<b>Figura 6.</b> Esquema da transição sol-gel (ponto de gelificação) [27]. .....	31
<b>Figura 7.</b> Esquema das etapas envolvidas na formação do filme por <i>dip-coating</i> .....	32
<b>Figura 8.</b> Estágios envolvidos na formação de materiais híbridos no processo sol-gel.	34
<b>Figura 9.</b> Etapas da reação de obtenção do PEG [53]. .....	35
<b>Figura 10.</b> Reação de hidrólise do metiltrimetóxisilano (precursor) e o N-(trietóxisililpropil)-O- uretano óxido de polietileno (co-precursor sol-gel com ligações do radical PEG) . .....	36
<b>Figura 11.</b> Espessura do filme obtido com solução 5% (volume de BTSE) em vários tempos de cura [91]. .....	46
<b>Figura 12.</b> Variação da espessura do filme de BTSE com diferentes concentrações de solução para filmes com e sem cura [90]. .....	47
<b>Figura 13.</b> Mecanismo de formação da rede polimérica interpenetrante [95].....	49
<b>Figura 14.</b> Corte transversal analisado por MEV/EDS da folha de flandres como recebida.....	54
<b>Figura 15.</b> Identificação dos sistemas estudados.....	55
<b>Figura 16.</b> Fluxograma do processo experimental. ....	56
<b>Figura 17.</b> Imagens obtidas por MEV para os sistemas: (a) F1A60M, (b) F2A60M, (c) F3A60M, (d) F4A60M e (e) F5P60M. ....	61
<b>Figura 18.</b> Espessura de camada obtida para os filmes híbridos: (a) F1A60M, (b) F2A60M, (c) F3A60M, (d) F4A60M e (e) F5P60M.....	62
<b>Figura 19.</b> (a) Monitoramento do potencial de circuito aberto e (b) curvas de polarização para todos os filmes híbridos estudados e para a folha de flandres sem revestimento... 65	

<b>Figura 20.</b> Diagramas de Nyquist obtidos para o flandres sem revestimento e pós-tratado com os filmes híbridos em solução de NaCl 0,05 M: (a) 24 e (b) 96 horas de imersão.	66
<b>Figura 21.</b> Diagramas de Bode obtidos para o flandres sem revestimento e pós-tratado com os filmes híbridos em solução de NaCl 0,05 M: (a) 24 horas de imersão e (b) 96 horas de imersão.	67
<b>Figura 22.</b> Circuitos equivalentes simulados para os sistemas de EIE estudados.	68
<b>Figura 23.</b> Evolução da resistência dos filmes híbridos F1A60M, F2A60M, F3A60M, F4A60M e F5A60M em solução de NaCl 0,05 M em função do tempo de imersão.	71
<b>Figura 24.</b> Imagens obtidas após 96 horas de impedância eletroquímica para as amostras: (a) F1A60M, (b) F2A60M, (c) F3A60M, (d) F4A60M e (e) F5P60M.	73
<b>Figura 25.</b> Micrografias obtidas por MEV para os sistemas (a) TA60M, (b) TA90M, (c) TA60D e (d) TA90D.	75
<b>Figura 26.</b> Espessura de camada obtida para os filmes híbridos: (a) TA60M, (b) TA90M, (c) TA60D e (d) TA90D.	76
<b>Figura 27.</b> Imagens obtidas para a determinação do ângulo de contato através do método de gota séssil: (a) TA60M, (b) TA90M, (c) TA60D e (d) TA90D.	77
<b>Figura 28.</b> Monitoramento do potencial de circuito aberto (OCP) para todos os filmes híbridos estudados e para a folha de flandres sem revestimento.	79
<b>Figura 29.</b> Diagramas de Nyquist obtidos para todos os filmes híbridos estudados e para a folha de flandres sem revestimento em solução de NaCl 0,05M: (a) 24 e (b) 96 horas de imersão.	80
<b>Figura 30.</b> Diagramas de Bode obtidos para todos os filmes híbridos estudados e para a folha de flandres sem revestimento em solução de NaCl 0,05M: (a) 24 e (b) 96 horas de imersão.	81
<b>Figura 31.</b> Circuito equivalentes simulado para todas as amostras TA60M, TA60D, TA90M e TA90D (em todos os tempos de imersão estudados).	82
<b>Figura 32.</b> Evolução dos valores de resistência dos filmes híbridos TA60M, TA60D, TA90M e TA90D em uma solução de NaCl 0.05M em função do tempo de imersão.	83
<b>Figura 33.</b> Evolução dos valores de capacitância dos filmes híbridos TA60M, TA60D, TA90M e TA90D em uma solução de NaCl 0.05M em função do tempo de imersão.	84
<b>Figura 34.</b> Imagens obtidas após 96 horas do ensaio de impedância eletroquímica para todas as amostras estudadas e para a folha de flandres sem revestimento.	84
<b>Figura 35.</b> Teste de adesão dos filmes híbridos sobre a folha de flandres.	85
<b>Figura 36.</b> Fluxograma do processo experimental.	89

<b>Figura 37.</b> Representação esquemática do ensaio de desgaste realizado no tribômetro.	93
<b>Figura 38.</b> Classificação do ensaio de aderência .	94
<b>Figura 39.</b> Viscosidade à 25 °C dos sols estudados.	96
<b>Figura 40.</b> Micrografias obtidas por MEV para os filmes híbridos.	97
<b>Figura 41.</b> Estruturas químicas dos precursores silanos e do plastificante.	98
<b>Figura 42.</b> Espectros de <sup>13</sup> C dos filmes híbridos obtidos por RMN.	99
<b>Figura 43.</b> Espectro de <sup>13</sup> C do PEG 1500 em fase líquida obtido por RMN.	99
<b>Figura 44.</b> Ligações $T^i$ e $Q^i$ a base de silício .	100
<b>Figura 45.</b> Espectros de <sup>29</sup> Si dos filmes híbridos obtidos por RMN.	103
<b>Figura 46.</b> Espectroscopia de infravermelho dos filmes híbridos.	104
<b>Figura 47.</b> TGA e DTGA dos filmes híbridos estudados.	106
<b>Figura 48.</b> (a) Monitoramento do potencial de circuito aberto e (b) curvas de polarização potenciodinâmica para todos os filmes híbridos estudados.	107
<b>Figura 50.</b> Diagramas de Nyquist para a folha de flandres não revestida e para a folha de flandres revestida com os filmes híbridos para (a) 24 e (b) 96 horas de imersão em NaCl 0,05 mol.L <sup>-1</sup> .	109
<b>Figura 51.</b> Diagramas de Bode para a folha de flandres não revestida e para a folha de flandres revestida com os filmes híbridos para (a) 24 e (b) 96 horas de imersão em NaCl 0,05 mol.L <sup>-1</sup> .	110
<b>Figura 52.</b> Circuitos equivalentes para a) TP-20 ao longo de todo o experimento e TP-40, TP-60 e TP-80 até 72 h de imersão, e b) para TP-0 ao longo de todo o experimento e TP-40, TP-60 e TP-80 em 96 h de imersão.	111
<b>Figura 53.</b> Evolução da resistência dos filmes híbridos estudados em função do tempo de imersão em solução de NaCl 0,05 M.	114
<b>Figura 54.</b> Imagens obtidas após 96 horas de análise de impedância eletroquímica nas amostras estudadas.	116
<b>Figura 55.</b> Amostras em triplicata da folha de flandres em NaCl 0,05M após 48 horas de imersão.	117
<b>Figura 56.</b> Aumento da imagem da folha de flandres imersa em NaCl após 48 horas.	118
<b>Figura 57.</b> Imagens obtidas da amostra TP-0 após 6 dias de imersão em NaCl 0,05M.	119
<b>Figura 58.</b> Análise detalhada por MEV da imagem da amostra TP-0 após 6 dias de imersão em NaCl 0,05M.	120

<b>Figura 59.</b> Micrografias obtidas por MEV antes (a e c) e depois do ensaio de imersão (b e d) em NaCl 0,05M por 6 dias da amostra TP-0, e uma micrografia com maior amplitude dos produtos de corrosão (e).....	121
<b>Figura 60.</b> Micrografias obtidas por MEV depois do ensaio de imersão (a e b) em NaCl 0,05M por 6 dias da amostra TP-0. E a micrografia após a raspagem dos “produtos de corrosão” (c). .....	122
<b>Figura 61.</b> Filmes híbridos após 120 horas de imersão em NaCl 0,05M. As amostras foram analisadas numa área de 1 cm <sup>2</sup> e isoladas com cera de abelha. ....	125
<b>Figura 62.</b> Superfícies e mapas de SVET para o TR (folha de flandres sem revestimento), TP-60 e TP-20 adquirido após 24 h e 120 h de imersão em 0,05 M NaCl.....	125
<b>Figura 63.</b> Ensaio de desgaste (coeficiente de atrito) das amostras estudadas.....	127
<b>Figura 64.</b> Micrografia obtida por MEV para os filmes híbridos.....	129
<b>Figura 65.</b> Espessura de camada obtida para os filmes híbridos. ....	130
<b>Figura 66.</b> Imagens obtidas para a determinação do ângulo de contato através do método de gota séssil.....	131
<b>Figura 67.</b> Espectro de infravermelho para os filmes híbridos curados em diferentes temperaturas.....	132
<b>Figura 68.</b> Monitoramento do potencial de circuito aberto para todos os filmes estudados. ....	133
<b>Figura 69.</b> Diagramas de Nyquist obtidos para o flandres sem revestimento e pós-tratado com os filmes híbridos em solução de NaCl 0,05 M: (a) 24 horas de imersão e (b) 96 horas de imersão. ....	135
<b>Figura 70.</b> Diagramas de Bode obtidos para o flandres sem revestimento e pós-tratado com os filmes híbridos em solução de NaCl 0,05 M: (a) 24 horas de imersão e (b) 96 horas de imersão. ....	135
<b>Figura 71.</b> Circuitos equivalentes propostos (a) na amostra TP-20-60D (em todos os tempos de imersão) e TP-20-90D (somente em 1 h de imersão); (b) nas amostras TP-20-60M e TP-20-90M (em todos os tempos de imersão). ....	137
<b>Figura 72.</b> Evolução da resistência em função do tempo de imersão em solução de 0,05M NaCl.....	139
<b>Figura 73.</b> Imagens obtidas após ensaio de impedância eletroquímica dos filmes híbridos estudados. ....	140
<b>Figura 74.</b> Mapeamento da atividade anódica e catódica foi obtido por SVET.....	142
<b>Figura 75.</b> Aderência dos revestimentos UV aplicado sobre filmes híbridos .....	144

<b>Figura 76.</b> Ensaio de flexibilidade dos revestimentos UV aplicado sobre os filmes híbridos. ....	145
<b>Figura 77.</b> Imagens obtidas para a determinação do ângulo de contacto através do método de gota séssil dos revestimentos UV aplicado sobre os filmes híbridos. ....	146

## ÍNDICE DE TABELAS

<b>Tabela 1.</b> Especificação fornecida pelo fornecedor da chapa de aço antes de receber a eletrodeposição de estanho. ....	53
<b>Tabela 2.</b> Especificação das folhas de flandres (informações fornecidas pelo boletim técnico do fornecedor. ....	53
<b>Tabela 3.</b> Descrição das amostras utilizadas para os filmes híbridos modificadas com o flexibilizante PEG. ....	56
<b>Tabela 4.</b> Os valores de rugosidade das amostras foram determinados pela análise de perfilometria. ....	63
<b>Tabela 5.</b> Valores de ângulo de contato obtidos pelo método da gota séssil.....	63
<b>Tabela 6.</b> Dados obtidos pela extrapolação das retas de Tafel. ....	65
<b>Tabela 7.</b> Valores dos circuitos elétricos obtidos para a amostra F1A60M até 96 horas de imersão em NaCl 0,05M.....	69
<b>Tabela 8.</b> Valores dos circuitos elétricos obtidos para a amostra F2A60M até 96 horas de imersão em NaCl 0,05M.....	70
<b>Tabela 9.</b> Valores dos circuitos elétricos obtidos para a amostra F3A60M até 96 horas de imersão em NaCl 0,05M.....	70
<b>Tabela 10.</b> Valores dos circuitos elétricos obtidos para a amostra F4A60M até 96 horas de imersão em NaCl 0,05M.....	70
<b>Tabela 11.</b> Valores dos circuitos elétricos obtidos para a amostra F5A60M até 96 horas de imersão em NaCl 0,05M.....	70
<b>Tabela 12.</b> Valores de rugosidade obtidos por perfilmetria.....	78
<b>Tabela 13.</b> Descrição das amostras utilizadas para os filmes híbridos modificadas com o flexibilizante PEG. ....	88
<b>Tabela 14.</b> Valores de rugosidades e ângulo de contato das amostras, determinado pela análise de perfilometria. ....	98
<b>Tabela 15.</b> Espectro de $^{29}\text{Si}$ localização dos picos de cada ligação à base de silício nos filmes híbridos.....	100
<b>Tabela 16.</b> Análise quantitativa para o espectro de $^{29}\text{Si}$ . ....	101
<b>Tabela 17.</b> Resultados da extrapolação das retas de Tafel.....	108
<b>Tabela 18.</b> Circuitos equivalentes para a amostra TP-0. O percentual de erro está entre parêntesis. ....	111

<b>Tabela 19.</b> Circuitos equivalentes para a amostra TP-20. O percentual de erro está entre parêntesis. ....	112
<b>Tabela 20.</b> Circuitos equivalentes para a amostra TP-40. O percentual de erro está entre parêntesis. ....	112
<b>Tabela 21.</b> Circuitos equivalentes para a amostra TP-60. O percentual de erro está entre parêntesis. ....	112
<b>Tabela 22.</b> Circuitos equivalentes para a amostra TP-80. O percentual de erro está entre parêntesis. ....	113
<b>Tabela 23.</b> Circuitos equivalentes para a folha de flandres sem revestimento. ....	115
<b>Tabela 24.</b> Relação das ligações referentes aos picos do FTIR [93]. ....	132
<b>Tabela 25.</b> Valores obtidos para os circuitos equivalentes encontrados para o filme TP-20-60M até 96 h de imersão em solução 0,05 M NaCl. O percentual erro está entre parêntesis. ....	137
<b>Tabela 26.</b> Valores obtidos para os circuitos equivalentes encontrados para o filme TP-20-60D até 96 h de imersão em solução 0,05 M NaCl. O percentual erro está entre parêntesis. ....	137
<b>Tabela 27.</b> Valores obtidos para os circuitos equivalentes encontrados para o filme TP-20-90M até 96 h de imersão em solução 0,05 M NaCl. O percentual erro está entre parêntesis. ....	138
<b>Tabela 28.</b> Valores obtidos para os circuitos equivalentes encontrados para o filme TP-20-90D até 96 h de imersão em solução 0,05 M NaCl. O percentual erro está entre parêntesis. ....	138
<b>Tabela 29.</b> Resultados de aderência conforme a norma ASTM D3359. ....	144

## LISTA DE ABREVIATURAS

3-APT MOS	3-Aminopropiltrimetoxissilano
APMS	aminopropiltrimetoxissilano
APTES	3-aminopropiltrietoxissilano
ATR	refletância total atenuada
BTSE	bis-1,2-[trietoxissil]etano
BPA	Bisfenol-A
DIDA	di-isodecil adipato
DMAD	dimetiladipato
DOA	dioctiladipato
$E_{\text{corr}}$	potencial de corrosão
ECS	eletrodo de calomelano saturado
EDS	espectroscopia por energia dispersiva
EIE	espectroscopia de impedância eletroquímica
FTIR	espectroscopia de infravermelho
GPTMS	3-glicidoxipropilmetóxisilano
HEMA	metacrilato de hidroxietila
HR	alta resiliência
$I_{\text{corr}}$	corrente de corrosão
IRSE	espectroscopia elipsométrica infravermelho
LVDT	diferencial variável linear
MEV	microscopia eletrônica de varredura
MMA	metacrilato de metila
MMAD	monometiladipato
MPTS	3-metacriloxi-propil-trimetoxi-silano
OCP	potencial de circuito aberto
PB-TMOS	polybenzoxazine
PEG	polietilenoglicol
PMMA	poli (metacrilato de metila)
RMN	ressonância magnética nuclear
$R_p$	resistência de polarização
SE	espectroscopia elipsométrica
SVET	técnica de varrimento de eletrodo vibrante

TEOS	tetraetoxisilano
TMOS	tetrametoxisilano
TMSM	3-(trimetoxisililpropil)metacrilato
UV	ultravioleta
VOCs	compostos orgânicos voláteis
VTMS	viniltriétoxi silano
XPS	espectroscopia de fotoelétrons de raios-X

## RESUMO

Um dos principais problemas da folha de flandres utilizada no setor de embalagens é a adesão dos revestimentos UV sobre o substrato devido à presença de óxidos na superfície. Dessa forma, o emprego de pré-tratamentos superficiais se faz necessário, e o uso de revestimentos híbridos tem sido proposto para melhorar a aderência e a resistência à corrosão. Contudo, esses revestimentos tendem a serem frágeis e não suportam deformação mecânica. No presente trabalho, os filmes híbridos foram depositados sobre a folha de flandres a fim de avaliar o seu desempenho como revestimento protetor e como pré-tratamento para posterior aplicação do revestimento UV. Visando melhorar o efeito barreira, as folhas de flandres foram revestidas com um filme híbrido obtido a partir de um sol constituído pelos precursores: 3-(trimetoxisililpropil)metacrilato (TMSM) e tetraetoxisilano (TEOS) e  $Ce(NO_3)_3$  0,01M com adição do plastificante di-isodecil adipato (DIDA) em diferentes concentrações: (0,5, 1, 2 e 4%). Utilizou-se o processo de *dip-coating* com velocidade de retirada de  $10\text{ cm}\cdot\text{min}^{-1}$ , com aplicação em monocamada e bicamada, e curados por cura térmica empregando-se duas diferentes temperaturas de cura,  $60\text{ }^\circ\text{C}$  e  $90\text{ }^\circ\text{C}$ . Com o objetivo de analisar um pré-tratamento para posterior aplicação do revestimento UV, as folhas de flandres foram revestidas com um filme híbrido obtido a partir de um sol com a mesma formulação citada, substituindo o plastificante DIDA pelo flexibilizante polietilenoglicol (PEG) em diferentes concentrações: (20, 40, 60 e  $80\text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$ ). Os filmes foram obtidos e curados conforme descrito anteriormente, além disso, após o pré-tratamento com filme híbrido, a folha de flandres foi submetida ao processo de pintura com tinta uretânica alifática acrilada curada por radiação ultravioleta (UV). Foram empregadas como técnicas para caracterização quanto ao comportamento eletroquímico: monitoramento do potencial de circuito aberto, curvas de polarização potenciodinâmicas, medidas de impedância eletroquímica e *svet*. O comportamento físico-químico dos filmes foi avaliado por ângulo de contato, termogravimetria, espectroscopia de infravermelho e ressonância magnética nuclear. A resistência ao desgaste foi avaliada pela técnica de esfera sobre plano. Os sistemas de pintura curada por radiação ultravioleta foram analisados quanto à adesão, flexibilidade e molhabilidade. Os resultados obtidos, mostraram que a adição de 2% do plastificante di-isodecil adipato melhorou a resistência à corrosão e a cura a  $90\text{ }^\circ\text{C}$  e com aplicação da bicamada otimizou o efeito barreira do filme. Adição de PEG na concentração de  $20\text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$  contribuiu para melhorar a flexibilidade do filme retardando a cinética da reação de reticulação e consequentemente evitando a formação de fissuras. Nesta concentração, e

curado a 60 °C, o filme melhorou a resistência mecânica para os sistemas com pós-tratamento em tinta UV.

**Palavras-chave:** folha de flandres, filme híbrido, flexibilizante, UV, corrosão.

## ABSTRACT

One of the main problems of the tinplate for the packaging sector is the coating adherence of UV coatings on the substrate, due to the presence of oxides on the surface. Thus, it makes necessary the use of surface pretreatments, and the use of hybrid coatings has been proposed to improve the adherence and corrosion resistance. However, these hybrid films tend to be fragile and do not hold on mechanical deformation. In this work, the tinplate was coated with hybrid films aiming to evaluate its performance as protective coating and as pre-treatment for further UV coating application. In order to improve the barrier effect, the tinplate were coated with a hybrid film obtained from a sol constituted by the precursors 3-(trimethoxysilyl)propyl methacrylate (TMSM) and tetraethoxysilane (TEOS), 0.01 mol.L<sup>-1</sup> cerium nitrate (Ce(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>) and diisodecyl adipate (DIDA) in different concentrations (0.5, 1, 2 and 4%) as plasticizer. Dip-coating was the process for applying the films with removal rate of 10 cm.min<sup>-1</sup>. The films were applied in one or two layers and, then, thermally cured at 60 °C or 90 °C. As a pretreatment for further UV coating, the tinplate were coated with a hybrid film with the aforementioned formulation, but replacing the plasticizer DIDA for polyethylene glycol (PEG) in different concentrations (20, 40, 60 e 80 g.L<sup>-1</sup>). The films were obtained and cured through the same dip-coating process and, after, the samples were painted with aliphatic acrylic urethane coating with ultraviolet radiation curing. The characterization techniques for electrochemical behavior were open circuit potential monitoring, potentiodynamic polarization curves, electrochemical impedance spectroscopy (EIS) and scanning vibrating electrode technique (SVET). The physicochemical behavior of the films was evaluated by contact angle measurement, thermogravimetric analysis, infrared spectroscopy and nuclear magnetic resonance. Wear resistance was evaluated by using a ball-on-plate test. The systems with UV-radiation-cured ink were analyzed regarding adherence, flexibility and wettability. Results showed that adding 2% of DIDA plasticizer improved the corrosion resistance and that curing a bilayer film at 90 °C optimizes the film barrier effect. Adding PEG in a concentration of 20 g.L<sup>-1</sup> improved the flexibility of the film, making the cross-linking reaction kinetics slower and, in consequence, avoided cracks. With this concentration and curing at 60 °C, the film had better mechanical resistance for systems post-treated with UV ink.

**Keywords:** Tinplate, Hybrid film, Plasticizer, UV, corrosion.

## INTRODUÇÃO

As folhas de flandres, utilizadas no setor de embalagens, são formadas a partir de um substrato metálico composto por uma base de aço que foi submetida a um tratamento de superfície, produzindo uma fina camada de  $\text{FeSn}_2$ , uma camada de estanho e uma camada de óxido de estanho [1]. Quando o estanho atua protetivamente, a corrosão do aço é suprimida e a reação de corrosão resulta na perda de pequenas taxas de estanho, o qual é menos ativo que o aço, e portanto, atua protegendo o mesmo por efeito barreira. Por outro lado, quando o estanho não pode atuar como barreira protetiva, a relação de área catódica (revestimento)/anódica (defeito no substrato) é grande. O ferro nas áreas do aço exposto se dissolve e a corrosão localizada pode ocorrer, promovendo falhas na embalagem [2]. Em relação à qualidade da folha de flandres, merecem destaque a presença de óxidos de estanho na superfície e a camada de passivação. Entretanto, a presença de excessivas quantidades desses óxidos pode alterar a aparência, a soldabilidade da folha metálica e a capacidade de receber revestimentos orgânicos curados por radiação ultravioleta [3].

A tecnologia de cura por radiação ultravioleta (UV) vem sendo cada mais utilizada pelas indústrias do ramo moveleiro, metalgráfico, gráfico, metalmecânico, calçadista, entre outros, devido as suas inúmeras vantagens, como a rapidez no processo e a obtenção de um revestimento com excelentes propriedades físicas e químicas [4]. Além disso, o processo pode ser facilmente automatizado em uma sequência de operações, sendo que a principal vantagem desta tecnologia é o fato de ser um processo ambientalmente correto, pois nesses sistemas de cura por radiação o produto volátil faz parte da reação, tornando-se parte integrante do revestimento, admitindo-se que a perda por evaporação não seja superior a 5% [5]. Entretanto, um dos principais problemas do sistema de cura por radiação ultravioleta é o fato da maioria dos revestimentos de cura por radiação apresentarem propriedades deficientes quando aplicados diretamente sobre superfícies metálicas como folha de flandres no setor de embalagens. Essa deficiência está relacionada principalmente à pobre adesão e ao encolhimento do filme após a cura, necessitando de um pré-tratamento alquídico melamínico curado pelo sistema térmico.

Normalmente, esses pré-tratamentos empregam formulações contendo solventes com alto teor de emissões de compostos orgânicos voláteis (VOCs), os quais poluem o ar atmosférico através de reações fotoquímicas com óxidos de nitrogênio ( $\text{NO}_x$ ) na atmosfera para produzir ozônio de baixo nível. Além disso, o processo de cromatização

vem sendo utilizado industrialmente em metais ferrosos de difícil adesão. Entretanto, este processo, mesmo sendo funcional, produz resíduos tóxicos e carcinogênicos ao meio ambiente [6,7]. Alternativas não tóxicas de pré-tratamentos têm sido desenvolvidos nos últimos anos para substituir o processo de cromatização. Entre as possíveis alternativas, estão os filmes híbridos obtidos pelo processo sol-gel [8].

O filme híbrido é geralmente muito homogêneo, apresenta estabilidade química e resiste ao ataque químico e ao vapor, e além disso, apresenta uma boa estabilidade térmica. Dessa forma, os filmes híbridos apresentam excelente propriedade de barreira o que promove uma melhor proteção contra a corrosão dos substratos pré-tratados, reduzindo a velocidade de entrada da água, do eletrólito e do oxigênio e a permeação de espécies até a interface do metal, diminuindo a velocidade de corrosão do substrato. Sendo assim, o grau de hidrofobicidade e a aderência ao substrato (formação de fortes ligações covalentes MeOSi) [9,10] são propriedades importantes desses filmes. Os filmes híbridos obtidos pelo processo sol-gel possuem a vantagem de serem processados em temperaturas baixas. Por esta razão, não há problema de volatilização de solventes e nem a degradação das espécies químicas presentes [11].

O processo sol-gel é um método bastante explorado para a preparação de filmes finos, por ser um processo simplificado e de baixo custo de instalação [12]. Após depositar o filme sobre o substrato, através de técnicas apropriadas, o filme fica exposto ao ar, dando início às reações de hidrólise e condensação. Após a secagem, por alguns minutos, forma-se uma rede (gel) sobre o substrato. Além disso, o revestimento deve proteger a folha de flandres por este processo [13]. Neste caso, recomenda-se obter revestimentos com maior espessura de camada, a fim de melhorar o efeito barreira e revestir de forma uniforme e homogênea o substrato. Este aumento da espessura pode ser feito de duas maneiras: uma delas seria aumentar o número de camadas, mas dentro de um limite para evitar problemas de delaminação [14]. A outra maneira seria aumentando a viscosidade do sol, que pode ser obtida de duas formas: através da modificação da temperatura, que neste caso, iria variar a cinética das reações de hidrólise e condensação na formação do filme siloxano, e a outra forma seria modificar as propriedades intrínsecas do gel pela introdução de um agente flexibilizante [15].

Neste contexto, o objetivo do presente trabalho é revestir as folhas de flandres com filmes híbridos a partir de um sol constituído pelos precursores alcoóxidos 3-(trimetoxisililpropil)metacrilato (TMSM) e tetraetoxisilano (TEOS): adicionando o plastificante di-isodecil adipato para melhorar o efeito barreira do revestimento, ou

adicionando o flexibilizante polietilenoglicol 1500 (PEG) para melhorar a resistência à corrosão e a adesão ao revestimento UV.

A tese está dividida em dois capítulos: No capítulo I, foi analisado o comportamento anticorrosivo (efeito barreira protetor à corrosão) dos filmes híbridos sobre as folhas de flandres. Estudou-se, nesse capítulo, a variação dos parâmetros: concentração do plastificante di-isodecil adipato - DIDA (0,5, 1, 2 e 4%), em mono e bicamada e para duas diferentes temperaturas de cura (60 e 90 °C). Enquanto, no capítulo II, o objetivo foi investigar o comportamento dos filmes híbridos depositados sobre a folha de flandres como pré-tratamento para posterior aplicação do revestimento UV, avaliando-se a influência dos parâmetros: concentração do flexibilizante polietilenoglicol - PEG (0, 20, 40, 60 e 80 g.L<sup>-1</sup>), em mono e bicamada e também em duas diferentes temperaturas de cura (60 e 90 °C).

## OBJETIVOS

O presente trabalho teve como objetivos principais:

Revestir a folha de flandres com filmes híbridos a partir de um sol constituído pelos precursores alcoóxidos 3-(trimetoxisililpropil)metacrilato (TMSM) e tetraetoxisilano (TEOS) visando:

- ❖ Aumentar a espessura de camada e melhorar o efeito barreira do revestimento, adicionando para isso di-isodecil adipato (aditivo plastificante).
- ❖ Aumentar a resistência mecânica, resistência à corrosão e adesão ao revestimento UV, adicionando para isso PEG 1500 (aditivo flexibilizante).

Para isso, foram propostos os seguintes objetivos específicos:

- ✓ Avaliar a influência da concentração de PEG (0, 20, 40, 60 e 80 g.L<sup>-1</sup> de PEG) e de di-isodecil adipato (0, 0,5, 1, 2 e 4% de di-isodecil adipato) sobre a morfologia, a estrutura e as propriedades mecânicas e eletroquímicas dos revestimentos.
- ✓ Analisar o efeito da mono e bicamada dos filmes híbridos quanto ao comportamento morfológico, eletroquímico e mecânico.
- ✓ Estudar o efeito da temperatura de cura (60 e 90 °C) para os filmes híbridos quanto ao comportamento morfológico e eletroquímico e mecânico.
- ✓ Avaliar a adesão e o comportamento mecânico de um revestimento poliuretano acrilado curado por cura UV aplicado sobre folhas de flandres revestidas com filme híbrido com adição de PEG 1500.

## 1. FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA

### 1.1. Folha de flandres

Segundo a NBR 6665 (ABNT 2006), a folha de flandres é uma folha laminada de aço carbono, revestida em ambas as faces com estanho, pelo processo de eletrodeposição [16].

A folha de flandres combina características como: resistência mecânica, capacidade de conformação, resistência à corrosão e soldabilidade [17].

As principais aplicações da lata de folha de flandres são o acondicionamento de produtos alimentícios como: atomatados, bebidas, leite em pó, óleos, cafés, conservas, cereais e pescados, entre outros e o acondicionamento de produtos não alimentícios como: aerossóis, cosméticos e tintas, entre outros. Além disso, a folha de flandres é largamente empregada na produção de rolhas metálicas para o fechamento de garrafas de vidro [18].

A espessura das folhas metálicas influencia significativamente as propriedades mecânicas do material. Ao longo do tempo, esta espessura têm-se modificado, nacional e internacionalmente, visando, entre outras coisas, a redução do custo desses materiais. O aço pode representar até 80% do custo da embalagem e qualquer redução de espessura da chapa representa economia [1].

Em relação à qualidade da folha de flandres, merecem destaque a presença de óxidos de estanho na superfície e a camada de passivação. A folha de flandres, normalmente, apresenta uma cobertura completa ou parcial de óxidos de estanho ( $\text{SnO}_x$ ), a qual pode conter óxido estanoso ( $\text{SnO}$ ) ou óxido estânico ( $\text{SnO}_2$ ), incluindo suas formas hidratadas. A presença de excessivas quantidades desses óxidos pode alterar a aparência, a soldabilidade da folha metálica e a capacidade de receber revestimentos orgânicos [1].

Um ponto crítico na lata é observado na região da eletrosolda, onde o aço da folha de flandres se encontra mais exposto, devido à remoção parcial do estanho pelo fio de cobre e seu descolamento para as adjacências devido à temperatura e pressão aplicadas no processo de soldagem. Esta etapa faz com que grande parte do estanho da folha-de-flandres seja removido. Além disso, a estrutura da eletrosolda, que apresenta um desnível na espessura, torna-a difícil de ser recoberta totalmente com revestimentos orgânicos [19].

A taxa de corrosão de um metal protegido por um revestimento orgânico está relacionada ao transporte de espécies iônicas através do revestimento, processos de

transferência de carga na interface metal-revestimento, à delaminação e alterações na composição da matriz orgânica. O desempenho de um metal revestido depende do material polimérico, da porosidade, da adesão interfacial, do ambiente, assim como da integridade, espessura e composição do revestimento. Em um sistema metálico revestido por um polímero, os produtos de corrosão formados exercem uma tensão sob a película do revestimento, provocando a sua ruptura, aumentando o número de defeitos, com conseqüente diminuição na resistência dos poros do revestimento [20,21].

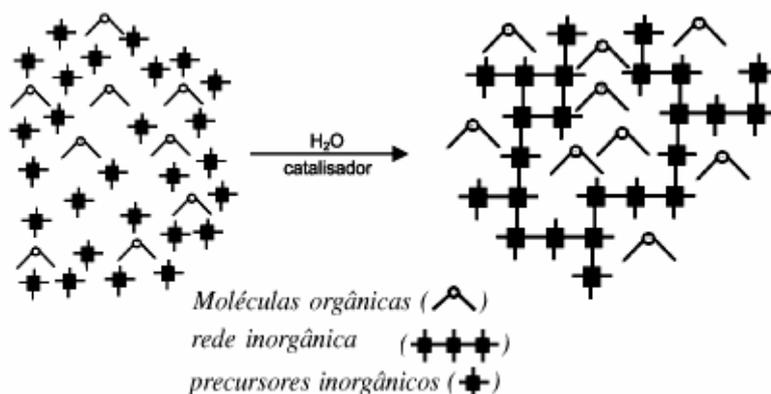
Atualmente, as embalagens utilizam os tratamentos superficiais baseados no uso de cromatos, pois estes propiciam aos metais uma excelente resistência à corrosão [22]. Alternativas não tóxicas de pré-tratamentos têm sido desenvolvidos nos últimos anos para substituir o processo de cromatização. Entre as possíveis alternativas, estão os filmes híbridos orgânico-inorgânicos [23,24]. Os materiais híbridos orgânico-inorgânicos são constituídos pela combinação de componentes orgânicos e inorgânicos que, normalmente, apresentam propriedades complementares, dando origem a um material com propriedades diferenciadas daquelas que lhe deram origem. Esses materiais são homogêneos, devido à mistura dos componentes em nível molecular, usualmente em escala de nanômetro a sub-micrômetro. O processo sol-gel permite a síntese controlada desses materiais de forma homogênea e evitando a degradação do polímero, pois neste processo a síntese ocorre em temperaturas próximas à temperatura ambiente [25].

### *1.2. Materiais híbridos orgânico-inorgânicos*

O desenvolvimento da ciência dos materiais trouxe importantes contribuições para o avanço tecnológico. A busca constante por novos materiais com desempenho e propriedades otimizadas para aplicações inovadoras, e o aperfeiçoamento de materiais já existentes, é um dos motivos da evolução técnica e científica atual [26].

Uma classe muito importante destes materiais são os híbridos, que associam, numa mesma matriz, componentes orgânicos e inorgânicos, resultando em novos materiais conhecidos como híbridos orgânico-inorgânicos [8]. Estes materiais híbridos orgânico-inorgânicos combinam as propriedades mais importantes de cada constituinte, nomeadamente elevada transparência (caráter vítreo), possibilidade de preparação a temperaturas baixas (caráter polimérico) e excelente estabilidade mecânica e térmica, devido à presença de um esqueleto silicioso [27,28].

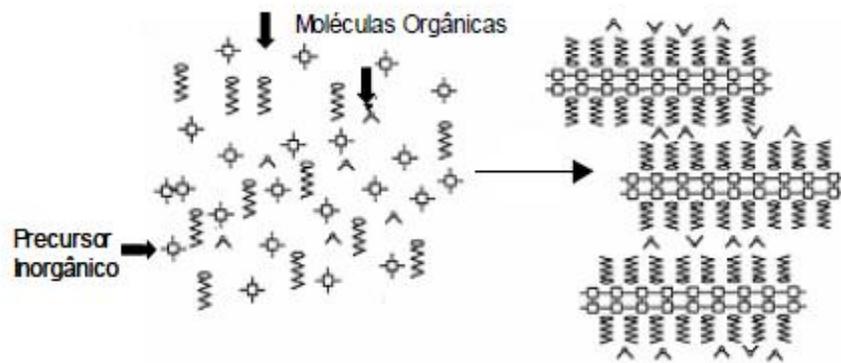
A estrutura, o grau de organização e as propriedades que podem ser obtidas por estes materiais, certamente dependem da natureza química dos seus componentes e do tamanho e morfologia dos correspondentes domínios. Como as fases tem dimensões nanométricas, a contribuição da interface entre as fases é muito significativa e, como consequência, a natureza das ligações e/ou interações entre os componentes orgânicos e inorgânicos, tem sido utilizada para classificar estes híbridos em três classes diferentes: classe I, classe II e classe III [29]. Os híbridos de classe I englobam os sistemas híbridos onde um dos componentes (orgânico, inorgânico ou biológico) está retido na rede formada pelo outro componente. Nestes sistemas, as interações químicas são, essencialmente, do tipo *Van der Waals*, ligações de hidrogênio ou eletrostáticas. A Figura 1 ilustra um exemplo de um híbrido do tipo I:



**Figura 1.** Formação de um híbrido orgânico-inorgânico de classe I, através da imobilização de moléculas orgânicas numa rede inorgânica [30].

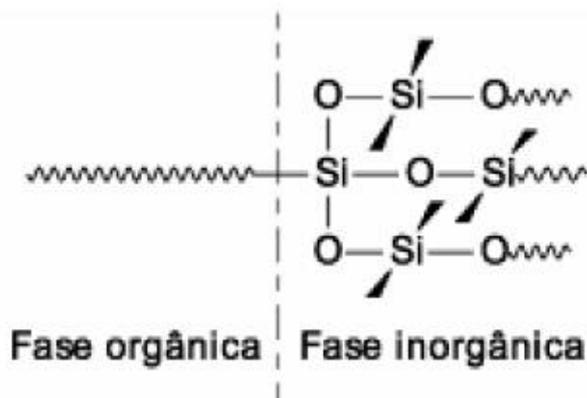
Como exemplo destes materiais, pode-se referir a imobilização de enzimas urease e envertase numa rede polimérica inorgânica preparada a partir de uma mistura do tetraetoxissilano e 3-aminopropiltriethoxissilano. A imobilização de catalisadores em redes poliméricas inorgânicas tem sido utilizada recentemente na busca de catalisadores com maior seletividade e estereoespecificidade [31].

A síntese desta classe de híbridos permite, também, a obtenção de estruturas orgânica-inorgânicas ordenadas por encapsulamento de moléculas orgânicas (e/ou polímeros) em redes inorgânicas (como a sílica ou o pentóxido de vanádio) que se orientam segundo direções preferenciais [32], conforme apresentado na Figura 2.



**Figura 2.** Formação de uma estrutura ordenada de um híbrido orgânico-inorgânico da classe I [30].

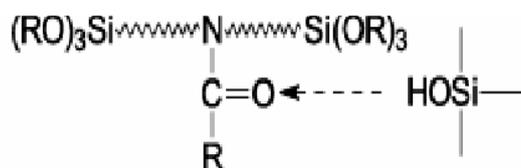
Os híbridos de classe II reúnem os híbridos onde os componentes orgânico e inorgânico estabelecem ligações covalentes puras (Figura 3) ou covalentes com características parcialmente iônicas. Por um lado, o componente orgânico fornece novas propriedades à rede inorgânica, como flexibilidade, características hidrofílicas e a modificação do índice de refração. Por outro lado, o esqueleto inorgânico confere estabilidade mecânica.



**Figura 3.** Material híbrido orgânico-inorgânico com ligações covalentes entre as fases [30].

Um exemplo desse tipo de híbrido é o nanocompósito de  $\text{SiO}_2$ /poli(imida) preparado a partir da modificação da poli(imida) com o alcoxi-silano aminopropiltrimetoxissilano (APTMS), o que permitiu conectar covalentemente a poli(imida) e a estrutura da rede de sílica. Neste nanocompósito, os autores [33] mostraram que as ligações químicas entre os componentes aumentaram a compatibilidade entre eles e levaram a melhores propriedades mecânicas e de adesão do filme no substrato.

Os híbridos de classe III são materiais formados pela combinação dos híbridos de classe I e classe II. Um exemplo dessa classe está mostrado conforme Figura 4, onde um polímero orgânico contendo grupos alcoxi-silanos (SiOR)<sub>3</sub> hidrolisáveis e grupos que reagem com o hidrogênio (carbonila, amina, imida, etc.), interagem com os silanóis da sílica [34].



**Figura 4.** Material híbrido orgânico-inorgânico formado por ligações covalentes apresentando ligações de hidrogênio [30].

Apesar de existirem outras técnicas para a preparação de revestimentos (filmes híbridos orgânico-inorgânicos) na proteção dos metais, o método de sol-gel, por ser um processo de revestimento por imersão, é economicamente viável, quando comparados a outras técnicas, tais como microondas [35] e hidrotérmico (LDH) [36], os quais exigem muitos passos na preparação do processo e também as condições do processo devem ser controlado para se obter um revestimento homogêneo [37].

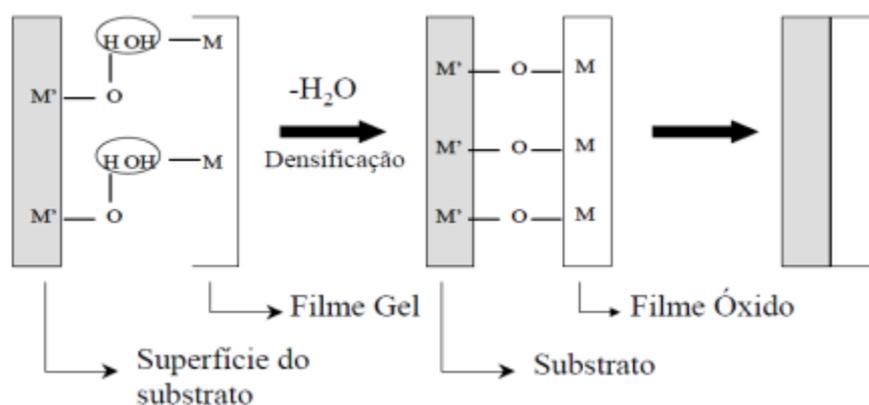
### 1.3. Processo sol-gel

O processo sol-gel é uma tecnologia inovadora, devido às suas propriedades de proteção de superfície correlacionada com a simplicidade do processo e a viabilidade econômica e possui as seguintes vantagens: (I) A estequiometria é fácil de controlar e ajustar. (II) É possível fabricar um filme de alta pureza e com os componentes uniformemente distribuídos. (III) Podem ser processados sob pressão normal e baixas temperaturas [38].

Há essencialmente duas diferentes metodologias de materiais na obtenção de filmes via processo sol-gel. A primeira é o método coloidal que envolve a dispersão de pequenas partículas (5nm – 0,2µm) em um líquido para formar um sol que leva a formação de um gel. O segundo método para obtenção de filmes finos envolve a polimerização de compostos orgânicos, tais como alcóxidos para produzir géis com uma rede contínua. Os filmes finos sol-gel podem ser preparados a partir de soluções contendo

compostos metálicos tais como alcoóxidos metálicos, acetilacetatos metálicos, sais, etc., como fonte de cátions, a água como componente para promover a reação de hidrólise e alcoóis como solventes [39].

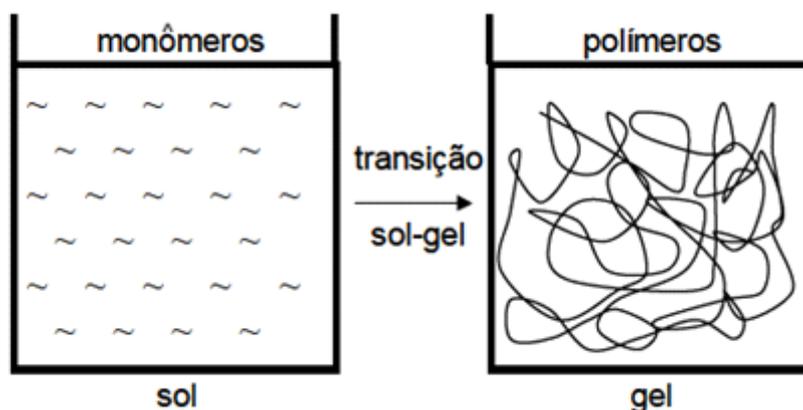
Através da sinterização (densificação) a uma temperatura apropriada, os grupos orgânicos e moléculas de água são eliminados, havendo a formação do óxido. O filme então passa por tratamento térmico final para que se tenha um controle da estrutura desejada. A formação de filmes com boa aderência ao substrato é dada por ligações do tipo  $M'-O-M$  (onde  $M'$  é o metal presente e  $M$  é o metal presente no gel), conforme mostrado na Figura 5 [40].



**Figura 5.** Formação das ligações químicas entre o substrato e o filme [40].

A morfologia, a estrutura, bem como outras propriedades dos materiais sintetizados por este método dependem da escolha dos precursores silanos, da razão molar entre o teor de água e do alcoóxido. Um parâmetro determinante na estrutura final da macromolécula é a funcionalidade do monômero, definida como o número de ligações que este pode estabelecer. Por exemplo, o composto  $MR_2(OH)_2$ , tendo dois grupos  $R$  não reativos e dois grupos reativos (ou instáveis). Ao sofrer polimerização, apenas formará estruturas lineares em cadeia ou em círculos. Em um monômero polifuncional, as cadeias poderiam interligar-se formando estruturas tridimensionais. Aliás, na polimerização de monômeros tetrafuncionais, como por exemplo, o TEOS (tetraetoxisilano) em que os quatro grupos  $R$  são totalmente hidrolizados, podendo originar uma ramificação complexa do polímero. Em determinadas condições experimentais (por exemplo, baixa percentagem de água) apenas alguns dos quatro ligantes sofrerão condensação, provocando, assim, uma menor ramificação do polímero [41,42].

Após a formação das ligações químicas do processo sol-gel, descritas na Figura 5, o sol é caracterizado por uma viscosidade mais baixa até gelificar. A passagem do sol a gel (Figura 6) corresponde a um aumento abrupto da viscosidade e é denominado ponto de gelificação [43].



**Figura 6.** Esquema da transição sol-gel (ponto de gelificação) [27].

Existem diferentes tipos de géis que se distinguem pelo tamanho das partículas que o formam. No passado, o termo *coloidal* era utilizado para descrever um sol formado por partículas densas de óxido e o termo *polimérico* referia-se a suspensões de moléculas ramificadas. O termo *particulate* é adotado na descrição de um sol, cuja fase dispersa é composta por partículas sólidas não poliméricas [41].

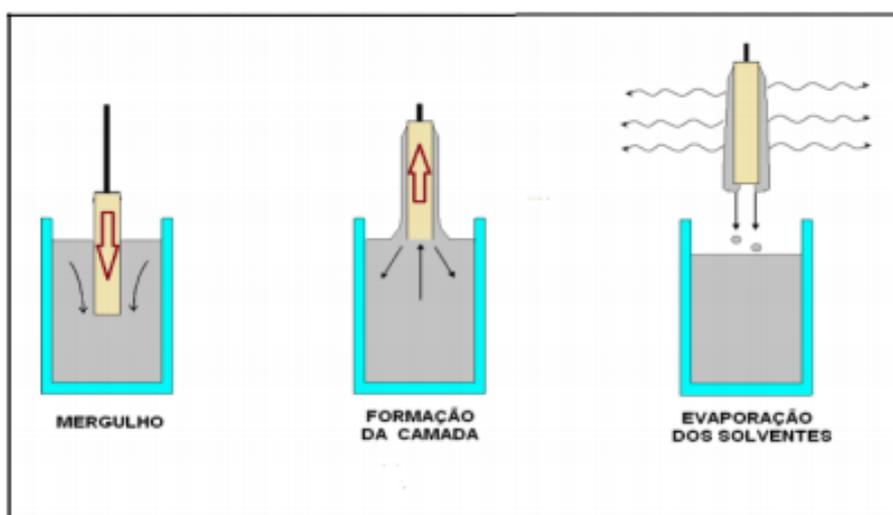
Os monômeros dissolvem-se e precipitam-se continuamente até o equilíbrio da estrutura ser atingido. Em sistemas não aquosos, como soluções alcoóxido-álcool-água, a solubilidade da fase sólida é limitada, de tal modo que as reações de condensação são irreversíveis. Consequentemente, as ligações químicas formam-se aleatoriamente, não revertendo para a configuração de equilíbrio, originando agregados poliméricos. Se um monômero forma mais do que duas ligações, não há um limite para o tamanho da molécula em formação. Se a molécula atinge dimensões macroscópicas, de tal modo que se expande sobre a solução, então esta substância é chamada de gel. O ponto de gelificação corresponde ao instante temporal em que ocorre a formação da última ligação que completa a macromolécula. Assim, um sol é uma substância formada por um esqueleto sólido e contínuo que encerra uma fase líquida. A continuidade do esqueleto confere-lhe elasticidade [44].

Um gel pode, também, ser formado a partir de um sol *particulate*, sempre que forças de dispersão atrativas obrigarem que estes se mantenham unidos, dando lugar à formação de uma rede. Géis poliméricos estão covalentemente ligados (forças

permanentes), enquanto que géis do tipo *particulate* são constituídos por forças de Van der Waals (forças reversíveis) [45].

A gelificação pode ocorrer após o sol ser vazado num molde, permitindo assim que o gel tenha a forma desejada. Se a menor dimensão do gel for maior do que alguns milímetros, a amostra é designada por monolito. Em alternativa, a gelificação pode ocorrer por evaporação rápida do solvente, tal como acontece no caso da preparação de filmes e fibras. Note-se, porém, que a formação de ligações não é interrompida no ponto de gelificação. Por um lado, inicialmente a rede favorece tal processo, ou seja, os segmentos da rede do gel movem-se de forma a aproximarem-se permitindo posterior condensação. Por outro lado, enquanto existir sol encerrado no gel, as partículas daquele continuam a agregar-se à rede do gel [46].

A finalização da síntese do material envolve a deposição de revestimentos híbridos sobre a superfície do substrato e o processo de *dip-coating* tem se destacado por ser uma técnica simples e de baixo custo, além de possibilitar a aplicação do filme nas três dimensões. Esse processo consiste na retirada, a uma velocidade controlada, do substrato anteriormente imerso no sol híbrido. Durante o movimento de emersão, a suspensão é arrastada com o substrato, causando um aumento na área de evaporação e na taxa de secagem, o que leva primeiramente, à formação de uma camada de gel. Com o prosseguimento da secagem, uma camada sólida é formada. Desse modo, esse processo pode ser dividido nas seguintes etapas ilustradas na Figura 7: mergulho (imersão), formação da camada e evaporação dos solventes [47].



**Figura 7.** Esquema das etapas envolvidas na formação do filme por *dip-coating* [48].

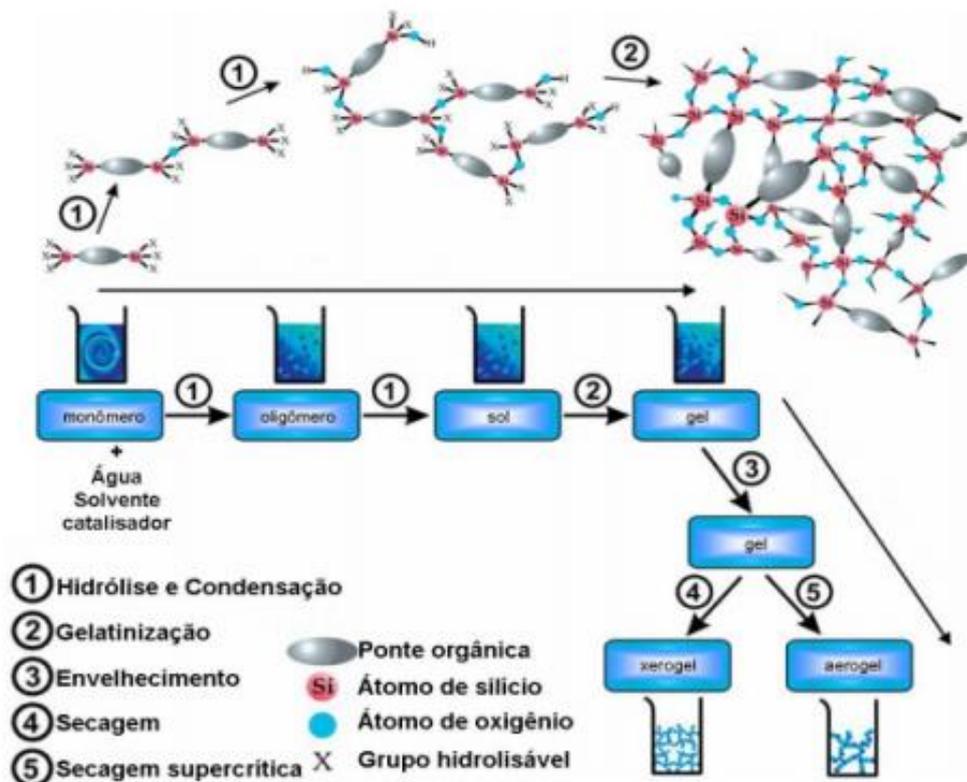
Este processo pode envolver reações adicionais de condensação, precipitação e dissolução dos monômeros ou, ainda, transformações de fase das fases líquida e sólida. Durante o envelhecimento, alguns materiais apresentam uma diminuição de volume (ou sinerése - exudação de um líquido de um gel) porque a formação de ligações ou a atração entre partículas induz a contração da rede e a expulsão do líquido pelos seus poros. A diminuição de volume, que ocorre via sinerése ou durante a evaporação do líquido, envolve a deformação da rede e o transporte do líquido através dos poros. A secagem sob condições normais de pressão e temperatura origina tensões capilares que provocam a diminuição do volume do gel. Este gel seco, usualmente denominado xerogel, sofre uma diminuição de volume cerca de 5 a 10 vezes do volume inicial do gel molhado [46].

Se o gel ainda molhado fosse colocado numa autoclave, onde é seco em condições supercríticas, os fenômenos de tensão capilar seriam minimizados, bem como, a diminuição do volume. A maioria dos géis são estruturalmente amorfos, ainda que muitos cristalizem após aquecimento. Se, por hipótese, se pretender produzir cerâmicos pouco porosos, torna-se necessário proceder a um tratamento térmico a temperaturas suficientemente elevadas para causarem a aglomeração do gel [49].

Uma ampla variedade de estruturas, microestruturas e composições pode ser obtida através do método sol-gel, possibilitando diversas aplicações práticas. Entre elas, destaca-se a preparação de filmes finos como a mais importante utilização deste método.

#### *1.4. Filmes híbridos obtidos pelo processo sol-gel*

O processo sol-gel é um método bastante explorado para a preparação de filmes finos, uma vez que possibilita seu processamento a baixas temperaturas e baixo custo de instalação. Após depositar o filme sobre o substrato, através de técnicas apropriadas, este fica exposto ao ar, dando início às reações de hidrólise e condensação. Após a secagem por alguns minutos, forma-se uma rede (gel) sobre o substrato. A rede formada é híbrida (orgânica e inorgânica). A Figura 8 apresenta os estágios envolvidos na formação de materiais híbridos orgânicos e inorgânicos obtidos no processo de sol-gel [50].



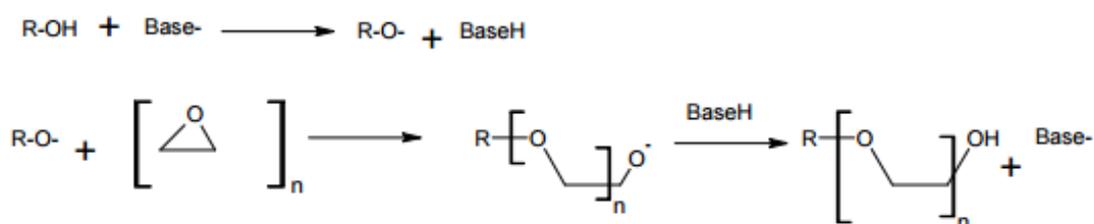
**Figura 8.** Estágios envolvidos na formação de materiais híbridos no processo sol-gel [50].

Os efeitos estereoquímicos têm uma grande contribuição na estabilidade dos organosilanos. Qualquer problema relacionado com a ramificação do grupo alcoóxido, retardará o processo de hidrólise. A fim de analisar as consequências que advêm da presença de grupos substituintes volumosos nas reações de condensação, consideramos que, durante o processo sol-gel, a condensação pode ocorrer a partir de duas soluções de espécies diferentes (monômeros e oligômeros) que atingiram diferentes estados de hidrólise [51].

Um aumento do comprimento ou ramificação da cadeia do radical alquilo ou a presença de grupos arilo (radicais orgânicos derivados de um hidrocarboneto aromático por perda de um átomo de hidrogênio) vai, geralmente, diminuir a taxa da reação da condensação dos grupos triorganosilanois. A condensação de alcoóxidos tetrafuncionais é, também, retardada com a presença deste tipo de substituinte, devido ao aumento do impedimento estereoquímico no estado de transição, com a finalidade de aumentar a flexibilidade dos sistemas e melhorar a adesão para posterior aplicação do revestimento orgânico [52]. Nesse sentido, foram utilizados nesse trabalho dois tipos de flexibilizantes, PEG (flexibilizante) e di-isodecil adipato (aditivo plastificante).

### 1.5. Agente flexibilizante PEG

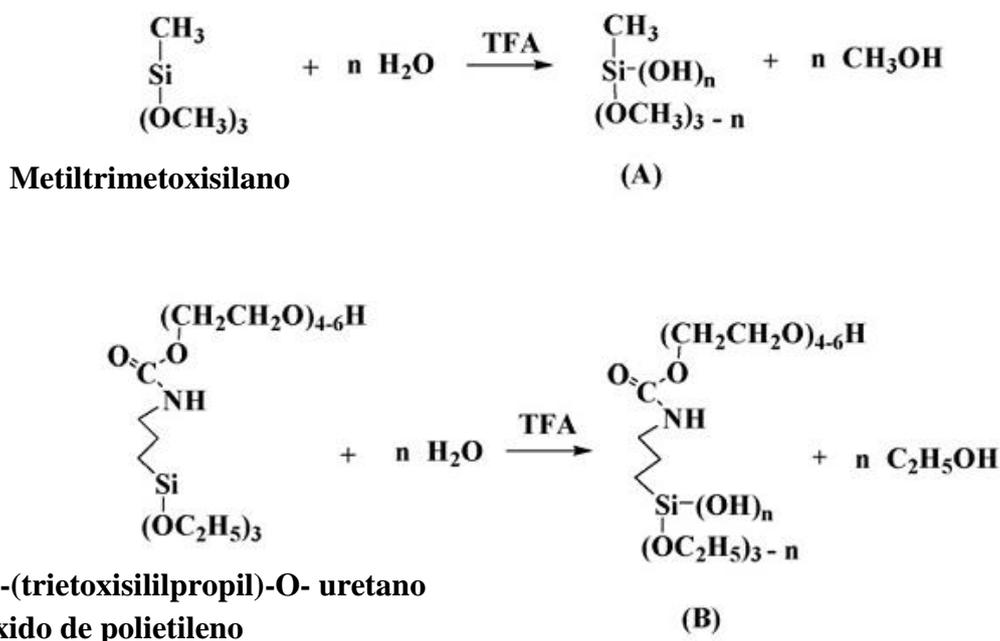
Os polietilenoglicol é um polímero produzido pelo método de polimerização catalítica heterogênea, a partir de monômeros de óxido de etileno, utilizando-se catalisadores como carbonato e óxido de metais alcalinos terrosos, hidratos de cloreto, brometo e acetato férrico, entre outros. Sua fórmula química geral é  $\text{HOCH}_2(\text{CH}_2\text{OCH}_2)_n\text{CH}_2\text{OH}$ , onde  $n$  é o número médio de grupos oxietileno repetidos. Seu nome químico  *$\alpha$ -hydro- $\omega$ -hydroxy-poli(oxy-1,2-ethanediyl)*. A massa molar dos polímeros depende do tipo de catalisador utilizado, bem como das condições de polimerização. Na Figura 9, é mostrado a obtenção de polietilenoglicóis a partir da condensação de óxido de etileno, onde se pode observar a formação de água por catálise com uma base [53].



**Figura 9.** Etapas da reação de obtenção do PEG [53].

Os PEG's apresentam distribuição estreita de massa molar devido ao seu processo aniônico de obtenção. A funcionalidade dos compostos hidroxilados e aminados, utilizados como iniciadores, corresponde à funcionalidade do poliálcool poliéter resultante. Os dióis com massa molar entre 400 e 4000, com teor de OH de 265 a 28 mg de KOH/g, são normalmente utilizados na fabricação de elastômeros, enquanto os trifuncionais, com massa molar entre 3000 e 6000, número de hidroxilas de 56 a 28 mg de KOH/g, são utilizados na fabricação de espumas flexíveis, e desses os de maior massa molar usados para produção de espumas de alta resiliência (HR). Os polióis polifuncionais, com massa molar menor do que 1000; são estáveis, hidrofílicos e apresentam um número de hidroxilas elevado (300 a 800) e viscosidade, em alguns casos, elevada (até 17.000 cP a 25°C) dão origem a poliuretanos com alto teor de ligações cruzadas e são usados em espumas rígidas, adesivos, formadores de filmes de revestimento, como plastificantes, etc. [53].

O PEG apresenta pares eletrônicos isolados na molécula de oxigênio, possibilitando a reação com ligações posteriores e, como o hidrogênio possui a capacidade de formar pontes entre os dois outros átomos, quando o produto é adicionado em água, ocorre a adição de moléculas de água por intermédio de pontes de hidrogênio, resultando na hidratação do polímero. A hidratação é responsável pela solubilidade do polímero em água. Por outro lado, quando este é aquecido a energia de hidrogênio, é insuficiente para reter as moléculas de água no produto e ocorre uma gradativa turvação até a separação total de fases [54]. A temperatura na qual a solução aquosa mostra a maior turbidez é chamada de ponto de turvação e é uma característica individual de cada produto. Esta turbidez é reversível e a solução torna-se límpida novamente quando resfriada. Os polietilenoglicóis são solúveis também em muitos solventes orgânicos polares tais como: acetona, álcoois e solventes clorados, porém são insolúveis em solventes apolares como hidrocarbonetos. Do mesmo modo, uma larga faixa de substâncias, são solúveis em polietilenoglicóis, o que faz com que estes, tenham uma grande utilidade na fabricação de produtos formulados, como, por exemplo, com filmes silanos PEG-[Si(OMe)<sub>3</sub>]<sub>2</sub> [55]. A Figura 10 apresenta as reações de hidrólise do silano com o radical de polietilenoglicol.



**Figura 10.** Reação de hidrólise do metiltrimetoxisilano (precursor) e o N-(trietoxisililpropil)-O- uretano óxido de polietileno (co-precursor sol-gel com ligações do radical PEG) [55].

Uma característica importante que os polietilenoglicóis apresentam é a higroscopicidade, ou seja, a habilidade de absorver e reter umidade, que é devida a presença do grupo funcional hidroxila. Outras características importantes são: alto ponto de fulgor, boa estabilidade térmica e baixa volatilidade. Quimicamente, eles podem realizar a maioria das reações típicas dos álcoois, devido a presença do grupo funcional hidroxila primário [56].

Ferreira et al [57] analisaram a aplicação de camadas de PEG sobre dois diferentes substratos: em um deles foi feita a eletrodeposição de zinco sobre a placa de aço e o outro foi aplicado um pré-tratamento de fosfatização tricatiônica sobre o zinco eletrodepositado no aço. Pelos resultados obtidos, os autores observaram, pelos testes de impedância eletroquímica em eletrólito de NaCl 0,1 M com a técnica de SVET, que no substrato eletrodepositado de zinco sem PEG a corrosão evoluiu de forma generalizada e em regiões anódicas de forma mais circular a corrosão crescia até atingir o aço. As amostras com adição de PEG nos dois substratos por algumas horas mantiveram intactas sobre o meio corrosivo impedindo a corrosão, após a corrosão segue o mesmo processo de corrosão descrito para o substrato eletrodepositado com zinco, mas, de forma bem mais lenta. Para o substrato de aço com eletrodeposição de zinco e com pré-tratamento de fosfatização tricatiônica foi observado a presença de fissuras no pré-tratamento de fosfatização, isso fez com que acelerasse o processo corrosivo quando comparado ao sistema com PEG, entretanto, esse ainda obteve uma resistência maior que o substrato de aço eletrodepositado com zinco.

O comportamento da reação de hidrólise e condensação do TEOS, com e sem adição de PEG em diferentes pHs (pH=3, pH=5, pH=7 e pH=9) pela técnica de RMN, foi estudado por Cheng-Hsien Wu et al [58]. Os resultados experimentais demonstraram que o álcool foi gerado nas soluções de TEOS com e sem PEG nos pHs 3 a 9 após o envelhecimento, o que implica a ocorrência da reação de hidrólise e condensação. Verificou-se uma maior tendência da taxa de reação de hidrólise e condensação em pH 3 com adição de PEG. No entanto, depois de se ligar no PEG, o átomo de oxigênio desprotonadas do grupo silanol (siloxi) do TEOS atuou como centro da reação, ou seja, esse resultado indica que o átomo de oxigênio é mais suscetível ao ataque do eletrólito resultando numa maior velocidade de reação. Conseqüentemente, a taxa de hidrólise e condensação de TEOS numa solução em pH 9 a adição de PEG prejudicou a reação deixando essa mais lenta, isso está relacionado com as cadeias entrelaçadas do PEG, neste pH reduziu estericamente a reação de hidrólise e condensação.

Barrera et al [59] estudaram o efeito de PEG sobre as propriedades magnéticas e a estabilidade coloidal em meio aquoso biológico de nanopartículas óxidas de diferentes pesos moleculares obtido pelo método de decomposição térmica e revestido com PEG-silanos. Os autores concluíram que é possível preparar nanopartículas de óxidos magnéticos coloidalmente estáveis em fluidos biológicos, sendo essa uma alternativa em aplicações biomédicas desses materiais. A ligação covalente de polietilenoglicol (PEG) com um silano funcional como revestimento para as nanopartículas de óxido em meio aquoso biológico mostraram que o PEG de baixo peso molecular não cobriu suficientemente as partículas deixando essas expostas e carregadas positivamente. Para o PEG de alto peso molecular, esse revestiu com cadeias poliméricas maiores as partículas que ficaram praticamente neutras. O peso molecular de PEG utilizado para revestir as partículas não influenciou significativamente nas suas propriedades magnéticas.

#### *1.6. Plastificantes di-isodecil adipato*

Plastificantes são substâncias químicas que apresentam as mais diversas características, podendo ser derivados de óleos vegetais, resinas poliméricas ou ainda polímeros não secativos de baixo peso molecular e também plastificantes químicos, que compreendem uma grande variedade de substâncias com elevado ponto de ebulição. O grupo principal dessas substâncias é representado por ésteres alquílicos e acrílicos de ácidos dicarboxílicos, como os ácidos ftálicos e adipatos [60].

A compatibilidade com os outros componentes na formulação é, o fator mais importante. Os grupos funcionais nas moléculas dos plastificantes, geralmente de natureza polar, contribuem para a compatibilidade. Deve-se assinalar que estes grupos funcionais, que produzem a compatibilidade, são os mesmos grupos que fazem com que os líquidos orgânicos atuem como dissolventes. Por exemplo, os adipatos são um grupo de ésteres plastificantes e possui compatibilidade com a maioria das resinas com grande eficácia [60].

Os plastificantes devem possuir baixa volatilidade. A permanência é a principal diferença entre os dissolventes e plastificantes monoméricos (adipato). Na volatilização de um plastificantes, influem diferentes fatores, tais como pressão de vapor, temperatura, compatibilidade, espessura da película e quantidade de ventilação. Na maioria dos casos, a velocidade em que o plastificante é eliminado dos revestimentos orgânicos está

diretamente relacionada com sua taxa de evaporação. Existem algumas generalizações aplicáveis aos solventes, bem como aos plastificantes [61].

Os plastificantes são divididos em duas classes: plastificantes primários e plastificantes secundários. Os plastificantes primários são altamente compatíveis com as resinas. Os plastificantes secundários são aqueles que, com o envelhecimento e sob condições finais de uso, aparecem na superfície do filme, geralmente em forma de gotas, cristalizam criando uma turvação ou ainda brilham como uma superfície cristalina incrustada. Outra forma de classificar os plastificantes é pelo nome da família química a que pertencem. É, talvez, a forma mais coerente de classificação [62]. E assim tem-se:

- Ésteres (adipatos);
- Tioésteres;
- Éteres/tioéteres;
- Poliésteres;
- Poliéteres;
- Éter/Poliéster;
- Polibutadienos;
- Poliisobutilenos;
- Epoxi;
- Parafinas cloradas;

Os adipatos são um grupo de plastificantes ésteres obtidos a partir do ácido adípico. Os plastificantes adípicos são usados em objetos submetidos a baixas temperaturas ou resistentes à luz ultravioleta. Alguns exemplos são:

- Di-isodecil adipato (DIDA)
- Dimetiladipato (DMAD)
- Monometiladipato (MMAD)
- Dioctiladipato (DOA)

Neste trabalho, foi utilizado o di-isodecil adipato devido as suas características. O di-isodecil adipato (DIDA) é um plastificante monomérico de médio peso molecular, que apresenta baixa viscosidade e volatilidade, não aumenta a reologia do produto final. O DIDA é recomendado para aplicações em que são exigidas alta resistência mecânica e

excepcional flexibilidade, principalmente a baixa temperatura. O DIDA, além de ter boa resistência às altas temperaturas e à radiação ultravioleta, confere ainda ao produto acabado toque seco e macio [63].

Lanlan Zhai et al [64] utilizou o plastificante adipato em um revestimento híbrido de poliuretano à base de água com o precursor silano 3-aminopropiltrietóxisilano (APTES) para sintetizar nanopartículas de  $TiO_2-SiO_2$  pelo método sol-gel. Pelos resultados obtidos, os autores concluíram que as partículas de  $TiO_2-SiO_2$  ficaram bem dispersas e não houve separação entre as fases. Pelas análises de XPS, obtiveram maior número de ligações Ti-O-Si no filme híbrido devido a excelente dispersão obtida, facilitada pela utilização do flexibilizante adipato de forma adequada.

Chibac et al [65] desenvolveram um novo filme híbrido em um processo de fotopolimerização no comprimento de onda UV com oligômeros uretanos acrilados com o plastificante adipato e 1% do fotoiniciador Irgacure 819. Após o filme híbrido foi misturado com o precursor silano 3-(trimetoxisililpropil)metacrilato (TMSM), utilizando as reações de hidrólise e condensação do método sol-gel realizado à temperatura ambiente. Os autores concluíram que houve um aumento de 70% nas ligações Si-O-Si (crosslinked) pelo processo de fotopolimerização a partir de 5 minutos de radiação UV, ou seja o maior tempo de radiação UV auxiliou na formação das ligações responsáveis pelo efeito barreira do filme. Os filmes não fissuraram devido a flexibilidade proporcionada pelo plastificante adipato, que não degrada no comprimento de cura UV. O bom desempenho quanto à estabilidade térmica, o módulo de Young e à resistência a tração do filme híbrido deve-se ao aumento das ligações de “cross-linking”. Além disso, foi observado um aumento da hidrofobicidade do filme com água e etanol.

### *1.7. Inibidores de corrosão*

A adição de inibidores de corrosão, ou outros compostos, aos filmes silanos pode modificar as propriedades da camada barreira, aumentando sua espessura e densificação, melhorando conseqüentemente, o desempenho anticorrosivo. A literatura reporta a modificação de filmes de silanos com sais de terras raras [66,67] os quais fornecem boas propriedades anticorrosivas quando utilizados como camadas isoladas em ligas de alumínio [68] e aço galvanizado [69]. Dentre os elementos de terras raras, os mais utilizados são compostos à base de cério. Quando o cério é inserido na matriz de silano,

a espessura e hidrofobicidade do filme, aumento conferindo propriedades de cicatrização dos defeitos formados pelo ataque de espécies agressivas [70,71].

O efeito da cicatrização é reportado por diversos autores. Quando um silano é dopado com íons cério, ou seja, quando o banho de silano é realizado com a adição de cério, após o processo de cura, este fica incorporado ao filme [72].

Quando ocorrem falhas no filme, devido à ação do eletrólito, o metal fica exposto à solução agressiva, gerando atividade anódica e catódica. A atividade catódica provoca um aumento do pH local, pela formação de íons hidroxilas. Van Ooij et al [73], concluíram que os íons cério possuem certa mobilidade dentro do filme de silano. Logo, eles se deslocam até o local de atividade catódica e reagem com os íons hidroxila. Então, ocorre a formação de óxidos/hidróxidos de Ce III e IV, os quais precipitam exatamente sobre as áreas catódicas, selando os defeitos do filme. A literatura reporta que os íons Ce podem estar envolvidos na formação de uma camada hidratada ou hidroxilada rica em Ce [74].

Malfatti et al [75] estudaram o comportamento da liga de alumínio AA2024-T3 pré-tratada com o precursor silano 3-glicidoxipropilmetóxisilano (GPTMS) dopado com três diferentes concentrações de íons cério. Os resultados obtidos pelos autores mostraram que a adição de íons cério no filme híbrido contribui na resistência à corrosão, entretanto, a maior concentração de íons cério (0,05M) no filme promoveu a deterioração da propriedades barreira do filme. Além disso, os autores concluíram que a adição de íons cério na concentração de 0,01M obteve o melhor efeito barreira e, conseqüentemente o melhor desempenho quanto à resistência a corrosão nos ensaios eletroquímicos.

Garcia-Heras et al [76] estudaram o efeito da concentração de íons Ce III em um filme híbrido a base de GPTMS e tetrametoxi silano (TMOS) na proteção a corrosão de substratos de zinco. O comportamento do revestimento foi acompanhado em função do tempo de exposição em solução aquosa de NaCl 0,6 mol L<sup>-1</sup> por EIE. A concentração ideal dos íons Ce III encontrada para as condições utilizadas no trabalho dos autores variou entre 0,2 - 0,6% em massa. Segundo relato dos autores a presença dos íons cério proporcionou aumento na resistência a transferência de carga, ocasionando a diminuição na taxa de corrosão do sistema zinco/filme. E o efeito inibidor apresentado pelas espécies de Ce III se deve provavelmente a precipitação de Ce(OH)<sub>3</sub> nos poros do filme.

Pepe e colaboradores [77] estudaram a influência de íons Ce III e Ce IV inseridos em uma matriz híbrida à base de sílica. Filmes com espessura de 2,0 e 1,9 µm, quando utilizado Ce(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>·6H<sub>2</sub>O como precursor de Ce<sup>3+</sup> e (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>Ce(NO<sub>3</sub>)<sub>6</sub> como fonte de Ce

IV, respectivamente, foram depositados em aço AISI 304 e lâminas de vidro e imersos em solução de NaCl 3,5%. Os autores investigaram as propriedades dos filmes com o tempo de exposição em solução salina e propuseram um mecanismo envolvendo reações redox entre o Cr presente na liga de aço e os íons Ce, levando à formação de óxidos /hidróxidos insolúveis.

### *1.8. Parâmetros que influenciam na formação do filme*

Embora já tenha sido demonstrado que os silanos são relativamente eficientes para a proteção de substratos metálicos contra a corrosão, a eficiência da proteção conferida pela camada depende de parâmetros como:

1. Estrutura específica dos silanos, ou seja, silanos com diferentes funcionalidades propiciam diferentes graus de proteção ao substrato.
2. Condições de processamento – pH da solução de silano, concentração de silano na solução e tempo de hidrólise.
3. Condições de preparação do substrato.
4. Tempo e temperatura de cura.
5. Efeito arquitetônico dos revestimentos.
6. Interação dos silanos com os revestimentos orgânicos

#### *1.8.1. Composição da solução de hidrólise e concentração de silano*

Um dos principais problemas associados à aplicação comercial e ambientalmente responsável das camadas de silano está na composição da solução de hidrólise. Como documentado na literatura, e já amplamente discutido na presente revisão, a boa adesão das moléculas de silano ao substrato metálico depende da formação de grupos silanóis que irão se ligar, por meio de ligações de hidrogênio, a uma superfície metálica com excesso de hidroxila. Entretanto, as moléculas de silano (orgânicas) são hidrofóbicas, e, conseqüentemente, pouco solúveis em água. Isto causa um problema contraditório, por um lado, é necessária a presença de água para provocar a hidrólise das moléculas e formar os grupos silanóis necessários à adsorção sobre a superfície, por outro, é preciso que as moléculas de silano sejam solúveis na solução escolhida.

Para atender essas duas exigências contraditórias, embora alguns trabalhos já reportem o uso de soluções de hidrólise de silanos contendo apenas água, na maioria das pesquisas este processo é realizado em uma solução de álcool com água. Para aumentar o tempo de vida útil destas soluções, e também melhorar a solubilidade dos silanos, um elevado teor de álcool é empregado, variando entre 90-95%, sendo os dois principais componentes o etanol e o metanol [78].

A aplicação de camadas de silanos tem sido feita sobre diversos substratos, nos quais têm sido empregadas soluções de hidrólise compostas de 50% de água deionizada e 50% de etanol (v/v) [79,80]. Esta composição diminui os riscos de inflamabilidade, a emissão de VOCs (compostos orgânicos voláteis) para a atmosfera e também o tempo para que os grupos alcóxido hidrolisáveis se transformem em grupos silanóis (30 minutos), quando comparados aos tempos utilizados em algumas publicações [81]. Porém, apresenta como desvantagem a diminuição do tempo de vida útil da solução de hidrólise, uma vez que os grupos silanóis podem condensar entre si e no interior da solução.

A concentração de silano na solução de hidrólise é um outro parâmetro muito importante para as propriedades do filme formado. De acordo com a literatura, uma concentração de silano mais elevada fornece uma melhor cobertura, um filme mais espesso e, conseqüentemente, melhor proteção anticorrosiva. Em se tratando deste caso particular, o aumento do custo deve ser o fator decisivo para determinar as condições de processo, além, é claro, da própria solubilidade do silano [82].

A concentração da solução de silanos também influencia na uniformidade do filme. Estudos realizados por Franquet et al [90] mostraram que a espessura do filme de BTSE em Al não é uniforme, e que a falta de homogeneidade é influenciada pela concentração da solução de silano utilizada e não pelo processo de cura. O uso de soluções de silano com concentrações baixas, além de resultarem na formação de filmes heterogêneos, também afeta a reprodutibilidade dos resultados de caracterização da camada. Sendo assim, Franquet et al [90] mostraram que diagramas de impedância das camadas de BTSE em Al obtidas nas faixas de concentração entre 2 e 4%, não são reprodutíveis.

#### 1.8.2. pH da solução de hidrólise e tempo de imersão no sol

Outra variável importante para a formação da camada de silanos é o pH da solução, que é considerado o parâmetro responsável pela estabilidade do silano em

solução aquosa, e, em última instância, pela vida útil da solução de hidrólise. Este parâmetro controla o comportamento de um determinado silano durante as reações de hidrólise e condensação, já que ambas as reações são catalisadas por ácidos ou bases [83]. As reações de hidrólise e condensação em fase aquosa das moléculas de silanol ocorrem simultaneamente na solução de hidrólise. Porém a velocidade de hidrólise de grande parte dos silanos, em soluções aquosas levemente ácidas, é bem mais rápida que a velocidade de condensação. Dessa forma, o pH da mistura deve ser ajustado para um determinado valor em que se tem a máxima velocidade de hidrólise das moléculas de silano e a mínima velocidade de condensação das moléculas de silano já hidrolisadas (silanol) em solução [83].

Conforme Child et al [83], muitos silanos hidrolisam rapidamente e também condensam lentamente sob pH 4. Já em pH mais elevado, ambas as reações são rápidas. As reações de hidrólise e condensação possuem diferentes dependências com o pH. Quando as reações são catalisadas por base, uma alta taxa de condensação é favorecida, com rápida gelificação. Ao contrário, quando as reações são catalisadas por ácido, uma alta taxa de hidrólise é favorecida, com lenta gelificação.

Tipicamente, uma solução de silanos é preparada adicionando o silano desejado a uma mistura de água deionizada e solvente com o pH previamente ajustado. Para um pH básico, utilizou-se hidróxido de amônio [84], para um pH ácido utilizou-se ácido acético [85], pois ele evapora rapidamente do filme de silano formado e algum outro ácido causaria corrosão. Segundo Child et al [85], os grupos funcionais básicos, como grupos amino, poderiam reter o ácido acético como um sal. Portanto, a hidrólise ácida não é recomendada para ureido ( $\text{NH}_2\text{-CO-NH}$ ) e amino silanos.

O tempo de hidrólise para cada silano pode variar de 15 minutos a 1 hora para silanos à base de água e de 18 horas até 48 horas para silanos à base de álcool. Caso o tempo necessário para a hidrólise não tenha sido atingido, ou seja, não tenha produzido um número suficiente de grupos SiOH para reagir com as hidroxilas presentes no substrato, um filme oleoso se formará sobre a superfície. Desse modo, não fornece boa proteção ao substrato devido à falta de uma estrutura reticulada com boa aderência ao substrato [87]. Conforme Child et al [85] normalmente a hidrólise é suficiente, embora não completa, quando a solução se torna clara. Qualquer turbidez que venha a se formar indica a presença de produtos de condensação e a solução deve ser descartada.

Verificou-se que o aumento do tempo de imersão da amostra na solução de silano hidrolisado não provoca um aumento na espessura do filme. Ooij et al [74] verificaram

que nenhuma modificação na espessura do filme foi observada para tempos de imersão entre 5 segundos e 30 minutos. Os resultados obtidos por Child [85] mostraram diferentes espessuras para diferentes tempos de imersão. Segundo os autores, isso ocorre porque a formação das primeiras monocamadas do filme (incluindo o estabelecimento das ligações de hidrogênio com a superfície metálica) ocorre durante os primeiros instantes de contato do metal com a solução. Desta forma, o número máximo de ligações com o substrato é rapidamente atingido e a espessura da camada não pode ser aumentada, mesmo se o substrato permanecer imerso por longos períodos [86].

### 1.8.3. Pré-tratamento superficial do metal

A preparação da superfície de um metal é um fator importante a ser considerado no processo de interação dos silanos com o substrato metálico. O objetivo do tratamento superficial é remover algumas contaminações presentes, como óxidos, óleos ou graxas. Sendo assim, o preparo da superfície metálica pode ser feito por meio de uma limpeza com solventes, tratamentos químicos ou mecânicos. Vários estudos mostram a importância do tratamento alcalino, pois proporciona o aumento da concentração de hidroxilas (Me-OH) na superfície metálica, o que a torna mais ativa [87]. Logo, a limpeza alcalina parece ser o melhor tratamento da superfície metálica. Esse tratamento deve ser feito após a etapa de lixamento e desengraxe com solventes (álcool, cetonas e outros) e antes da aplicação com silano. Conforme descrito por Van Ooij et al [73], as limpezas ácidas ou neutras não favorecem o aumento das hidroxilas quando comparadas à limpeza alcalina.

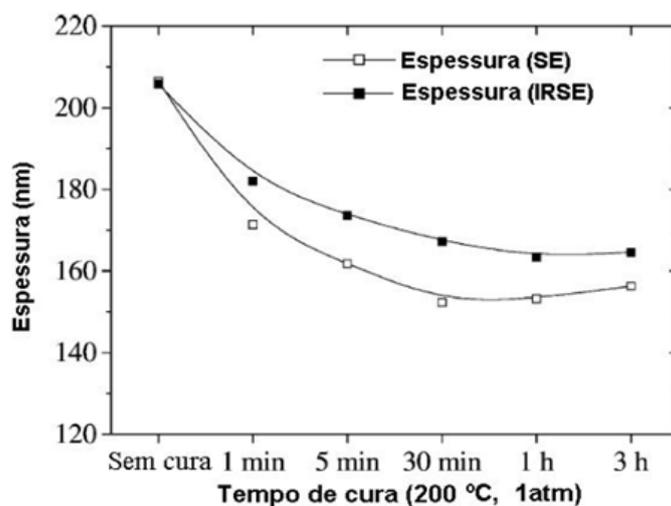
Estudo realizado com pré-tratamentos ácidos mostrou que estes são capazes de remover as impurezas da superfície metálica, diminuindo a taxa de corrosão destes [88]. Deflorian et al [89] concluíram que pré-tratamentos ácidos não apresentam bons resultados para o substrato de cobre, pois apesar de remover as impurezas, removem também a camada de hidróxido superficial, diminuindo a adesão do silano.

### 1.8.4. Tempo e temperatura de cura

Diversos estudos mostram que o excesso de calor no processo de cura do silano causa um aumento das reações de “cross-linking”, reduzindo sua reatividade. Esta perda

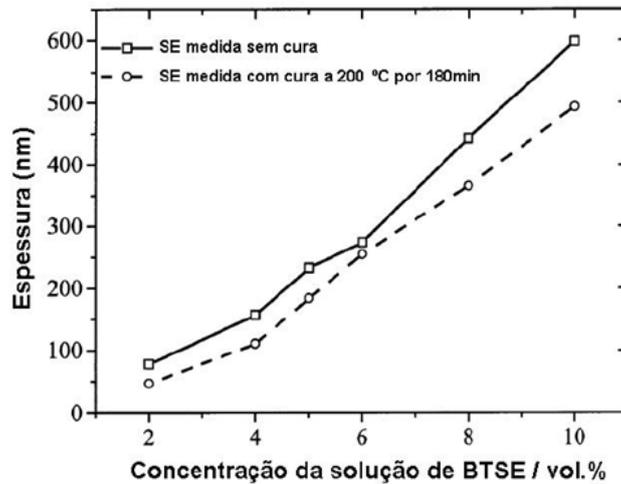
de reatividade é causada pela conversão de grupos silanóis a siloxanos. Como resultado, o filme se torna denso e a reação com polímeros se torna mais difícil [73].

A cura de silanos é investigada tipicamente em temperaturas na faixa de 0°C – 250°C e tempos de cura que variam de 0 – 180 minutos [90,91] e, segundo os autores o processo de cura contribui para a boa formação e desempenho da camada de silano, além de diminuir a espessura do filme. Os autores destacam que a cura de camada de silano melhora a propriedade barreira devido à densa reticulação, dando origem a formação de uma camada menos porosa, acarretando em uma melhoria da proteção contra a corrosão. Nas condições utilizadas pelos autores, a propriedade barreira é melhorada após 30 minutos de cura a 200°C. A Figura 11 e a Figura 12 mostram a influência do tempo de cura na espessura de camadas do silano BTSE obtidas pelas técnicas espectroscopia elipsométrica (SE) e espectroscopia elipsométrica infravermelha (IRSE) [92].



**Figura 11.** Espessura do filme obtido com solução 5% (volume de BTSE) em vários tempos de cura [91].

Como pode ser visto, o filme de silano diminui sua espessura, tornando-se mais denso conforme o aumento do tempo de cura. Também pode se observar que os valores de espessura obtidos em ambas as técnicas são da mesma ordem de grandeza [91].



**Figura 12.** Variação da espessura do filme de BTSE com diferentes concentrações de solução para filmes com e sem cura [90].

Romano et al e autores [93] desenvolveram um novo pré-tratamento a partir dos precursores silanos glicidiloxipropiltrimetoxissilano (GPS), tetraetoxissilano (TEOS) e metiltriethoxissilano (MTES) obtidos pelo método sol-gel com posterior aplicação do revestimento cataforético a fim de melhorar as propriedades de barreira e, conseqüentemente, a resistência à corrosão da liga de alumínio 6016. Os pré-tratamentos obtidos foram curados em diferentes temperaturas (195, 175 e 155 °C) por 25 minutos. Os pesquisadores concluíram que o revestimento apresentou boas propriedades barreiras e pouca absorção de água devido a excelente interação entre o pré-tratamento e o revestimento cataforético. O sistema curado numa temperatura a 155 °C apresentou melhores propriedades barreira e conseqüentemente maior resistência a corrosão.

#### 1.8.5. Efeito arquitetônico dos revestimentos

Estudos realizados por Van Ooij et al. [83] mostraram que uma monocamada de silano não é suficiente para fornecer ao substrato metálico uma boa proteção contra a corrosão. Dessa forma, recomenda-se que os metais sejam recobertos com uma bicamada, ou seja, um tratamento em duas etapas.

A primeira camada fornece proteção contra a corrosão e adesão ao substrato metálico, enquanto que a função da segunda camada é reagir com a camada polimérica (tinta), de modo a fornecer uma boa adesão ao sistema silano/tinta. A segunda camada é formada pela reação entre os grupos Si-OH de cada camada, resultando em uma rede de

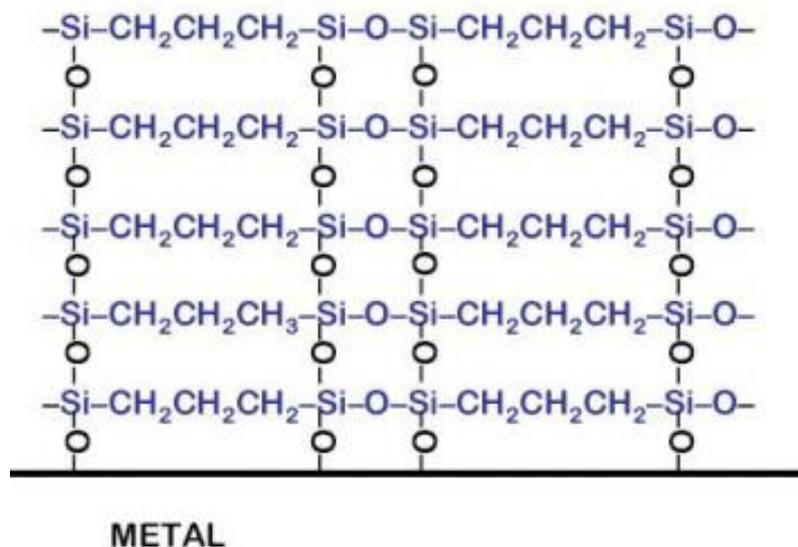
siloxano na interface. Assim, o tratamento em duas camadas supera todos os problemas mencionados acima.

Hamed Rahimi et al [94] elaboraram a revestimentos em multicamada pelo método de *dip-coating* a partir dos precursores silanos tetraetóxisilano (TEOS) e o 3-glicidoxipropiltrimetoxissilano (GPTMS) sobre a liga AA5083. Os filmes híbridos foram produzidos pela técnica de *dip-coating* com tempo de permanência no sol de 2 minutos e velocidade de retirada e entrada de 2 cm.min<sup>-1</sup>. Após a aplicação do revestimento, as amostras foram secas a 60 ° C durante 1 hora. Foi investigado a influência da dupla e tripla camada mas sempre na última camada o filme híbrido era curado a 130 ° C durante 1 hora. Os autores concluíram que o filme híbrido obtido pela tripla camada foi o que apresentou melhor desempenho nos ensaios eletroquímicos. Os resultados morfológicos apresentaram filmes híbridos (dupla e tripla camada) sem fissuras e de forma homogênea sobre o substrato e quanto a resistência ao desgaste essa não alterou de forma significativa.

#### 1.8.6. Interação dos silanos com os revestimentos orgânicos

A monocamada de um bissilano pode fornecer proteção à corrosão, porém uma única camada é inadequada para prover boa adesão à maioria dos revestimentos poliméricos. Dessa forma, uma bicamada é aplicada com o objetivo de melhorar a resistência à corrosão e também colaborar com a aderência das próximas camadas de tinta.

A segunda camada de silano (silano funcional) adere-se a camada polimérica (tinta) através das ligações químicas formadas entre o grupo funcional (R') da molécula de silano e a camada de tinta, resultando em uma rede polimérica interpenetrante. Dessa forma, para aperfeiçoar a formação da rede polimérica interpenetrante, é importante que os grupos funcionais orgânicos sejam escolhidos por reatividade ou compatibilidade com a camada polimérica subsequente [95]. Diversas combinações de silano/tinta têm sido estudadas [96, 97]. A Figura 13 apresenta o mecanismo de ligação formado entre um bissilano funcional (agente de acoplamento) e um polímero. Assim, esta estrutura química única dos bissilanos funcionais é responsável pela ação de acoplamento com o polímero, de modo que as ligações formadas resultam em uma excelente adesão.



**Figura 13.** Mecanismo de formação da rede polimérica interpenetrante com filmes contínuos de bissilanos [95].

### *1.9. Revestimentos orgânicos em embalagens metálicas: Tintas de cura por radiação ultravioleta (UV)*

A principal função dos revestimentos orgânicos aplicados interna e externamente em embalagens metálicas é o isolamento da superfície metálica, a fim de que não haja interação entre ela e o meio em que está exposta, ou seja, com o produto acondicionado ou com o meio ambiente. No entanto, o grau de proteção conferido pelo revestimento orgânico é em função das características físico-químicas do polímero, das suas condições de aplicação, da compatibilidade com o produto e com o substrato metálico, sendo a perda de aderência um dos principais fatores que colocam em risco o bom desempenho da embalagem [3].

O revestimento orgânico utilizado atualmente em embalagens metálicas são tintas metalgráficas de cura por radiação ultravioleta.

Um sistema de cura por ultravioleta (UV) apresenta uma composição genérica similar a qualquer tinta líquida: veículo (resina ou oligômero), pigmentos, cargas e solvente (monômero). É um sistema líquido que, por meio de reações de polimerização e reticulação ativadas por UV, transforma-se em um polímero sólido, seco, insolúvel e infusível [98].

O que caracteriza uma tinta de cura por UV é que a resina e o solvente têm a capacidade de reagir entre si através de duplas ligações ativas, presentes em ambos. Para que a reação se processe através da ação radiação UV, há a necessidade de adicionar à composição da tinta uma substância sensível a tal radiação: é o denominado fotoiniciador [99].

O fotoiniciador é a molécula responsável pela absorção da radiação UV e que, pelo mecanismo de cura através do radical livre, inicia a reação de polimerização. A luz ultravioleta deve, pois, penetrar o revestimento para que o fotoiniciador a absorva. Para que isso ocorra, há a necessidade de duas condições: a luz ultravioleta deve ter energia suficiente, e o revestimento não deve ser opaco a tal radiação [100].

Devido à natureza multifuncional dos solventes (monômeros) e das resinas (oligômeros) presentes na tinta, obtém-se uma grande densidade de ligações cruzadas no revestimento, tornando-o termofixo e insolúvel, ou seja, um revestimento com excelente resistência química [101].

#### 1.9.1. Vantagens dos revestimentos de cura por ultravioleta (UV)

As principais vantagens dos sistemas de cura por radiação são [102,103]:

- ❖ O solvente (monômero) faz parte do revestimento: ao contrário das tintas líquidas convencionais no qual o solvente se evapora, nos sistemas de cura por radiação o solvente, ao reagir com o veículo, torna-se parte integrante da tinta, admitindo-se que a perda por evaporação não é superior a 5%. Como consequências imediatas, têm-se a economia do processo e a ausência de poluição ambiental.

- ❖ Cura à temperatura ambiente: além da economia alcançada em energia calorífica, há a possibilidade de recobrir substratos sensíveis à temperatura acima da ambiente.

- ❖ O processo total (aplicação e cura) pode ser facilmente automatizado em uma sequência de operações. Existe também uma economia de espaço, já que a linha de pintura e cura é muito menor, em espaço, que uma linha de aplicação e de cura pelo processo térmico.

- ❖ A cura por radiação é extremamente rápida, obtendo-se um revestimento com excelentes propriedades.

- ❖ A baixa volatilidade do solvente confere uma viscosidade constante, o que é muito importante na impressão e em aplicação a rolo.

❖ Atualmente, existem equipamentos de cura por radiação UV a preços acessíveis.

### 1.9.2. Desvantagens dos revestimentos de cura por ultravioleta (UV)

As principais desvantagens dos sistemas de cura por radiação são [102, 103]:

❖ Os monômeros acrílicos, em geral, apresentam alta irritabilidade, embora já existam monômeros de baixa irritabilidade, porém ainda com alto custo. A irradiação UV também pode causar problemas como a formação do ozônio. Por estas razões há a necessidade de se tomar cuidado tanto na formulação da tinta quanto na sua aplicação.

❖ Pode haver cura deficiente em sistemas altamente pigmentados no caso dos sistemas de cura por ultravioleta.

❖ A maioria dos revestimentos de cura por radiação apresenta propriedades deficientes quando aplicados sobre superfícies metálicas. Essa deficiência está relacionada principalmente à pobre adesão e ao encolhimento do filme após a cura, necessitando de um pré-tratamento superficial.

### 1.9.3. Pré-tratamentos superficiais para revestimentos de cura por ultravioleta (UV)

Atualmente, a tinta UV é utilizada como acabamento no segmento de embalagens metálicas devido a agilidade no processo (cura ultra rápida em segundos), materiais isentos de VOC's (compostos orgânicos voláteis), baixo custo de produção e linhas de produção mais compactas, baixo consumo de energia, alta produtividade, redução de rejeitos e índices de retrabalho. Entretanto, a tinta UV não pode ser aplicada diretamente sobre o substrato devido a alta reflexão que a folha de flandres emite no comprimento de UV (100-400 nm), fazendo com que o sistema tenha falta de aderência e cura. Neste sentido, faz-se necessário a utilização de pré-tratamento, ou seja, de uma tinta a base de solventes (alquídico melamina) curada termicamente em estufa (20 minutos a 140 °C) utilizando duas linhas de pintura.

Neste contexto, o objetivo do presente trabalho é elaborar e caracterizar um pré-tratamento ambientalmente correto (com baixíssimo VOC), alta produtividade, que apresente uma excelente adesão a folha de flandres e posterior ancoragem da tinta UV.

Além disso, esse sistema (pré-tratamento + tinta UV) deve apresentar uma boa deformação mecânica, propriedade fundamental no setor de embalagens metálicas.

## 2. CAPÍTULO I: RESISTÊNCIA À CORROSÃO DE FILMES HÍBRIDOS SILOXANO MODIFICADOS COM O PLASTIFICANTE DI-ISODECIL ADIPATO

### 2.1. Materiais e métodos

Para realização deste trabalho, foi utilizada chapas de folhas de flandres comerciais com composição conforme boletim do fornecedor (Tabela 1 e Tabela 2).

**Tabela 1.** Especificação obtida pelo fornecedor da chapa de aço antes de receber a eletrodeposição de estanho.

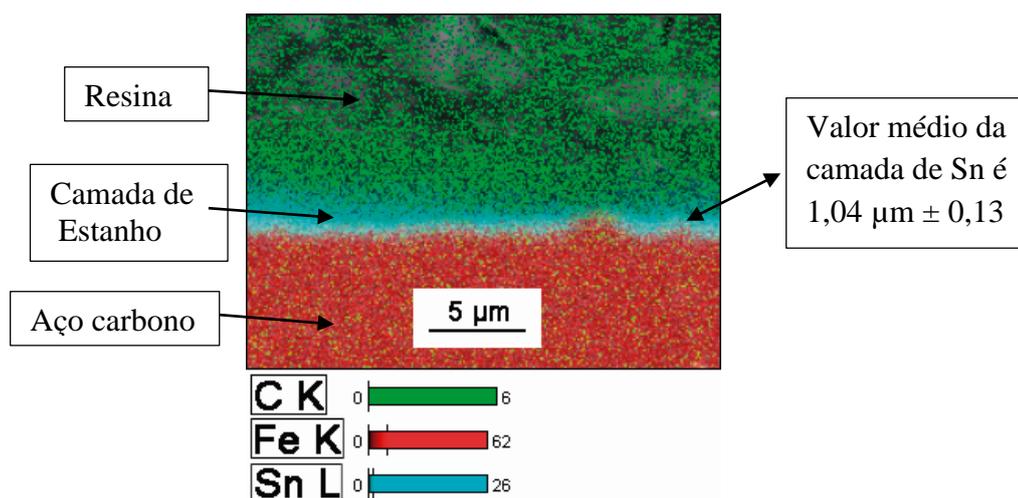
Elemento	C <sub>máx.</sub>	Mn <sub>máx.</sub>	P <sub>máx.</sub>	S <sub>máx.</sub>	Si <sub>máx.</sub>	Al	N <sub>máx.</sub>
(%)	0,06	0,2	0,02	0,02	0,02	0,02-0,06	0,005

**Tabela 2.** Especificação das folhas de flandres (informações fornecidas pelo boletim técnico do fornecedor.

Propriedades das folhas de flandres	
Espessura do produto	0,245 mm
Variação da espessura	± 2%
Propriedades mecânicas	
Limite de escoamento	210 a 310 MPa
Limite de resistência	290 a 410 MPa
Alongamento	26% (mínimo)
Dureza	51 a 59 HR 30 T
R médio	1,2 mínimo
$\Delta r$	± 0,15
Revestimento de estanho	D 3,0 à 2,0 g/m <sup>2</sup> (-0,3 g/m <sup>2</sup> à +0,5 g/m <sup>2</sup> )
Oleamento	4 a 15 mg/m <sup>2</sup> por lado com óleo DOS

Corpos de prova foram cortados na forma de quadrado com dimensões de 20 mm x 20 mm empregados nas análises de MEV, ângulo de contato e perfilometria. As amostras cortadas em retângulos com dimensões aproximadas de 30 mm x 60 mm para os ensaios de impedância eletroquímica, polarização potenciodinâmica e aderência.

Na Figura 14 é apresentado um corte transversal analisado por MEV/EDS da folha de flandres como recebida bem como a espessura de camada de estanho.



**Figura 14.** Corte transversal analisado por MEV/EDS da folha de flandres como recebida.

#### 2.1.1. Preparação da superfície

As folhas de flandres foram lavadas com acetona e secas com ar quente. Posteriormente, foram desengraxadas com detergente neutro (pH=7), à 70 °C por imersão durante 10 minutos. Em seguida, foram lavadas com água deionizada e secas e, novamente lavadas com acetona e secas com ar quente.

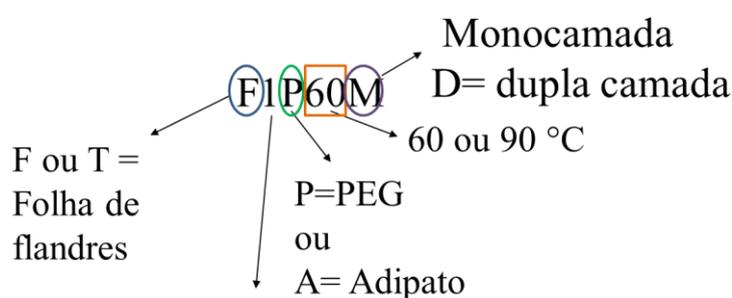
#### 2.1.2. Elaboração e aplicação dos filmes híbridos

As reações de hidrólise do filme híbrido foram conduzidas com os precursores silanos (TMSPMA) 3-(trimetoxisililpropil) metacrilato ( $C_{10}H_{20}SiO_5$ ) na concentração de 3,665 % e (TEOS) Tetraetoxisilano ( $C_8H_{20}SiO_4$ ) na concentração de 24,59 % com adição de nitrato de cério III na concentração (0,505%), ou seja, 0,01 M [75], utilizando-se água na concentração de 16,274 % e álcool numa concentração de 54,966 % como solventes. Adicionou-se di-isodecil adipato na formulação do sol e variou-se em quatro diferentes concentrações (0, 1/2, 1, 2 e 4 %). O tempo de hidrólise foi de 24 horas e obteve-se um pH =  $4,25 \pm 0,2$ . A aplicação das soluções, contendo a solução híbrida hidrolisada foi realizada pelo processo de *dip-coating*, com velocidade de retirada de  $10 \text{ cm} \cdot \text{min}^{-1}$  e com tempo de permanência na solução de 5 minutos. Neste processo, analisou-se a aplicação da mono e da bicamada, havendo a secagem em cada aplicação.

Após o processo de *dip-coating*, os substratos pré-tratados com os filmes híbridos foram curados empregando-se o mecanismo de cura térmica e analisados em duas diferentes temperaturas, de 60 e 90 °C ± 2, por 20 minutos.

### 2.1.3. Descrição das amostras utilizadas

A Tabela 3 mostra a descrição das amostras utilizadas para os filmes híbridos modificadas com o plastificante di-isodecil adipato. Na Figura 15, é apresentada a identificação dos sistemas estudados. E a Figura 16 apresenta o fluxograma da elaboração e aplicação do filme híbrido.

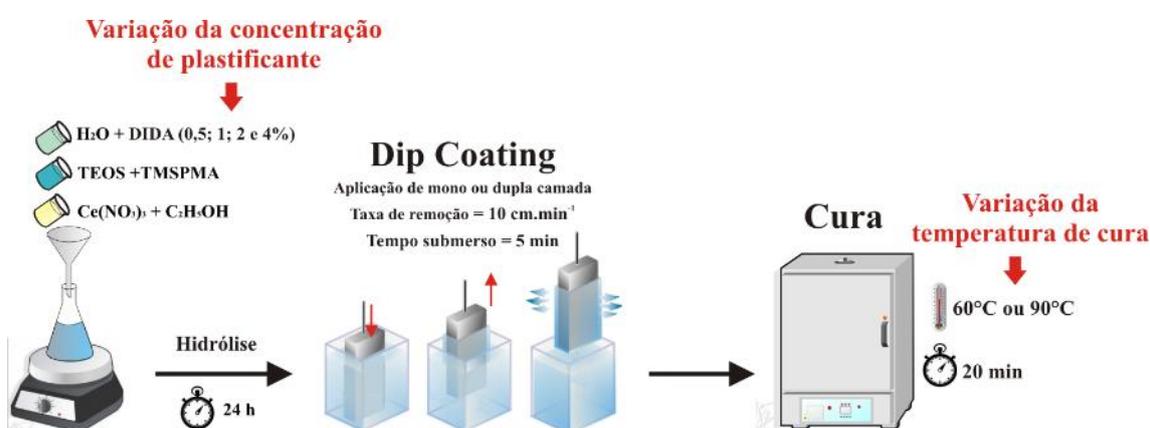


Concentração de flexibilizante  
1=20 g.L<sup>-1</sup> (PEG) = 0,5% (adipato)  
2=40 g.L<sup>-1</sup> (PEG) = 1% (adipato)  
3=60 g. L<sup>-1</sup> (PEG) = 2% (adipato)  
4=80 g. L<sup>-1</sup> (PEG) = 4% (adipato)  
5= 0 g. L<sup>-1</sup> (PEG) = 0% (adipato)

**Figura 15.** Identificação dos sistemas estudados.

**Tabela 3.** Descrição das amostras utilizadas para os filmes híbridos modificadas com o flexibilizante PEG.

<b>Amostra</b>	<b>Descrição</b>
<i>Efeito da adição do plastificante</i>	
F1A60M	Folha de flandres revestida com o filme híbrido com a adição do plastificante di-isodecil adipato na concentração de 0,5%.
F2A60M	Folha de flandres revestida com o filme híbrido com a adição do plastificante di-isodecil adipato na concentração de 1%.
F3A60M	Folha de flandres revestida com o filme híbrido com a adição do plastificante di-isodecil adipato na concentração de 2%.
F4A60M	Folha de flandres revestida com o filme híbrido com a adição do plastificante di-isodecil adipato na concentração de 4%.
F5P60M	Folha de flandres revestida com o filme híbrido sem a adição do plastificante di-isodecil adipato.
F1	Folha de flandres sem revestimento.
<i>Efeito da temperatura de cura e da aplicação da mono e bicamada</i>	
TA60M	Folha de flandres revestida com filme híbrido com adição de 2% de di-isodecil adipato e curada a 60°C com aplicação de monocamada.
TA60D	Folha de flandres revestida com filme híbrido com adição de 2% de di-isodecil adipato e curada a 60°C com aplicação de bicamada.
TA90M	Folha de flandres revestida com filme híbrido com adição de 2% de di-isodecil adipato e curada a 90°C com aplicação de monocamada.
TA90D	Folha de flandres revestida com filme híbrido com adição de 2% de di-isodecil adipato e curada a 90°C com aplicação de bicamada.



**Figura 16.** Fluxograma do processo experimental.

#### 2.1.4. Caracterização dos revestimentos

Os corpos de prova revestidos com os filmes híbridos obtidos foram caracterizados quanto ao comportamento eletroquímico (todos realizados em triplicata) a partir do monitoramento do potencial de circuito aberto, curvas de polarização e medidas de impedância eletroquímica. O comportamento morfológico foi avaliado por MEV (em duplicata) e perfilometria (triplicata). O comportamento físico-químico foi avaliado pelo ângulo de contato (triplicata).

##### 2.1.4.1. Caracterização morfológica

A morfologia dos revestimentos foi avaliada com uso de Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV). Foram utilizados dois equipamentos para a caracterização: um microscópio JEOL 5800 acoplado a um equipamento de análise dispersiva de raios-X (EDS), marca Noran e outro microscópio JEOL 6060, ambos com sistema computacional de aquisição de imagens. As amostras foram observadas em vista de topo para identificação da morfologia superficial e também em corte transversal para observação da espessura dos revestimentos. Foi realizada também aquisição de micrografias após ensaio de impedância eletroquímica para verificar o efeito do meio corrosivo sobre a amostra.

O ensaio de perfilometria permite realizar medidas de rugosidade do filme com o objetivo de analisar a influência da rugosidade na resistência à corrosão. Essa medida é realizada através da diferença entre os níveis de uma superfície (filme) em relação de uma linha base (substrato) através do movimento de varredura de uma ponteira com uma ponta de diamante. A ponteira se move na horizontal sobre a superfície de um substrato, ocorrendo um deslocamento da ponteira na vertical, em resposta as características da superfície (degrau entre o substrato e o filme). Esse deslocamento na vertical é monitorado pelo transformador diferencial variável linear (LVDT) e o sinal elétrico na sua saída é amplificado, digitalizado, processado e mostrado em um monitor de vídeo. A técnica de perfilometria é empregada para quantificar a topografia superficial de um material. As imagens de perfilometria 3D e os valores de microrugosidade das amostras foram obtida com um perfilômetro modelo PRO500 3D, marca CETR.

#### 2.1.4.2. Caracterização físico-química

Uma propriedade importante dos metais revestidos com silano é a sua energia de superfície. Esta propriedade é medida através do ângulo de contato  $\theta$ , sendo esta medida uma ferramenta importante para caracterizar a molhabilidade dos sólidos, ou seja, o grau de hidrofobicidade. O ângulo de contato foi medido pelo método da gota séssil a partir de um aparato desenvolvido pelo Laboratório Pesquisa em Corrosão (LAPEC) da Universidade Federal do Rio Grande do Sul. O ângulo de contato foi determinado por meio de um programa de análise de imagens SurfTens 3.0.

O valor do ângulo de contato de uma gota de líquido depende da energia de superfície da amostra e a tensão superficial do líquido. Se a gota se esparramar por toda superfície do material, seu ângulo de contato será de aproximadamente zero, mas, se o espalhamento for parcial, o ângulo de contato variará de 0 a 180°. O líquido selecionado determina o grau de molhabilidade e de interação com a superfície do substrato. Este líquido deve reunir as seguintes propriedades: baixa volatilidade, baixa viscosidade, ser estável e não atacar ou reagir com a superfície do substrato quando o ângulo de contato formado entre o líquido e o sólido é menor do que 90 ° [104].

Os filmes híbridos apresentam caráter hidrofóbico quando são suficientemente reticulados (*cross-linking*). Dessa forma, o ângulo de contato de um filme bem reticulado é da ordem de aproximadamente 90 °. Entretanto, este valor torna-se menor após a imersão em uma solução aquosa, o que indica que os grupos Si-O-Si não são estáveis. Então, devido ao fato dessas ligações não serem estáveis, os grupos Si-O-Si podem sofrer reações de hidrólise, formando novamente os grupos Si-OH hidrofílicos, de tal forma que a água e os íons podem penetrar e reagir com a interface [74]. Consequentemente, os filmes de silano protegem os metais temporariamente, até mesmo os filmes mais hidrofóbicos, pois as propriedades de adesão e barreira podem variar com o tempo de exposição ao ar ou exposição aquosa, devido à susceptibilidade das ligações Si-O-Si sofrem reações de hidrólise [105].

#### 2.1.4.3. Caracterização eletroquímica

O ensaio eletroquímico de polarização potencioestática foi realizado com um potencistato/galvanostato Autolab e uma célula convencional de três eletrodos, sendo o eletrodo de referência o de calomelano saturado (ECS) e contra-eletrodo de platina. A

medida foi realizada em meio não agitado, naturalmente aerado e à temperatura ambiente, o eletrólito utilizado foi NaCl na concentração de 0,05 M. O potencial de circuito aberto foi monitorado durante a primeira hora de imersão no eletrólito antes do ensaio de polarização e antes das análises de impedância eletroquímica. O intervalo de varredura foi de -200 mV abaixo do potencial de circuito aberto a 600 mV acima desse potencial, com velocidade de varredura de  $1 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$ .

A espectroscopia de impedância eletroquímica tem sido o método mais utilizado para estudos de deterioração e processos corrosivos nos sistemas metal/revestimento. A EIE fornece vários parâmetros do sistema como a capacitância e a resistência do filme. Além disso, pode obter informações sobre os processos de difusão e transferência de carga que estejam ocorrendo na interface metal/revestimento [106].

Para as investigações das medidas de impedância eletroquímica foi utilizado o equipamento Autolab. As medidas foram realizadas no potencial de circuito aberto aplicando-se um sinal senoidal de 10 mV e varredura de 100 kHz a 10 mHz. As análises foram realizadas no eletrólito de NaCl 0,05 M, sem agitação, sendo a área exposta de eletrodo de  $0,63 \text{ cm}^2$ . Os sistemas foram monitorados em um total de 96 horas de imersão (sendo analisado os tempos de imersão de 1, 24, 48, 72 e 96 horas).

#### 2.1.4.4. Ensaio de adesão

No teste de adesão *Crosshatch and Tape Pull Test* da norma ASTM D-3359 o revestimento é riscado com um estilete formando 6 riscos verticais e 6 riscos horizontais formando 100 quadrados de  $1 \times 1 \text{ mm}$ . Em seguida uma fita adesiva especial (3M) é aplicada e pressionada sobre a superfície do filme. Após 3 minutos a fita é removida em direção paralela ao substrato. A adesão do filme é avaliada a partir da quantidade de quadrados delaminados do filme e encontrados na fita. Uma excelente adesão pode ser constatada quando nenhuma parte do filme é encontrado na fita. A adesão dos filmes depositados sobre os substratos de folhas de flandres foi determinada de acordo com a norma ASTM D-3359.

## 2.2. Resultados e discussão

### ❖ Influência da concentração do plastificante di-isodecil adipato

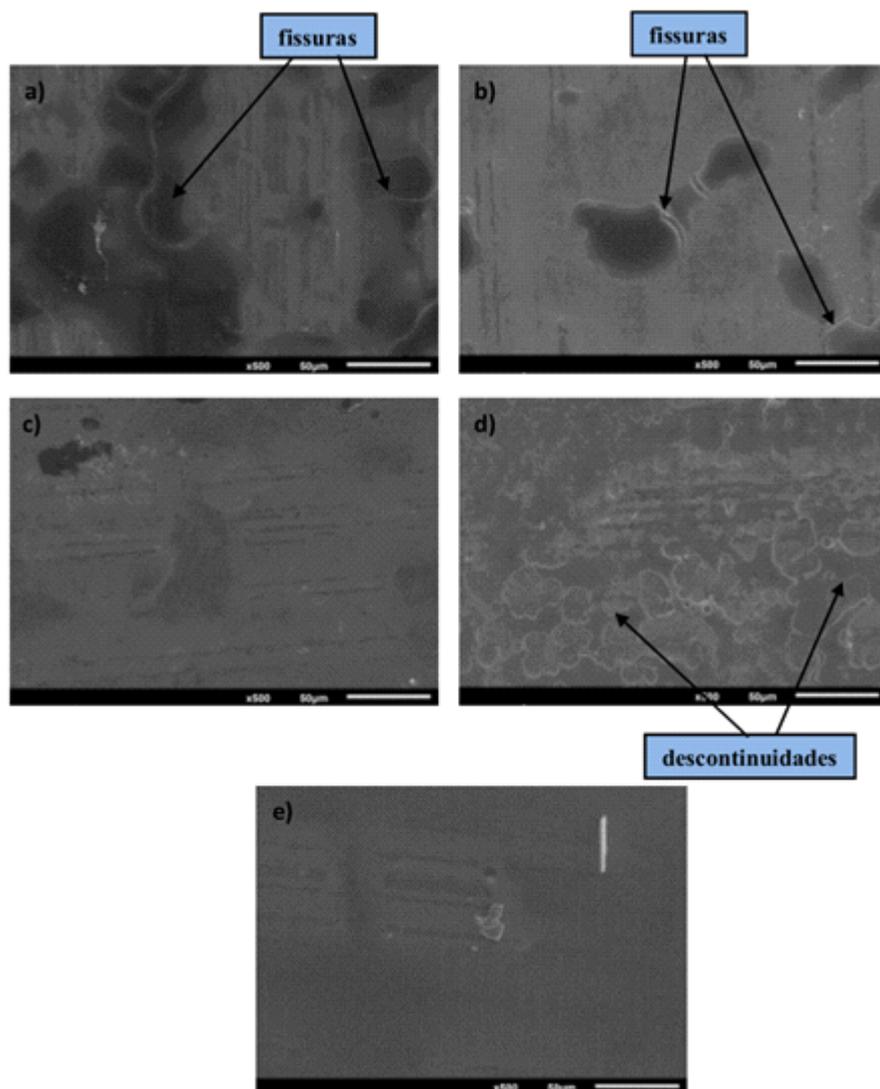
#### 2.2.1. Caracterização Morfológica

Na Figura 17, são apresentadas as micrografias obtidas por MEV para os filmes híbridos com adição do plastificante: F1A60M, F2A60M, F3A60M e F4A60M e para o filme híbrido sem a adição do di-isodecil adipato, a amostra F5P60M, antes dos ensaios eletroquímicos.

Pelas micrografias, observa-se que os filmes híbridos com menores concentrações do plastificante di-isodecil adipato (0,5 e 1%), ou seja, os filmes F1A60M e F2A60M, apresentaram fissuras. Isso se deve ao fato de que os precursores silanos TMSM e TEOS tendem a formar uma rede tridimensional mais compacta, formando novas redes em detrimento das pequenas concentrações do aditivo plastificante. Dessa forma, o plastificante fica totalmente encapsulado pelo polímero por várias forças (pontes de hidrogênio, Van der Waals ou covalentes), restringindo a mobilidade de pequenas ramificações do filme que é necessário para a absorção de energia mecânica. Isso resulta em um filme híbrido mais rígido e frágil. Este fenômeno é denominado antiplastificação [107].

Na amostra F4A60M, observam-se descontinuidades no filme, que podem estar associadas a maior concentração de plastificante adicionada na formulação do sol promovendo uma incompatibilidade do sistema. Conforme Weisfeld et al [108], os plastificantes adipatos são utilizados tipicamente em uma faixa de C<sub>7</sub> a C<sub>10</sub>, entretanto, podem ocorrer problemas de incompatibilidade quando o plastificante é adicionado em maiores concentrações, como o TEOS apresenta C<sub>8</sub> e o TMSM apresenta C<sub>10</sub> isso justificaria a formação das descontinuidades encontradas na Figura 17-d.

Pelas morfologias observa-se que as amostras F3A60M e F5P60M foram as que não apresentaram fissuras e nem descontinuidades no filme.



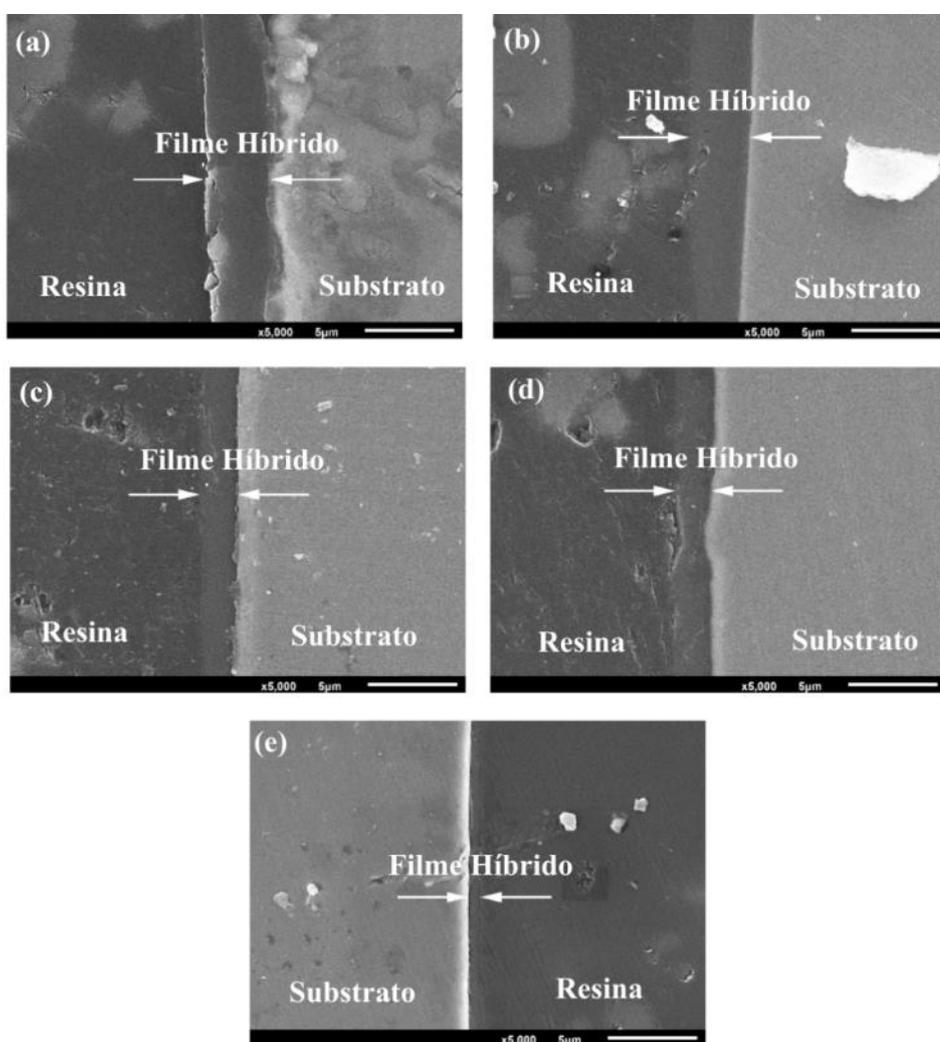
**Figura 17.** Imagens obtidas por MEV para os sistemas: (a) F1A60M, (b) F2A60M, (c) F3A60M, (d) F4A60M e (e) F5P60M.

As espessuras de camada dos filmes, foram determinadas por análise de imagens obtidas por MEV da seção transversal, são apresentadas na Figura 18.

Como pode-se observar, todos os filmes híbridos com adição do di-isodecil adipato (F1A60M, F2A60M, F3A60M e F4A60M) promoveram um aumento, de forma significativa, na espessura de camada em relação à amostra sem adição do plastificante (F5P60M). Isso está associado ao fato de que o plastificante aumenta o volume livre do filme híbrido. Segundo McGraw-Hill [109], os adipatos são plastificantes externos, ou seja, são aditivos que interagem com o polímero fisicamente. No entanto, pode haver alguma atração fraca do filme com o plastificante, como pontes de hidrogênio e/ou forças de Van der Waals, embora os adipatos não reajam quimicamente com o radical do precursor silano como o polietilenoglicol. Entretanto, o di-isodecil adipato, devido ao seu

pequeno tamanho molecular comparativamente aos filmes híbridos, esse auxilia no aumento da mobilidade do filme e isto é atribuído ao aumento do volume livre do revestimento, ocasionando um aumento da espessura de camada desse sistema.

No entanto, pode-se observar que os filmes híbridos F1A60M e F2A60M, que apresentaram fissuras no filme (Figura 17), foram os que apresentaram maiores valores de espessura. Isso é devido ao fato que apesar de serem considerados plastificantes externos, os adipatos, por ser esterificado pelo ácido adípico após a reação de esterificação, mantêm um grupo reativo. Um problema que surge, no entanto, é que esses grupos reativos reagem com as moléculas do polímero do revestimento, tornando a molécula do filme híbrido maior, mas, menos flexível [110].



**Figura 18.** Espessura de camada obtida para os filmes híbridos: (a) F1A60M, (b) F2A60M, (c) F3A60M, (d) F4A60M e (e) F5P60M.

A Tabela 4 apresenta os valores de rugosidade, determinados por perfilometria, para todos os sistemas estudados e para a folha de flandres sem revestimento, onde Ra

representa a média aritmética, o Rms representa a rugosidade média ao quadrado e Ry representa a máxima rugosidade pico a pico.

Pelos resultados obtidos pela análise de perfilometria não foi possível observar uma diferença significativa entre as amostras estudadas, ou seja, os filmes híbridos permaneceram com o perfil de rugosidade do substrato (folha de flandres).

**Tabela 4.** Valores de espessura de camada e de rugosidade das amostras.

Amostra	Espessura da camada	Rugosidade da superfície		
		Ra (µm)	Rms (µm)	Ry (µm)
F1A60M	3,93 ± 0,31	0,37± 0,09	0,47± 0,36	4,41± 0,81
F2A60M	3,21 ± 0,36	0,36± 0,03	0,48± 0,34	3,91± 0,53
F3A60M	1,96 ± 0,18	0,31± 0,06	0,39± 0,21	4,11± 0,47
F4A60M	2,14 ± 0,24	0,34± 0,04	0,43± 0,18	2,57± 0,24
F5P60M	0,63 ± 0,11	0,41± 0,04	0,50± 0,33	3,53± 0,37
Fl	-----	0,43 ± 0,07	0,51 ± 0,34	2,40 ± 0,83

A Tabela 5 apresenta os valores de ângulo de contato obtidas pelo método da gota sésil para todas as amostras estudadas. Pelos resultados obtidos, observa-se que todos os filmes híbridos estudados apresentaram um comportamento hidrofílico. Não houve diferença significativa entre os valores de ângulo de contato dos sistemas analisados.

O plastificante di-isodecil adipato não deve participar das reações de hidrólise e condensação dos precursores silanos, podendo, no entanto, haver interações como pontes de hidrogênio e/ou forças de Van der Waals, que são fracas e não interferem na formação do filme [32].

**Tabela 5.** Valores de ângulo de contato obtidos pelo método da gota sésil.

Amostra	Ângulo de contato	Desvio padrão
F1A60M	72°	1,09
F2A60M	77°	0,72
F3A60M	76°	0,87
F4A60M	66°	0,60
F5P60M	78°	1,50
Fl	73°	1,90

### 2.2.2. Caracterização Eletroquímica

As medidas de potencial de circuito aberto (OCP) e as curvas de polarização dos filmes híbridos e da folha de flandres sem revestimento, em solução de NaCl 0,05 M, são

apresentados nas Figura 19-a e Figura 19-b respectivamente. A partir da extrapolação das retas de Tafel, aplicada às curvas de polarização obtidas (Figura 19), foram determinados o potencial de corrosão ( $E_{corr}$ ), a densidade de corrente de corrosão ( $i_{corr}$ ) e a resistência de polarização ( $R_p$ ) para os sistemas estudados (Tabela 6).

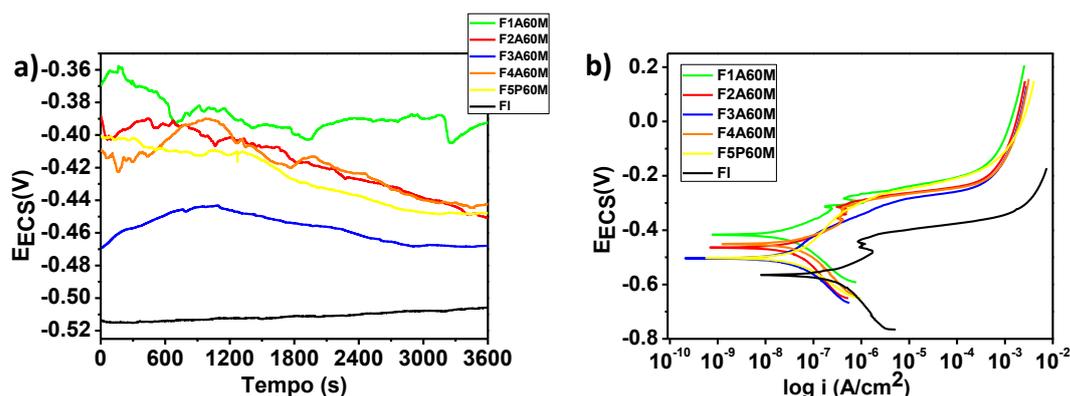
Os valores de potencial de circuito aberto (Figura 19-a) para uma hora de imersão mostraram que todos os filmes híbridos estudados apresentaram potenciais menos ativos em relação à folha de flandres sem revestimento (Fl), na seguinte ordem: F1A60M (-390 mV) > F4A60M (-440 mV) > F5A60M (-448 mV) > F2A60M (-450 mV) > F3A60M (-468 mV) > Fl (-509 mV); ou seja, os filmes híbridos obtidos promoveram a formação de uma barreira entre o substrato e o meio.

Além disso, para o sistema F1A60M, observou-se que este foi o que mais deslocou o potencial no sentido mais positivo (-390 mV) em comparação com a amostra não revestida a folha de flandres (-509 mV); ou seja, esta amostra apresentou um potencial de corrosão mais nobre em relação ao substrato, em comparação aos outros filmes híbridos estudados, indicando uma melhoria na resistência à corrosão [41].

O equilíbrio, que foi observado para o substrato (folha de flandres sem revestimento) durante 1 hora de imersão, no potencial de -509 mV vs ECS, está associada a proteção temporária da camada de óxido / hidróxido de Sn (II) [43].

Pelas curvas de polarização (Figura 19-b), observa-se que todos os filmes híbridos (F1A60M, F2A60M, F3A60M, F4A60M e F5P60M) promoveram uma diminuição da densidade de corrente de corrosão ( $i_{corr}$ ) comparativamente à folha de flandres não revestida, evidenciando a ação protetiva desses filmes. As curvas de polarização também demonstraram um aumento de uma ordem de grandeza em termos de resistência à polarização (Tabela 6).

Nas curvas de polarização, observa-se (Tabela 6) que o substrato (folha de flandres) apresenta valores maiores de densidade de corrente ( $i_{corr} = 4,71 \times 10^{-6}$ ) e uma resistência de polarização menor ( $R_p = 5,54 \times 10^3$ ), quando comparada a folhas de flandres revestidas com os filmes híbridos. Este comportamento pode ser relacionado com a presença de óxido/hidróxido de estanho que passivam temporariamente a superfície metálica [41].



**Figura 19.** (a) Monitoramento do potencial de circuito aberto e (b) curvas de polarização para todos os filmes híbridos estudados e para a folha de flandres sem revestimento.

**Tabela 6.** Dados obtidos pela extrapolação das retas de Tafel.

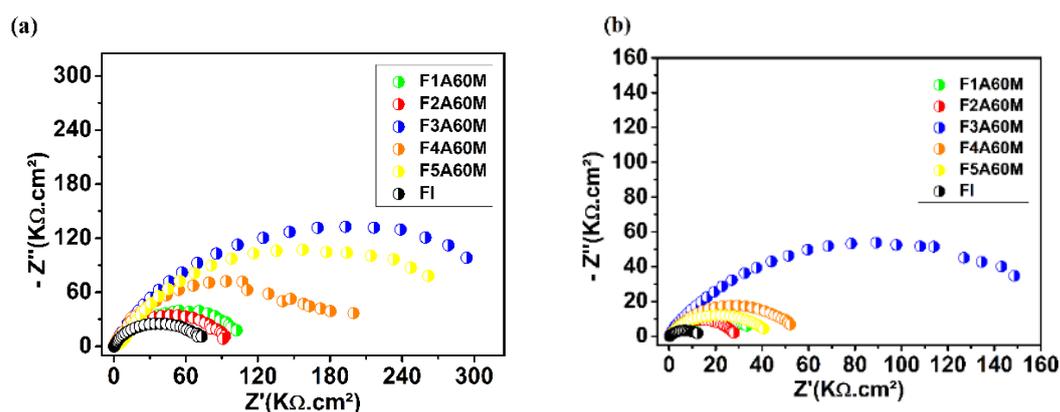
Samples	$i_{corr}$ (A/cm <sup>2</sup> )	$E_{corr}$ (mV)	$R_p$ (Ω.cm <sup>2</sup> )
F1A60M	$5,66 \times 10^{-8}$	-417	$7,25 \times 10^5$
F2A60M	$5,74 \times 10^{-8}$	-464	$5,60 \times 10^5$
F3A60M	$9,14 \times 10^{-8}$	-504	$7,32 \times 10^5$
F4A60M	$7,78 \times 10^{-8}$	-451	$4,21 \times 10^5$
F5A60M	$5,70 \times 10^{-8}$	-497	$6,80 \times 10^5$
FI	$4,71 \times 10^{-6}$	-581	$5,54 \times 10^3$

Nas Figura 20 e Figura 21 estão apresentadas, respectivamente, os diagramas de Nyquist e Bode obtidos pelo ensaio de impedância eletroquímica para os tempos de 24 e 96 horas de imersão em solução de NaCl 0,05M para todos os filmes estudados, F1A60M, F2A60M, F3A60M, F4A60M e F5P60M e para a folha de flandres sem revestimento.

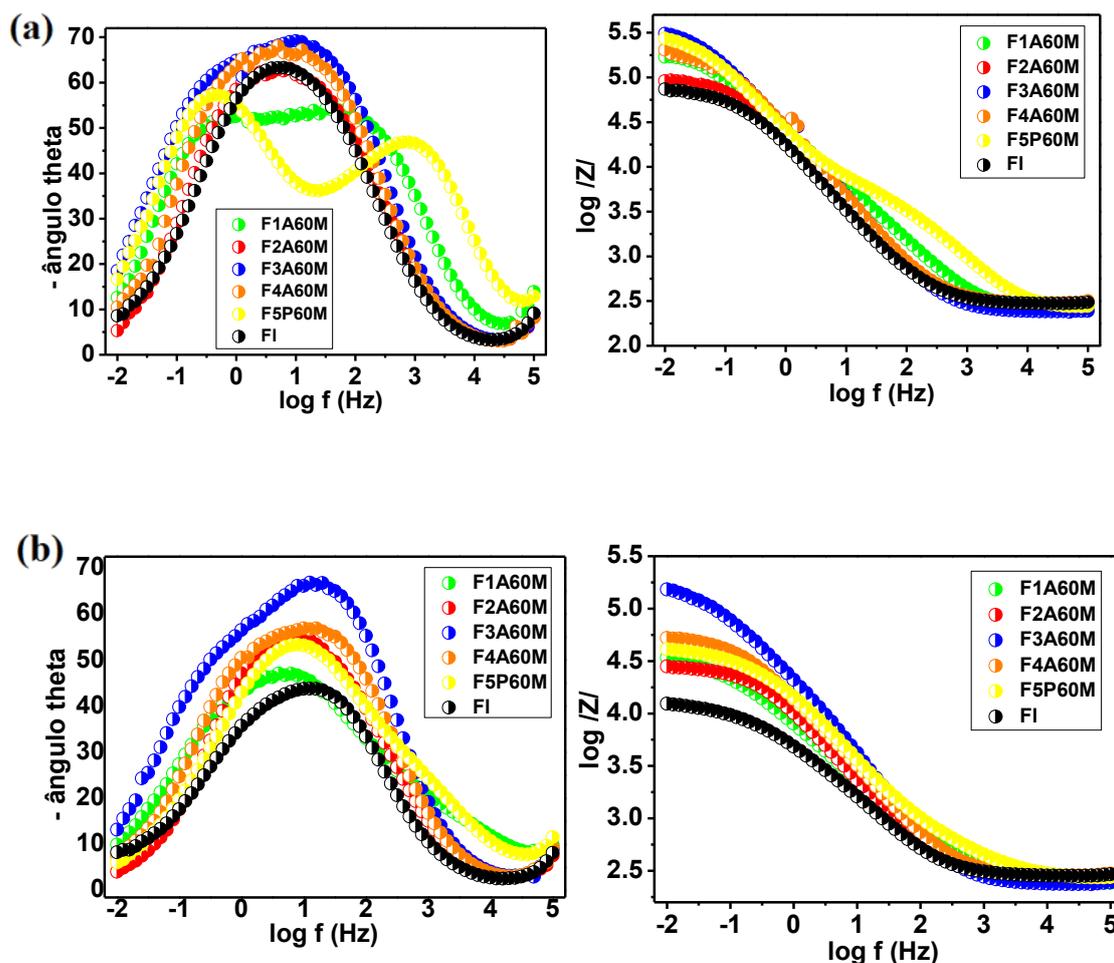
Pelos resultados de impedância, observa-se maiores valores de resistência para as amostras F3A60M e F5A60M após 24 horas de imersão. Isso é devido a esses revestimentos não apresentarem fissuras e nem discontinuidades na formação do filme, conforme imagens de MEV (Figura 17). No entanto, após 96 horas de imersão, a resistência do sistema F5P60M diminui drasticamente, ou seja, torna-se sete vezes menor, enquanto que o sistema F3A60M a resistência diminui, apenas à metade. Além disso, essa amostra apresentou um alto valor de ângulo de fase e de módulo de impedância após 96 horas de ensaio. O que indica que a amostra F3A60M com adição do plastificante diisodecil adipato na concentração de 2%, sendo essa a proporção ótima de aditivo aumentado o volume livre (medida do espaço interno de um polímero para o movimento da cadeia do polímero conferindo flexibilidade aos radicais orgânicos ligados aos átomos

de silício) do filme híbrido e prevenindo interações entre os radicais orgânicos dos precursores silanos adjacentes assim o volume livre pode surgir a partir do movimento das extremidades das cadeias (redes) melhorando a flexibilidade do sistema.

Por outro lado, a amostra F1A60M, que apresentou maior espessura de camada relativo aos demais sistemas estudados (Figura 18) apresentou os mais baixos valores de resistência após 24 horas e 96 horas de imersão. Isto revela a fragilidade deste revestimento, com descontinuidades que permitem a permeação do eletrólito através do filme e, conseqüentemente, para o substrato. Embora a formulação desses sistema, tenha promovido um aumento da espessura de camada, devido à adição de plastificante, essa resultou na formação de uma estrutura fraca e porosa devido as fracas ligações (ligações de hidrogênio). Além disso, restringiu a mobilidade das pequenas ramificações na cadeia, causando rachaduras nos filmes, contribuindo para um pobre desempenho desta amostra em relação a resistência à corrosão e, conseqüentemente, não resistindo a longos períodos de imersão.

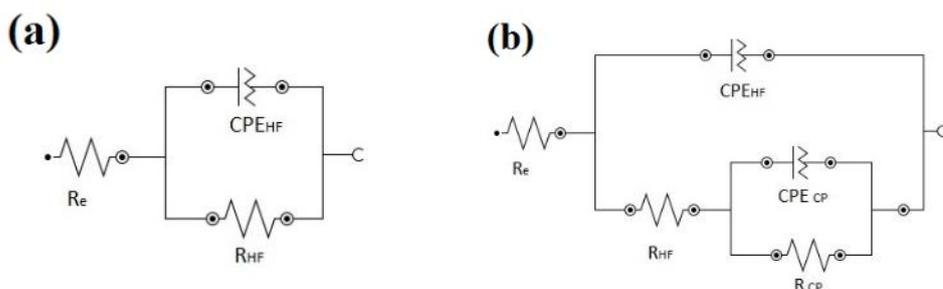


**Figura 20.** Diagramas de Nyquist obtidos para o flandres sem revestimento e pós-tratado com os filmes híbridos em solução de NaCl 0,05 M: (a) 24 e (b) 96 horas de imersão.



**Figura 21.** Diagramas de Bode obtidos para o flandres sem revestimento e pós-tratado com os filmes híbridos em solução de NaCl 0,05 M: (a) 24 horas de imersão e (b) 96 horas de imersão.

Os circuitos elétricos equivalentes podem ser usados para explicar os resultados obtidos nos ensaios de impedância eletroquímica. Estes modelos utilizados combinam resistência, capacitância e outros elementos elétricos, que apresentam um significado físico relacionada com a resposta do sistema eletroquímico. Neste contexto, foram obtidos dois modelos de circuitos elétricos equivalentes usados para obter as respostas dos ensaios de impedância eletroquímica e estão apresentados na Figura 22.



**Figura 22.** Circuitos equivalentes simulados para os sistemas de EIE estudados.

Nos circuitos equivalentes, a capacitância foi substituída por um CPE, e neste caso, considera-se um sistema não-ideal. A impedância CPE leva em consideração os fenômenos relacionados à superfície rugosa e não homogênea do filme. Assim a impedância CPE é dada por:

$$Z_{CPE} = [Q (j\omega)^n]^{-1}$$

Para um capacitor ideal  $n=1$ , e para um resistor  $n=0$  e processos de difusão para  $n=0,5$ . Nestes circuitos (Figura 22-a),  $R_e$  representa a resistência do eletrólito,  $R_{HF}$  e  $CPE_{HF}$  representam a resistência e uma constante de tempo respectivamente, associado ao efeito barreira do filme híbrido. O circuito equivalente (Figura 22-a) foi proposto simulando o comportamento eletroquímico das amostras F2A60M, F3A60M e F4A60M em todos os tempos estudados (1, 24, 48, 72 e 96 horas) de imersão. Este mesmo comportamento foi observado por outros autores [127,128], indicando que o filme híbrido retarda o processo corrosivo protegendo a folha de flandres.

No modelo de circuito equivalente da Figura 22-b, foram propostos dois fenômenos: um em alta frequência e outro em baixa frequência. No fenômeno em alta frequência,  $R_{HF}$  e  $CPE_{HF}$  representam a resistência e uma constante de tempo respectivamente, associado ao efeito barreira do filme híbrido e um fenômeno em baixa frequência. No fenômeno em baixa frequência,  $R_{CP}$  e  $CPE_{CP}$  representam a resistência e uma constante de tempo respectivamente, associado ao processo de corrosão.  $R_e$  representa a resistência do eletrólito. O circuito equivalente (Figura 22-b) foi proposto para simular o comportamento eletroquímico em todos os tempos de imersão estudados (1, 24, 48, 72 e 96 horas) para as amostras F1A60M e F2A60M. Este modelo confirma o baixo desempenho eletroquímico apresentado para estes sistemas.

A Tabela 7 até a Tabela 11 apresentam os valores dos parâmetros elétricos, obtidos pelo ajuste do circuito elétrico equivalente a partir dos dados experimentais do ensaio de EIE, para os filmes híbridos F1A60M, F2A60M, F3A60M, F4A60M e F5P60M até 96 horas de imersão em NaCl 0,05M e para a folha de flandres sem revestimento. O percentual de erros está apresentado entre parêntesis. Os erros implicados no procedimento de ajuste foram inferiores a 10% (menos do que 5% na maioria dos casos).

A Tabela 9 mostra que a amostra F3A60M obteve os menores valores de capacitância em relação as outras amostras analisadas até 96 horas de imersão ( $CPE = 11.89 \mu F.cm^2$ ), denotando o desempenho efetivo das propriedades barreira deste filme híbrido. Na amostra F1A60M, observou-se um aumento na capacitância do filme, nos tempos de 1 hora ( $CPE = 1,14 \mu F.cm^2$ ) e para 24 horas de imersão ( $CPE = 69.5 \mu F.cm^2$ ) isso pode estar associado ao aumento da condutividade do eletrólito devido ao aumento da permeabilidade do filme [131].

Para as amostras F2A60M, F4A60M e F5A60M, um pequeno aumento de valores de capacitância (Tabelas 8, 10 e 11 respectivamente) foi observado de 48 para 96 horas de imersão, podendo estar associado com a absorção de eletrólito [131].

**Tabela 7.** Valores dos parâmetros obtidos dos circuitos elétricos para a amostra F1A60M submetida a 96 horas de imersão em NaCl 0,05M.

Time	$R_e (\Omega.cm^2)$	$R_{HF}$ ( $K\Omega.cm^2$ )	$CPE_{HF-Q}$ ( $\mu F.cm^2$ )	$n_{HF}$	$R_{CP}$ ( $k\Omega.cm^2$ )	$CPE_{CP-Q}$ ( $nF.cm^2$ )	$n_{CP}$
1h	207 (10,4)	3,28 (3,7)	1,14 (6,2)	0,76 (9,2)	121 (9,7)	12,7 (8,7)	0,58 (8,6)
24h	176 (2,5)	5,29 (3,2)	69,5 (5,1)	0,38 (1,6)	83,4 (5,0)	19,7 (2,3)	0,84 (1,4)
48h	189 (2,5)	1,64 (3,2)	75,0 (1,8)	0,40 (3,2)	66,2 (1,1)	21,0 (0,8)	0,72 (0,8)
96h	197 (3,8)	0,45 (7,2)	94,3 (4,6)	0,42 (1,3)	37,8 (1,1)	36,0 (0,8)	0,62 (0,7)

**Tabela 8.** Valores dos parâmetros obtidos dos circuitos elétricos para a amostra F2A60M submetida a 96 horas de imersão em NaCl 0,05M.

Time	$R_e$ ( $\Omega \cdot \text{cm}^2$ )	$R_{\text{HF}}$ ( $\text{k}\Omega \cdot \text{cm}^2$ )	$\text{CPE}_{\text{HF}}$ ( $\mu\text{F} \cdot \text{cm}^2$ )	$n_{\text{HF}}$
1h	286 (1,2)	269,57 (2,0)	6,49 (1,5)	0,80 (0,4)
24h	293 (0,7)	99,86 (1,2)	11,5 (1,1)	0,75 (0,3)
48h	284 (0,8)	53,5 (1,3)	16,2 (1,5)	0,73 (0,4)
96h	269 (0,7)	29,1 (1,0)	21,9 (1,4)	0,72 (0,4)

**Tabela 9.** Valores dos parâmetros obtidos dos circuitos elétricos para a amostra F3A60M submetida a 96 horas de imersão em NaCl 0,05M.

Time	$R_e$ ( $\Omega \cdot \text{cm}^2$ )	$R_{\text{HF}}$ ( $\text{k}\Omega \cdot \text{cm}^2$ )	$\text{CPE}_{\text{HF}}$	$n_{\text{HF}}$
1h	241 (3,9)	1260 (1,5)	6,05 (3,6)	0,80 (1,0)
24h	234 (1,6)	380 (4,0)	8,52 (1,8)	0,78 (0,5)
48h	225 (1,3)	268 (4,0)	9,48 (1,4)	0,77 (0,4)
96h	226 (1,9)	180 (3,6)	11,89 (2,2)	0,75 (0,6)

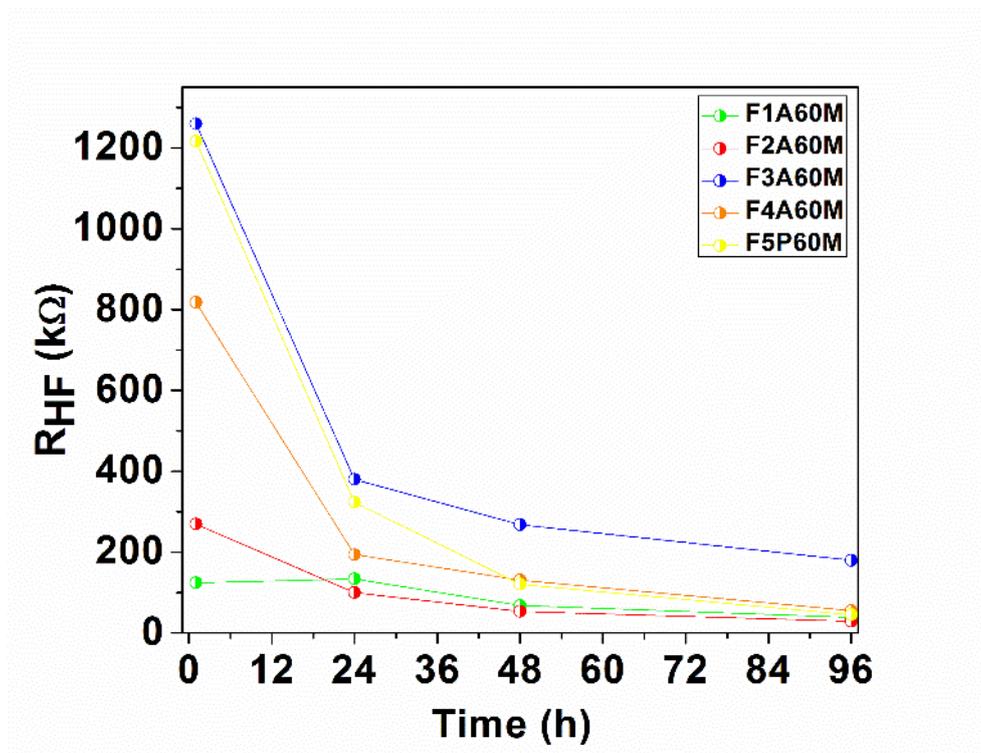
**Tabela 10.** Valores dos parâmetros obtidos dos circuitos elétricos para a amostra F4A60M submetida a 96 horas de imersão em NaCl 0,05M.

Time	$R_e$ ( $\Omega \cdot \text{cm}^2$ )	$R_{\text{HF}}$ ( $\text{k}\Omega \cdot \text{cm}^2$ )	$\text{CPE}_{\text{HF}}$ ( $\mu\text{F} \cdot \text{cm}^2$ )	$n_{\text{HF}}$
1h	293 (2,6)	818 (6,4)	5,57 (2,8)	0,80 (0,8)
24h	300 (1,5)	194 (2,5)	7,84 (2,1)	0,79 (0,6)
48h	288 (0,5)	131 (0,9)	11,0 (0,7)	0,76 (0,2)
96h	276 (0,8)	55,4 (1,2)	16,7 (1,3)	0,71 (0,4)

**Tabela 11.** Valores dos parâmetros obtidos dos circuitos elétricos para a amostra F5P60M submetida a 96 horas de imersão em NaCl 0,05M.

Time	$R_e$ ( $\Omega \cdot \text{cm}^2$ )	$R_{\text{HF}}$ ( $\text{K}\Omega \cdot \text{cm}^2$ )	$\text{CPE}_{\text{HF-Q}}$ ( $\mu\text{F} \cdot \text{cm}^2$ )	$n_{\text{HF}}$	$R_{\text{CP}}$ ( $\text{k}\Omega \cdot \text{cm}^2$ )	$\text{CPE}_{\text{CP-Q}}$ ( $\mu\text{F} \cdot \text{cm}^2$ )	$n_{\text{CP}}$
1h	229 (2,8)	6,69 (4,7)	1,62 (4,5)	0,72 (5,1)	1210 (4,2)	6,28 (3,8)	0,74 (3,1)
24h	238 (2,9)	5,44 (5,1)	3,03 (5,5)	0,69 (4,1)	318 (3,8)	0,1 (2,9)	0,78 (3,3)
48h	220 (3,4)	2,58 (6,3)	9,31 (6,1)	0,62 (6,9)	118 (4,1)	0,11 (4,5)	0,73 (4,7)
96h	218 (2,3)	0,51 (4,1)	22,1 (3,7)	0,51 (2,8)	44,8 (2,1)	0,19 (2,5)	0,64 (3,1)

A Figura 23 apresenta a evolução das propriedades do filme híbrido (isto é, a resistência) em função do tempo de imersão. Geralmente, os valores de resistência em alta frequência diminuíram após as primeiras horas de imersão, devido ao desenvolvimento de vias condutoras no interior do filme [129].



**Figura 23.** Evolução da resistência dos filmes híbridos F1A60M, F2A60M, F3A60M, F4A60M e F5P60M em solução de NaCl 0,05 M em função do tempo de imersão.

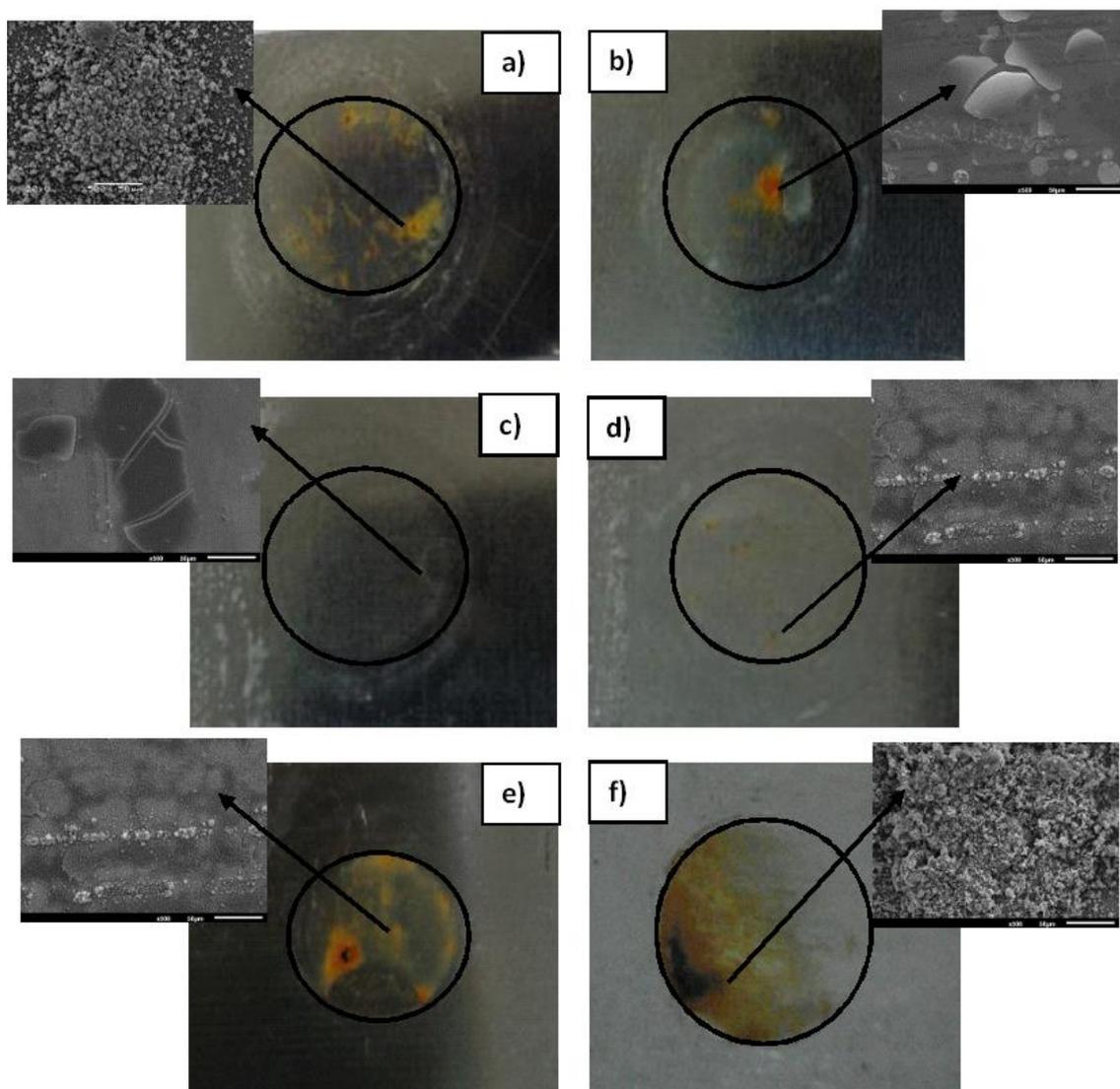
As amostras F3A60M, F5P60M e F4A60M exibiram os maiores valores de resistência na primeira hora de imersão. Além disso, a amostra F3A60M apresentou os mais altos valores de resistência em todos os tempos de imersão em comparação aos outros filmes híbridos estudados. Isto evidencia que a concentração de 2% do plastificante de diisodecil adipato melhorou o deslizamento entre as cadeias; isto é, o movimento da cadeia e por consequência aumentou a flexibilidade dos radicais orgânicos que estão ligados aos átomos de silicone.

A evolução da resistência do filme é uma importante característica das propriedades barreira de uma camada protetora. O sistema que apresentou melhor desempenho, ou seja, as melhores propriedades barreira, foi a amostra F3A60M, conforme mencionado anteriormente. A amostra F5P60M mostrou uma redução significativa nos seus valores de resistência a partir de 1 hora ( $R_T = 1217 \text{ k}\Omega \cdot \text{cm}^2$ ) e 48

horas ( $R_T = 120,58 \text{ k}\Omega.\text{cm}^2$ ) de imersão em relação aos outros filmes híbridos estudados, indicando que este revestimento perde suas propriedades barreira após 48 horas de imersão. Essa rápida diminuição nos valores de resistência está relacionado com a absorção de eletrólito nos poros, que durante a formação dos filmes já apresentavam mais poros (fissuras) que os demais revestimentos [130]. Por outro lado, a resistência do revestimento F1A60M diminui lentamente ao longo de todo o tempo de imersão estudado ( $R_T = 38,25 \text{ k}\Omega.\text{cm}^2$  em 96 horas).

A Figura 24 apresenta as imagens para todos os filmes híbridos estudados, obtidas após 96 horas de ensaio de imersão em solução de NaCl 0,05 M. Filmes híbridos com concentrações mais elevadas de plastificante, ou seja, as amostras F3A60M (Figura 24-c) e F4A60M (Figura 24-d) apresentam menos produtos de corrosão, confirmando os resultados de impedância.

Produtos de corrosão vermelha foram observadas na superfície de todas as amostras estudadas no final da experimento, indicando a formação de óxidos de ferro. Para os filmes híbridos obtidos sem plastificante (Figura 24-e) e com menor concentração de plastificante, ou seja, as amostras F1A60M (Figura 24-a) e F2A60M (Figura 24-b), os produtos de corrosão vermelho são observado de forma mais acentuada e mais localizada.



**Figura 24.** Imagens obtidas após 96 horas de imersão em NaCl 0,05 M para as amostras: (a) F1A60M, (b) F2A60M, (c) F3A60M, (d) F4A60M, (e) F5P60M e (f) folha de flandres sem revestimento.

### 2.2.3. Considerações parciais

Pelos resultados obtidos, observou-se que todos os filmes híbridos estudados apresentaram valores de potenciais deslocados no sentido de potenciais menos ativos e diminuíram a densidade de corrente de corrosão ( $i_{corr}$ ) em relação à folha de flandres sem revestimento (F1), evidenciando a ação protetiva desses filmes. Contudo, o filme híbrido F3A60M apresentou o melhor desempenho nos ensaios de impedância eletroquímica devido a adição do plastificante di-isodecil adipato na concentração de 2% na formulação do sol. O pequeno tamanho molecular do plastificante, comparativamente aos radicais orgânicos dos precursores silanos, auxiliou no aumento da mobilidade do

filme e isto é atribuído ao aumento do volume livre do revestimento ocasionando um aumento da espessura de camada desse sistema e conseqüentemente melhorando a ação anticorrosiva.

Enquanto isso, filmes obtidos com concentrações menores de plastificante na formulação sol não apresentaram um bom desempenho nos ensaios eletroquímicos, porque esses filmes assim que foram obtidos apresentaram fissuras.

A partir destes resultados, utilizou-se a formulação da amostra F3A60M (concentração de 2% do plastificante di-isodecil adipato) para ser avaliada com diferentes temperaturas de cura: 60 °C e 90 °C e com a aplicação de mono e bicamada.

❖ Influência da temperatura de cura e da aplicação em mono e bicamada

#### 2.2.4. Caracterização morfológica

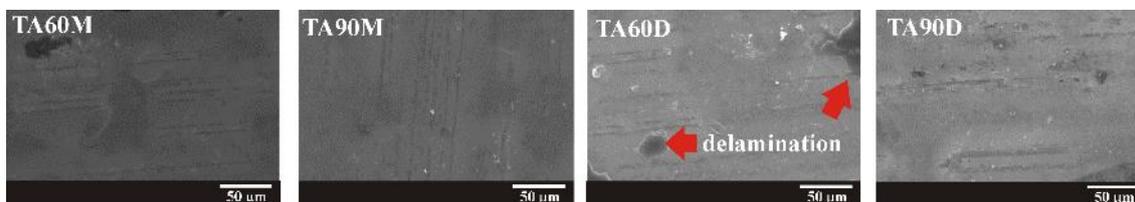
Na Figura 25 são apresentadas as micrografias obtidas por MEV para os filmes híbridos com adição do plastificante. Com mono e bicamada e submetidos ao tratamento térmico de 60 e 90 °C.

Observa-se que os filmes híbridos aplicados apresentaram boa aderência ao substrato metálico, contudo, é possível observar a presença de deslocamento na amostra TA60D. A temperatura de 60 °C não foi suficiente para possibilitar a migração do plastificante até a bicamada, mas ficando retido entre as duas camadas e interferindo na adesão do sistema.

Segundo Wypych [107], quando o plastificante é utilizado como um primer, deve-se ter o cuidado para que a migração do plastificante não interfira na adesão entre camadas e isso depende diretamente da taxa de migração. A taxa de migração aumenta com o aumento da temperatura, além disso, a natureza do material que este estará em contato é muito importante, pois o plastificante pode ser extraído por diversos solventes incluindo a água. A agressividade de um solvente específico depende do seu tamanho molecular e a sua compatibilidade com o plastificante. Água extrai o plastificante muito lentamente, os óleos são ligeiramente mais agressivos e os solventes de baixo peso molecular são os mais agressivos.

O aumento da temperatura fez com que as forças de atritos entre as moléculas ficassem enfraquecidas, não havendo um encapsulamento do plastificante, mas sim permitindo uma lubrificação das cadeias poliméricas, ou seja, as moléculas do

plastificante protegem as cadeias umas das outras, impedindo a formação de uma rede rígida do filme híbrido. Entretanto a amostra TA90D não apresentou fissuras, devido ao fato que a temperatura de 90 °C foi suficiente para a migração do plastificante até a bicamada, não interferindo na adesão entre as camadas.



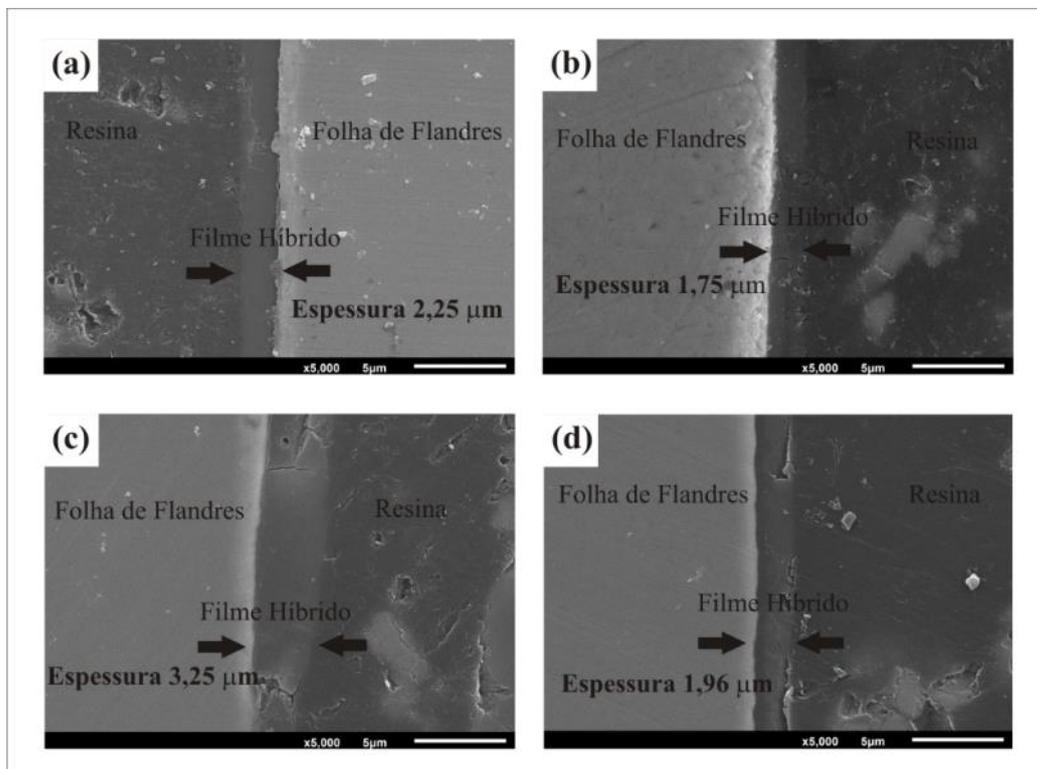
**Figura 25.** Micrografias obtidas por MEV para os sistemas TA60M, TA90M, TA60D e TA90D.

A Figura 26 apresenta as imagens obtidas por MEV da secção transversal, onde foi possível determinar a espessura de camada dos filmes híbridos. Observa-se que as amostras TA90M e TA90D apresentaram espessura menores do que as amostras TA60M e TA60D. Conforme Wypych [107] quanto maior a temperatura de cura maior será a volatilização dos plastificantes, ou seja, maior será a liberação de compostos orgânicos voláteis (VOCs) do plastificante e isso está diretamente relacionado à pressão de vapor do plastificante. Como os adipatos apresentam maior volatilidade com o aumento da temperatura, isso resulta na perda de massa do filme e, conseqüentemente, menores valores de espessura.

Observa-se para as amostras curadas a 60 °C (TA60M e TA60D) que houve aumento efetivo da espessura mesmo com a aplicação da bicamada. A amostra TA60D apresentou a camada mais espessa entre os filmes híbridos estudados, devido a boa aderência entre as duas camadas, como pode ser observado. Estes resultados são consistentes com vários pesquisadores [132] relataram que o aumento de espessura, ou camadas adicionais, melhora a resistência dos filmes contra corrosão. No entanto, devido à fragilidade das camadas mais espessas, micro fissuras podem ser analisadas na sua morfologia e, conseqüentemente, este filme terá uma diminuição da resistência à corrosão. Além disso, como alguns autores relataram [133], a formação de uma primeira camada irregular impede a formação da segunda camada.

Para as amostras curadas a 90 °C (TA90M e TA90D) um aumento significativo da espessura foi observado, com a aplicação da bicamada, o que era esperado. Isto foi confirmado por outros pesquisadores, que o acréscimo da temperatura de cura

proporciona uma melhor aderência das camadas do filme híbrido. O aumento da temperatura durante o processo de cura provoca um maior número de reações de ligações cruzadas de silanos e a formação de grupos siloxanos, que são responsáveis pela proteção do filme [83].

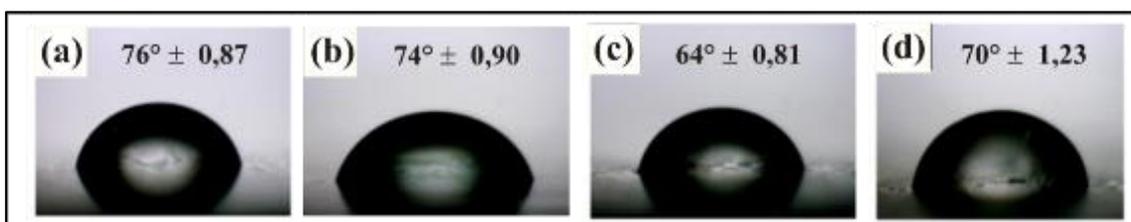


**Figura 26.** Espessura de camada obtida para os filmes híbridos: (a) TA60M, (b) TA90M, (c) TA60D e (d) TA90D.

A Figura 27 apresenta as imagens obtidas para a determinação do ângulo de contato, pelo método da gota séssil. Pelos resultados obtidos, observa-se que todos os filmes híbridos estudados apresentaram um comportamento hidrofílico e que não houve diferença significativa nos valores de ângulo de contato entre os todos os sistemas analisados. Isto indica que o plastificante di-isodecil adipato não participa das reações de hidrólise e condensação dos precursores silanos, podendo, no entanto, haver interações como pontes de hidrogênio e/ou forças de Van der Waals, que são fracas e não interferem na formação do filme [107].

Os filmes híbridos a base de precursores silanos apresentam caráter hidrofóbico quando são suficientemente reticulados (cross-linking), pois, durante o processo de cura, as ligações siloxanos que apresentam características hidrofóbicas são formadas na rede do filme, impedindo a penetração de água. Dessa forma, o ângulo de contato de um filme

bem reticulado é da ordem de aproximadamente  $90^\circ$ . No entanto, nem a hidrólise dos precursores silanos nem a reticulação (policondensação) são concluídas durante o processo de cura nas temperaturas estudadas. Assim, o éster não hidrolisado e os grupos OH hidrofílicos estão presentes nas estruturas dos filmes híbridos, sendo que estes grupos favorecem a absorção de água [118].



**Figura 27.** Imagens obtidas para a determinação do ângulo de contato através do método de gota séssil: (a) TA60M, (b) TA90M, (c) TA60D e (d) TA90D.

Os valores de rugosidade estão apresentados na Tabela 12. Observa-se que as amostras curadas a  $60^\circ\text{C}$  apresentaram maior rugosidade do que as amostras curadas a  $90^\circ\text{C}$ . Resultado semelhante foi observado por Magonov et al. [111] em que os autores verificaram que, durante o processo de cura, a parte orgânica não polimerizada pode volatilizar-se, criando regiões tensionadas, e conseqüentemente obtendo-se filmes mais irregulares.

A amostra TA90M apresentou o menor valor de rugosidade na superfície em relação aos outros filmes híbridos estudados. Neste caso, pode-se dizer que o processo de cura a  $90^\circ\text{C}$  foi suficiente para levar a um aumento da reação de "cross-linking" e formar mais grupos siloxanos, responsáveis pela formação de uma camada com um efeito protetor sem fissurar o filme, pois nesta amostra houve a formação de uma estrutura regular da película com a formação de uma rede de ligações cruzadas dos monômeros orgânicos com os átomos de silício, formando um filme compacto, homogêneo e regular de Si-O-Si sobre o substrato.

A amostra com a aplicação da camada dupla curada a  $60^\circ\text{C}$  (TA60D) mostrou a maior rugosidade em relação aos outros filmes híbridos estudados e em relação ao substrato. Este resultado é devido à formação de fissuras e delaminação da segunda camada do filme, tal como observado no MEV (Figura 25).

**Tabela 12.** Valores de rugosidade obtidos por perfilmetria.

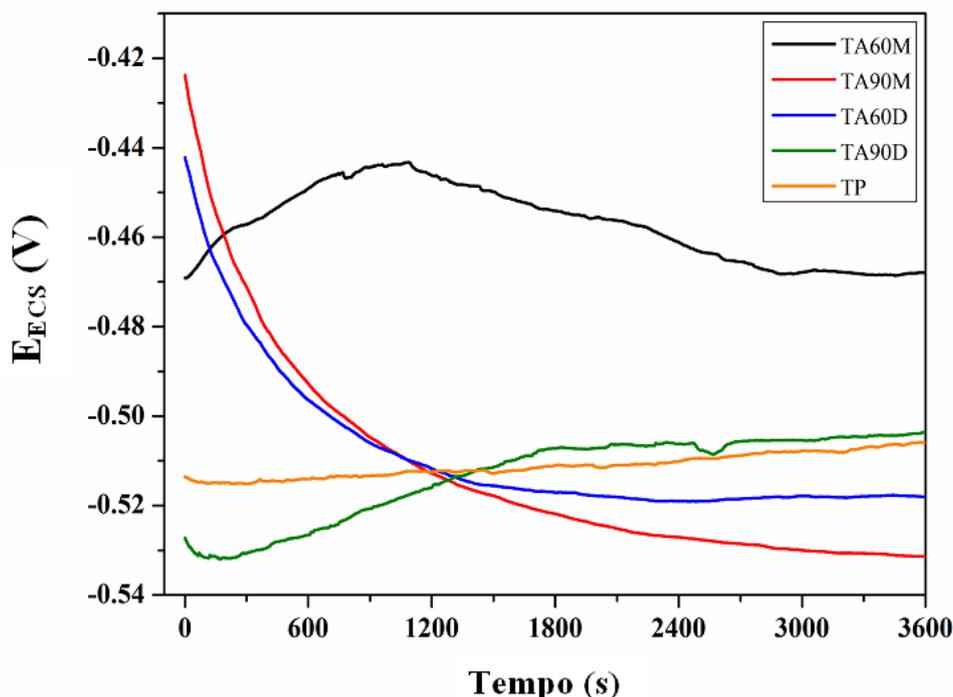
Amostra	Rugosidade da superfície		
	Ra ( $\mu\text{m}$ )	Rms ( $\mu\text{m}$ )	Ry( $\mu\text{m}$ )
TA60M	$0,3 \pm 0,1$	$0,4 \pm 0,1$	$4,1 \pm 0,2$
TA60D	$1,3 \pm 0,1$	$1,6 \pm 0,1$	$7,3 \pm 0,1$
TA90M	$0,2 \pm 0,1$	$0,3 \pm 0,1$	$3,4 \pm 0,1$
TA90D	$0,7 \pm 0,1$	$0,8 \pm 0,1$	$8,8 \pm 0,2$
TP	$0,4 \pm 0,1$	$0,5 \pm 0,1$	$2,4 \pm 0,1$

### 2.2.5. Caracterização eletroquímica

O comportamento eletroquímico do substrato (folha de flandres) e de todos os filmes híbridos estudados (TA60M, TA60D, TA90M e TA90D) foi analisado por imersão em uma solução corrosiva contendo 0,05 M de NaCl. O potencial de circuito aberto (Eocp) foi monitorado durante a primeira hora de imersão (Figura 28). Observou-se que a amostra TA60M apresentou uma mudança com o tempo em direção a potenciais menos ativos em relação aos outros sistemas estudados.

A partir do início da imersão, o valor Eocp para o substrato de folha de flandres aumentou lentamente com o tempo de imersão, este fenômeno está associado com o desenvolvimento de uma camada passiva como resultado da reação entre o eletrólito e os óxidos de estanho [2]. A amostra TA90D também aumentou lentamente o valor de OCP com o tempo de imersão. Isso é devido ao fato de que o aumento da temperatura de cura melhora as propriedades barreira do filme, por causa da reticulação densa que permite uma camada menos porosa, o que dificulta a passagem da água, tornando o filme mais hidrofóbico em relação as outras amostras estudadas (Figura 27) e resistente a corrosão.

Os potenciais dos filmes híbridos TA90M e TA60D diminuíram significativamente com o tempo de imersão, alcançando valores mais próximos e até mais ativos que os potenciais da folha de flandres sem revestimento (em torno de 1200 segundos de imersão). No final da medição (3600 segundos de imersão), todos os sistemas, exceto a TA60M, apresentaram valores de Eocp muito próximos.



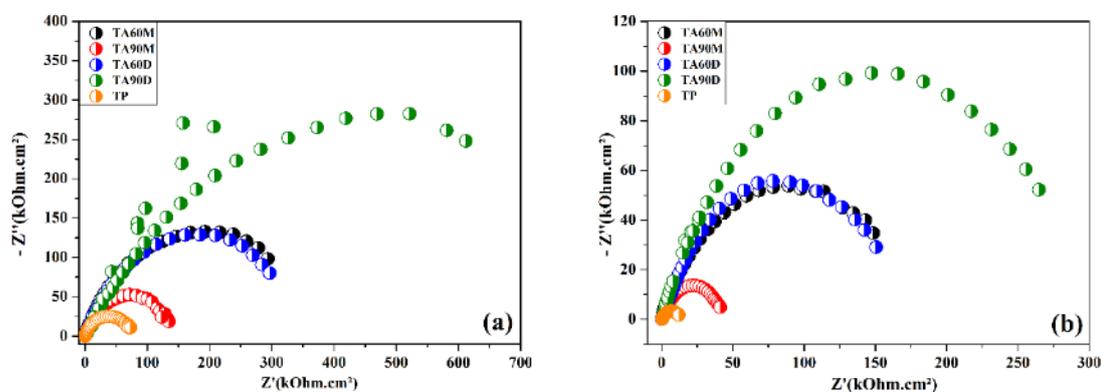
**Figura 28.** Monitoramento do potencial de circuito aberto (OCP) para todos os filmes híbridos estudados e para a folha de flandres sem revestimento.

Após o monitoramento do OCP, os testes de espectroscopia de impedância eletroquímica (EIE) foram realizadas. A Figura 29 e a Figura 30 apresentam, respectivamente, os diagramas de Nyquist e de Bode obtidos para todos os filmes híbridos estudados em 24 e 96 horas de imersão em uma solução de NaCl 0,05 M.

Analisando os filmes híbridos de bicamada (Figura 29), a amostra TA60D não apresentou um bom desempenho no teste eletroquímico quando comparado com a amostra TA90D. Isto está associado ao fato de que neste sistema tenha rompido a segunda camada, de acordo com as micrografias obtidas por MEV (Figura 25); não obstante o elevado valor de espessura de camada da amostra TA60D, mostrou valores de resistência que são semelhantes aos do sistema com a aplicação de uma camada (TA60M). Além disso, observou-se que a amostra TA90M mostrou o pior desempenho entre os filmes híbridos estudados.

Em 96 horas de imersão os valores de resistência (Figura 29-b), para todos os filmes híbridos diminuíram drasticamente; no entanto, todos os sistemas mostraram a mesma tendência em 24 e 96 horas de imersão. É interessante notar, no entanto, que todos

os filmes híbridos estudados exibiram valores de resistência muito mais elevados do que a folha de flandres não revestida, o que demonstra o efeito protetivo desses filmes.



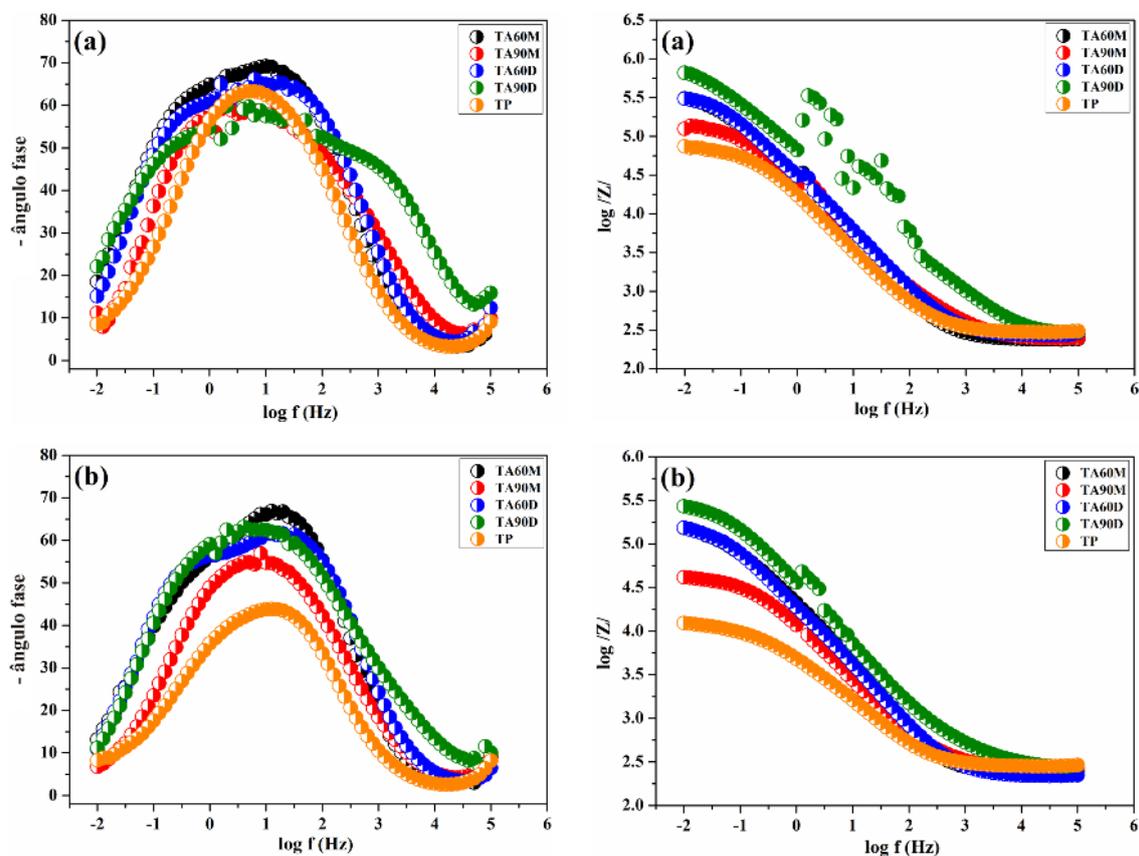
**Figura 29.** Diagramas de Nyquist obtidos para todos os filmes híbridos estudados e para a folha de flandres sem revestimento em solução de NaCl 0,05M: (a) 24 e (b) 96 horas de imersão.

Observou-se, através dos diagramas de Bode (Figura 30) que todas as amostras estudadas, TA60M, TA60D, TA90M e TA90D, apresentaram maiores valores de módulo de impedância até o final do teste (96 horas de imersão) em relação a folha de flandres sem revestimento. Este resultado demonstra a ação protetora dos filmes híbridos contra corrosão. Este bom desempenho eletroquímico apresentado pelos filmes híbridos é devido a ação do plastificante di-isodecil adipato, que permitiu a lubrificação das cadeias poliméricas, isto é, as moléculas de plastificante permitem o movimento das cadeias umas sobre as outras, evitando a formação de um filme híbrido rígido, além de evitar fissuras na aplicação da primeira camada do filme híbrido sobre o substrato.

Analisando os resultados, a amostra TA90D apresentou o melhor desempenho eletroquímico após 96 horas de imersão, em comparação aos outros filmes. Isto está associado ao fato desse filme ter apresentado uma boa reticulação, ou seja, ter formado um filme reticulado com ligações covalentes de Si-O-Si sobre o substrato, considerando que a temperatura de cura de 90 ° C foi suficiente para se obter uma camada densa e resistente à corrosão.

Pelos resultados obtidos para a folha de flandres sem revestimento, pode-se observar, após 24 h de imersão (Figura 30-a), apenas uma constante de tempo de média para baixa frequência, o que é atribuído à passivação da camada formada por óxidos de estanho (SnOx, SnO, SnO<sub>2</sub>) [118]. Após 96 h de imersão (Figura 30-b), a folha de flandres

apresentou duas constantes de tempo sobrepostas, indicando a degradação dos óxidos de estanho. No final da experimento, os produtos de corrosão de coloração avermelhada foram observadas na superfície do substrato, indicando a formação de óxidos de ferro.



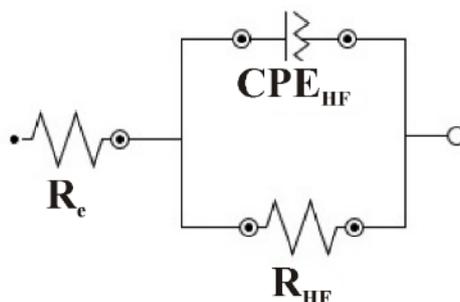
**Figura 30.** Diagramas de Bode obtidos para todos os filmes híbridos estudados e para a folha de flandres sem revestimento em solução de NaCl 0,05M: (a) 24 e (b) 96 horas de imersão.

A técnica de espectroscopia de impedância eletroquímica foi utilizada no presente trabalho para a caracterização do comportamento quanto resistência à corrosão dos filme desenvolvidos. Uma interpretação mais detalhada das medidas de EIE foi realizada pelo ajuste dos dados experimentais, utilizando modelos de circuitos elétricos equivalentes que foram propostos, a fim de simular o comportamento eletroquímico dos filmes híbridos estudadas (Figura 31). Estes modelos foram baseados na combinação de resistências, capacitâncias e outros elementos de significado físico, relacionados com a resposta do sistema eletroquímico. Nestes sistemas foi utilizado apenas um modelo de circuito equivalente (Figura 31).

Nestes circuitos (Figura 31),  $R_e$  representa a resistência do eletrólito,  $R_{HF}$  e  $CPE_{HF}$  representam a resistência e uma constante de tempo respectivamente, associado ao efeito

barreira do filme híbrido. Este comportamento foi observado por outros autores [127,128] indicando que os filmes híbridos que retarda o processo corrosivo na superfície do substrato. Além disso, observando-se os valores de resistência das amostras estudadas, pode-se notar que, ao final do experimento, as amostras com aplicação da bicamada (TA60D e TA90D) apresentaram melhor desempenho do que as amostras monocamada (TA60M e TA90M), este comportamento foi observado por outros autores [112] que confirmam que uma camada de filme não é suficiente para promover uma boa proteção contra a corrosão ao substrato. Com efeito, os substratos metálicos deve ser revestida com aplicação de no mínimo duas camadas, a fim de melhorar a proteção contra a corrosão, mas tendo o cuidado de evitar fissuras e problemas de delaminação entre as camadas.

A resistência ( $R_{HF}$ ) do filme híbrido TA90D pode ser estimada pelo diagrama de Nyquist, levando em conta o maior diâmetro do semicírculo em uma gama de altas frequências. Os valores  $R_{HF}$  (resistência do filme monocamada + resistência do filme de bicamada) são encontrados em torno de  $926 \text{ k}\Omega \cdot \text{cm}^2$  em 24 horas de imersão.



**Figura 31.** Circuito equivalentes simulado para todas as amostras TA60M, TA60D, TA90M e TA90D (em todos os tempos de imersão estudados).

A Figura 32 e a Figura 33 apresentam a evolução das propriedades dos filmes híbridos (isto é, a resistência e a capacitância, respectivamente) em função do tempo de imersão. Geralmente, os valores de resistência em alta frequência apresentam uma diminuição dos valores durante as primeiras horas de imersão; isso ocorreu de forma mais significativa para o filme híbrido TA60M. Neste filme pode ter havido o desenvolvimento de fissuras que se tornaram condutores do eletrólito no interior do filme híbrido, conforme já analisado por alguns autores [130].

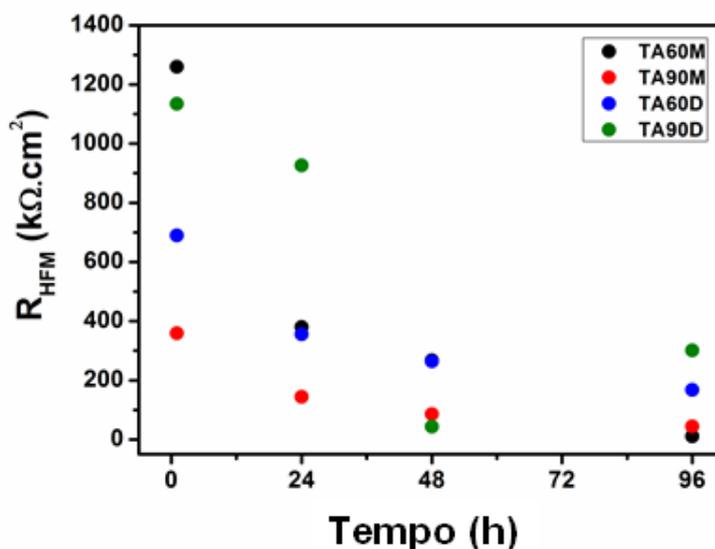
A amostra TA90D apresentou os mais altos valores de resistência após 24 e 96 horas de imersão relativamente as outras amostras (TA60M, TA60D e TA90M); que pode estar associada ao fato de a temperatura de cura de  $90 \text{ }^\circ \text{C}$  ser suficiente para formar

através de ligações covalentes, um filme reticulado com ligações cruzadas de Si-O-Si e consequentemente obtendo-se um filme denso.

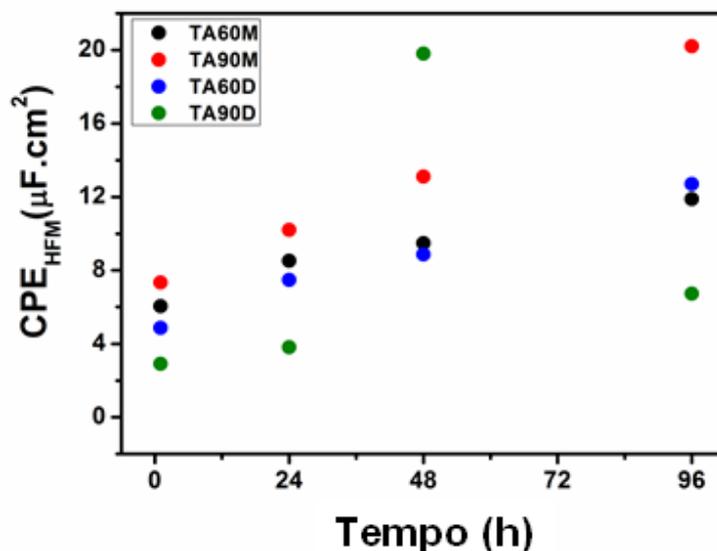
A amostra TA90M apresentou baixos valores de resistência em todos os tempos de imersão analisados. Este comportamento está associado com a fragilidade do filme e a formação de defeitos no filme sendo essa condutora do eletrólito. No entanto, a resistência da amostra TA60D diminui lentamente ao longo do tempo de imersão, o que reflete a estabilidade das propriedades barreira do filme [131]. Em contraste, a amostra TA60M perdeu rapidamente as suas propriedades protetoras após 24 horas de imersão.

Na Figura 33, observa-se que a amostra TA90D obteve valores de capacitância menores do que as outras amostras analisadas, no início até o final do teste, denotando as propriedades barreira obtidas para este filme híbrido. Além disso, há um aumento no valor de capacitância para a amostra TA90M com o tempo de imersão.

Para a amostra TA90D, observa-se um ligeiro aumento nos valores de capacitância após 24 horas de imersão, que está associada com a absorção do eletrólito e, após 96 horas de imersão, outro pequeno aumento a capacitância do filme foi observado, devido a absorção de água do filme, reduzindo as propriedades barreira.

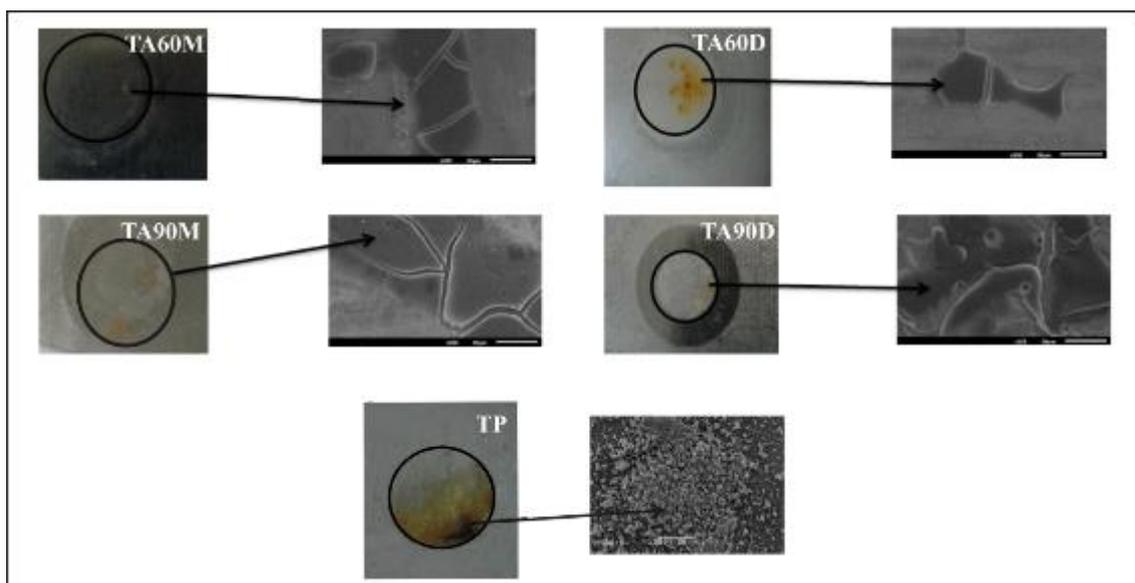


**Figura 32.** Evolução dos valores de resistência dos filmes híbridos TA60M, TA60D, TA90M e TA90D em uma solução de NaCl 0.05M em função do tempo de imersão.



**Figura 33.** Evolução dos valores de capacitância dos filmes híbridos TA60M, TA60D, TA90M e TA90D em uma solução de NaCl 0.05M em função do tempo de imersão.

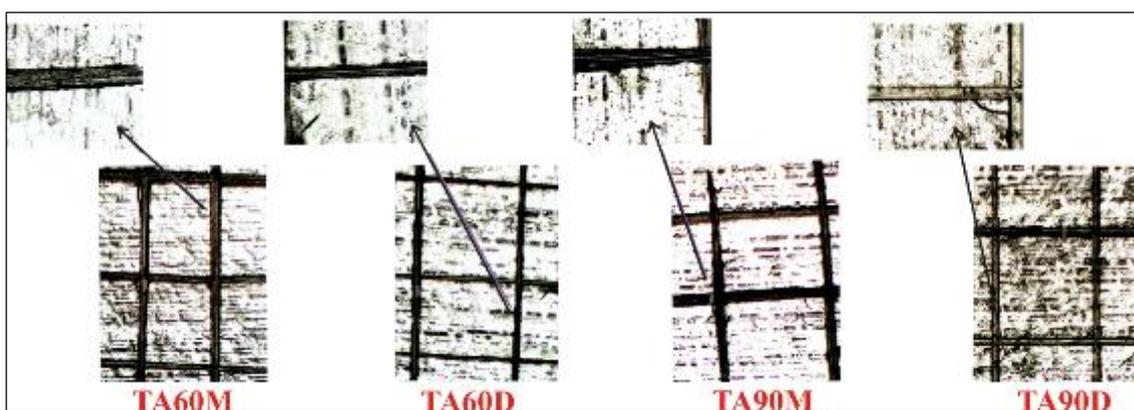
Na Figura 34 são apresentadas as imagens obtidas após 96 horas de imersão em impedância numa solução de NaCl 0,05 M. Produtos de corrosão de coloração avermelhada são observadas na superfície das amostras TA60D, TA90M e TP. Além disso, pelo aspecto visual, observa-se que as amostras TA60M e TA90D apresentaram menos produtos de corrosão, como era esperado devido ao bom desempenho nos ensaios de impedância eletroquímica para estas amostras.



**Figura 34.** Imagens obtidas após 96 horas de imersão para todas as amostras estudadas e para a folha de flandres sem revestimento.

### 2.2.6. Adesão

Na Figura 35 é apresentado o aspecto dos filmes de híbridos após teste de adesão. A classificação de adesão obtida para as amostras TA60M e TA60D foi 5B (ou seja, a aderência é de 100%, não havendo nenhum deslocamento). Os outros filmes híbridos estudados mostraram classificação de 4B (havendo um pouco de deslocamento) de acordo com a norma ASTM D3359. Esses resultados indicam a boa adesão dos filmes híbridos na folha de flandres.



**Figura 35.** Teste de adesão dos filmes híbridos sobre a folha de flandres.

### 2.3. Conclusões parciais

O filme híbrido F3A60M apresentou o melhor desempenho nos ensaios de impedância eletroquímica. Devido a adição do plastificante di-isodecil adipato na concentração de 2% na formulação do sol. O pequeno tamanho molecular do plastificante comparativamente aos radicais orgânicos dos precursores silanos, auxiliou no aumento da mobilidade do filme e isto é atribuído ao aumento do volume livre do revestimento ocasionado um aumento da espessura de camada desse sistema e conseqüentemente melhorando a ação anticorrosiva.

Enquanto isso, concentrações menores de plastificante na formulação sol não apresentou um bom desempenho nos ensaios eletroquímico, porque esses filmes assim que foram obtidos apresentaram fissuras, apesar de terem as espessuras de camadas mais altas.

Os resultados do ensaio de impedância eletroquímica mostraram que todos os filmes híbridas estudados TA60M, TA60D, TA90M e TA90D, apresentaram um aumento

na resistência à corrosão quando comparados a folha de flandres não revestida. Este bom desempenho eletroquímico apresentado pelos filmes híbridos é devido a ação do plastificante di-isodecil adipato, que permitiu a lubrificação das cadeias poliméricas, isto é, as moléculas de plastificante permitem o movimento das cadeias umas sobre as outras, evitando a formação de um filme híbrido rígido, além de evitar fissuras na aplicação da primeira camada do filme híbrido sobre o substrato.

Os resultados obtidos para o sistemas com aplicação de uma camada mostraram que a amostra curada a 60 °C apresentou uma espessura de camada superior e um melhor desempenho eletroquímico no final do teste de impedância eletroquímica do que a amostra curado a 90 °C. As amostras com aplicação da bicamada, as amostras curadas a 90 °C apresentaram um melhor desempenho eletroquímico em relação a amostra curada a 60 °C. Este comportamento é devido a temperatura de cura de 90 °C ter sido suficiente para formar através de ligações covalentes, um filme reticulado com ligações cruzadas de Si-O-Si e conseqüentemente obtendo-se um filme denso e hidrofóbico.

**3. CAPÍTULO II: REVESTIMENTOS ORGÂNICOS UV APLICADOS SOBRE FILMES HÍBRIDOS SILOXANO MODIFICADOS COM O FLEXIBILIZANTE PEG**

*3.1. Materiais e métodos*

Para realização deste trabalho foram utilizadas chapas de folhas de flandres comerciais com composição conforme boletim do fornecedor e já especificado anteriormente na Tabela 1 e na Tabela 2.

**3.1.1. Preparação da superfície**

As folhas de flandres foram lavadas com acetona e secas com ar quente. Posteriormente, foram desengraxadas com detergente neutro (pH=7), à 70 °C por imersão durante 10 minutos. Em seguida, foram lavadas com água deionizada e secas e novamente, foram lavadas com acetona e secas com ar quente.

**3.1.2. Elaboração e aplicação dos filmes híbridos**

As reações de hidrólise do filme híbrido foram conduzidas com os precursores silanos (TMSPPMA) 3-(trimetoxisililpropil) metacrilato ( $C_{10}H_{20}SiO_5$ ) na concentração de 3,665 % e (TEOS) Tetraetoxisilano ( $C_8H_{20}SiO_4$ ) na concentração de 24,59 % com adição de nitrato de cério III na concentração (0,505%), ou seja, 0,01 M [75], utilizando-se água na concentração de 16,274 % e álcool numa concentração de 54,966 % como solventes. Adicionou-se o PEG 1500 na formulação do sol e variou-se em quatro diferentes concentrações (20, 40, 60 e 80 g.L<sup>-1</sup>), além disso, analisou-se uma amostra sem plastificante (PEG). O tempo de hidrólise foi de 24 horas [113]. A aplicação das soluções contendo a solução híbrida hidrolisada foi realizada pelo processo de *dip-coating*, com velocidade de retirada de 10 cm.min<sup>-1</sup> e com tempo de permanência na solução de 5 minutos. Neste processo analisou-se a aplicação da mono e da bicamada, havendo a secagem em cada aplicação.

Após o processo de *dip-coating*, os substratos pré-tratados com os filmes híbridos foram curados termicamente em duas diferentes temperaturas de 60 e 90 °C ± 2 por 20 minutos. O tempo de hidrólise foi de 24 horas e obteve-se um pH = 4,60 ± 0,2.

## CAPÍTULO II: REVESTIMENTOS ORGÂNICOS UV APLICADOS SOBRE FILMES HÍBRIDOS SILOXANO MODIFICADOS COM O FLEXIBILIZANTE PEG

Para os sistemas revestidos, aplicou-se tinta poliuretana acrilada na coloração vermelha pelo equipamento *quick peek* (equipamento utilizado em escala laboratorial para aplicar filmes finos de tinta de forma uniforme reproduzindo as máquinas de rolos metalgráficas) curado na radiação UV em uma lâmpada de mercúrio de média pressão dopada com Gálio utilizando a dose  $265 \text{ mJ.cm}^{-2}$  e intensidade de  $395 \text{ mW.cm}^{-2}$ , e velocidade da esteira de  $18,5 \text{ m.min}^{-1}$ . Além disso, foram aplicados o mesmo revestimento UV com os mesmos parâmetros mencionados com o pré-tratamento utilizado atualmente no setor metalgráfico na confecção de embalagens metálicas (primer alquídico melamínico estufa) e aplicado o revestimento UV direto na folha de flandres sem pré-tratamento. A espessura da camada de tinta nos filmes híbridos variou entre 10 a  $15 \mu\text{m}$ .

### 3.1.3. Descrição das amostras utilizadas

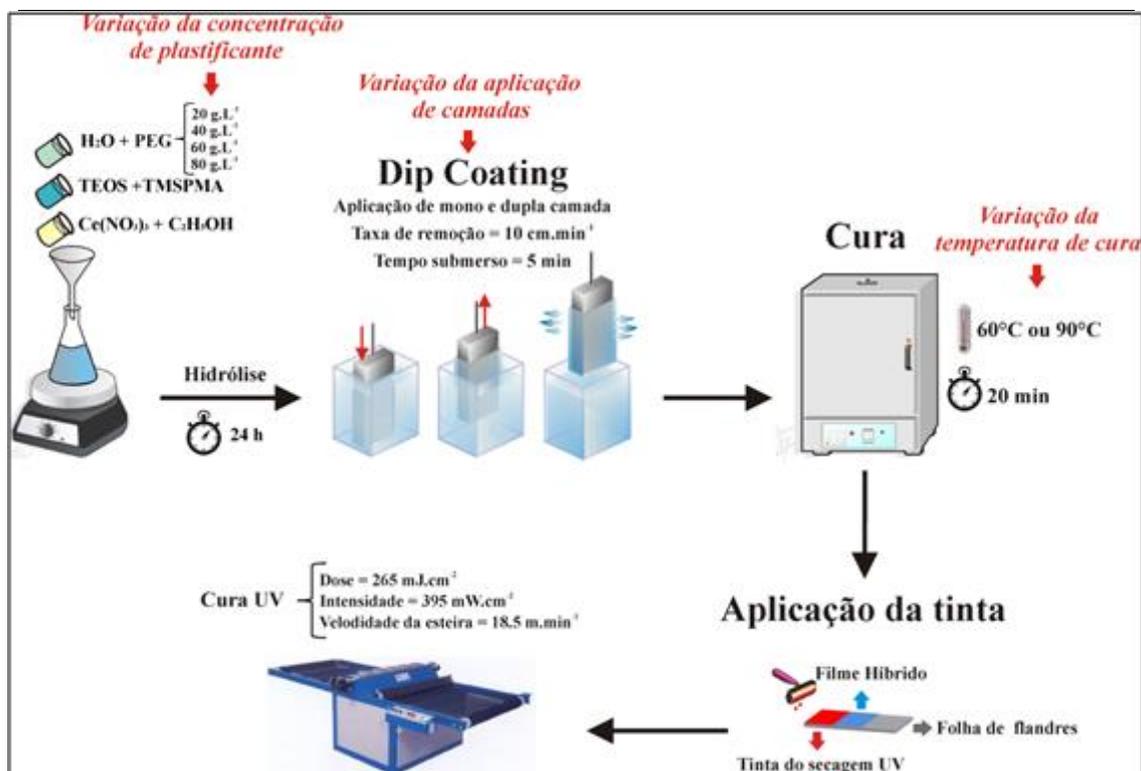
A Tabela 13 mostra a descrição das amostras utilizadas para os filmes híbridos modificados com o flexibilizante PEG. E a Figura 36 apresenta o fluxograma da elaboração e aplicação do filme híbrido. Para as amostras com aplicação da tinta utilizou-se o sub-índice UV.

**Tabela 13.** Descrição das amostras utilizadas para os filmes híbridos modificados com o flexibilizante PEG.

<b>Amostra</b>	<b>Descrição</b>
<i>Efeito da adição do flexibilizante</i>	
TR	Folha de flandres sem revestimento - referência
TP-0	Folha de flandres revestida com filme híbrido sem adição de PEG
TP-20	Folha de flandres revestida com filme híbrido com adição de $20 \text{ g.L}^{-1}$ PEG
TP-40	Folha de flandres revestida com filme híbrido com adição de $40 \text{ g.L}^{-1}$ PEG
TP-60	Folha de flandres revestida com filme híbrido com adição de $60 \text{ g.L}^{-1}$ PEG
TP-80	Folha de flandres revestida com filme híbrido com adição de $80 \text{ g.L}^{-1}$ PEG
<i>Efeito da temperatura de cura e da aplicação da mono e bicamada</i>	
TP-20-60M	Folha de flandres revestida com filme híbrido com adição de $20 \text{ g.L}^{-1}$ PEG e curada a $60^\circ\text{C}$ com aplicação de monocamada.
TP-20-60D	Folha de flandres revestida com filme híbrido com adição de $20 \text{ g.L}^{-1}$ PEG e curada a $60^\circ\text{C}$ com aplicação de bicamada.

## CAPÍTULO II: REVESTIMENTOS ORGÂNICOS UV APLICADOS SOBRE FILMES HÍBRIDOS SILOXANO MODIFICADOS COM O FLEXIBILIZANTE PEG

TP-20-90M	Folha de flandres revestida com filme híbrido com adição de $20 \text{ g.L}^{-1}$ PEG e curada a $90^\circ\text{C}$ com aplicação de monocamada.
TP-20-90D	Folha de flandres revestida com filme híbrido com adição de $20 \text{ g.L}^{-1}$ PEG e curada a $90^\circ\text{C}$ com aplicação de bicamada.



**Figura 36.** Fluxograma do processo experimental.

### 3.1.4. Caracterização dos revestimentos

Foram estudadas as evoluções das propriedades reológicas do sol-gel. Além disso, os filmes híbridos obtidos foram caracterizados quanto ao comportamento eletroquímico a partir do monitoramento do potencial de circuito aberto, curvas de polarização, medidas de impedância eletroquímica e SVET. O comportamento morfológico foi avaliado por MEV e perfilometria. O comportamento físico-químico foi avaliado pela viscosidade, ângulo de contato, termogravimetria, espectroscopia de infravermelho e ressonância magnética nuclear (RMN). O ensaio de desgaste foi avaliado por tribocorrosão. Após pintura, os sistemas foram analisados pelos testes de aderência, flexibilidade e ângulo de contato.

As caracterizações morfológicas (MEV e a rugosidade por perfilometria), físico-químicas (ângulo de contato) e eletroquímicas (monitoramento do potencial de circuito

## **CAPÍTULO II: REVESTIMENTOS ORGÂNICOS UV APLICADOS SOBRE FILMES HÍBRIDOS SILOXANO MODIFICADOS COM O FLEXIBILIZANTE PEG**

aberto, curvas de polarização e espectroscopia de impedância eletroquímica) realizadas no capítulo II já foram descritas nos itens 2.1.4.1, 2.1.4.2 e 2.1.4.3 respectivamente, no capítulo I.

### **3.1.4.1. Medidas reológicas**

Foram estudadas as evoluções das propriedades reológicas do sol-gel e do PEG em solução aquosa medida após a aplicação dos revestimentos no substrato (respeitando as 24 horas de hidrólise). A viscosidade de cada sol foi medida a cada 24 horas, em um viscosímetro Brookfield DV2T, com rotação variável e uma temperatura constante (25 °C) para todas as amostras durante 96 horas, em triplicata. Este teste foi realizado, com o intuito de relacionar a evolução da viscosidade com a condensação dos grupos silanóis, visando a viabilidade de transferência tecnológica em escala industrial do produto e do processo.

### **3.1.4.2. Caracterizações físico-químicas**

A análise termogravimétrica (TGA) é uma técnica que acompanha a perda e/ou ganho de massa da amostra em função do tempo ou temperatura. Foi realizado este ensaio a fim de verificar as propriedades térmicas do sol-gel, pois estes pré-tratamentos serão submetidos a posterior radiação UV com a aplicação do revestimento e há um aumento da temperatura durante esta etapa do processo. As análises de TGA foram realizadas em equipamento Shimadzu TGA-50, na faixa de temperatura de 23 °C a 700 °C, com uma taxa de aquecimento de 10 °C.min<sup>-1</sup> em atmosfera de N<sub>2</sub> com fluxo de 50 mL.min<sup>-1</sup>.

A análise de espectroscopia de infravermelho com transformada de Fourier foi realizada empregando a técnica de refletância total atenuada (ATR) em equipamento Nicolet IS10 Termo Scientific, onde cada espectro foi obtido pelo desempenho de 32 varreduras entre 4000 cm<sup>-1</sup> e 400 cm<sup>-1</sup>. Segundo Ooij et al. [114], a técnica de infravermelho (FTIR) é provavelmente a melhor ferramenta para caracterizar as estruturas químicas e as transformações que ocorrem nos revestimentos orgânicos. Através da técnica da espectroscopia na região do infravermelho é possível identificar as estruturas químicas presentes no filme, como por exemplo, os grupos Si-O-C<sub>2</sub>H<sub>5</sub> não hidrolisados, os grupos Si-OH não reticulados bem como monitorar o processo de

## **CAPÍTULO II: REVESTIMENTOS ORGÂNICOS UV APLICADOS SOBRE FILMES HÍBRIDOS SILOXANO MODIFICADOS COM O FLEXIBILIZANTE PEG**

reticulação (ligações Si-O-Si) quando os filmes de silanos são curados [91,92]. Os compostos químicos de uma forma geral absorvem radiação nas regiões do ultravioleta, do visível e também na região do infravermelho do espectro eletromagnético.

Com o intuito de verificar as reações de condensação para a formação dos grupos siloxanos (responsável pelo efeito protetor do filme) e analisar o efeito da concentração do PEG nas reações de condensação dos filmes híbridos utilizou-se a técnica de RMN no estado sólido. As análises de ressonância magnética nuclear dos filmes híbridos realizaram-se em um equipamento Agilent DD2 500/54 com um campo magnético de 11,7 T (500 MHz para  $^1\text{H}$ ). Realizaram-se experimentos de  $^{13}\text{C}$  e  $^{29}\text{Si}$ . Para o experimento de  $^{13}\text{C}$ , utilizaram-se como parâmetros uma rotação de 10000 Hz, um pulso de  $2,55\mu\text{s}$ , um atraso de 5 s e um tempo de contato de 7 ms. Os parâmetros do experimento de  $^{29}\text{Si}$  foram rotação de 5000 Hz, pulso de  $3,2\mu\text{s}$ , atraso de 5 s e tempo de contato de 9 ms. Realizou-se também uma análise à amostra líquida de PEG 1500 em clorofórmio deuterado em um equipamento Agilent 400 MR com um campo magnético de 9,4 T (400 MHz para  $^1\text{H}$ ), utilizando TMS como referência interna.

### 3.1.4.3. Caracterização eletroquímica

O SVET é uma técnica eletroquímica que permite medir as intensidades de correntes locais em superfícies metálicas ativas imersas numa solução eletrolítica. A técnica baseia-se na medição de variações de potenciais extremamente pequenas que existem em solução devidas ao fluxo de correntes iônicas que têm origem nas reações que ocorrem na superfície ativa. O sistema mede, ponto a ponto, os gradientes de potencial associado a estas correntes, enquanto a ponta do eletrodo (sonda) faz uma varredura no plano paralelo à superfície da amostra. O potencial medido em cada ponto é convertido pela lei de Ohm em densidade de corrente local após a calibração prévia do sistema.

O objetivo da técnica é detectar o campo elétrico que se estabelece em solução como resultado da distribuição não homogênea das cargas elétricas (íons existentes).

Numa solução em repouso não há diferenças significativas entre potenciais em qualquer posição do campo elétrico, então esse será considerado como nulo (coloração verde no mapeamento). No entanto, se existirem gradientes de concentração resultante dos íons, a variação do potencial ao longo da solução será significativa. Pela técnica de SVET detecta o fluxo ascendente dos cátions resultantes dos processos anódicos como corrente positiva (em vermelho nos mapas). O fluxo ascendente dos ânions ( $\text{OH}^-$ ) do

## CAPÍTULO II: REVESTIMENTOS ORGÂNICOS UV APLICADOS SOBRE FILMES HÍBRIDOS SILOXANO MODIFICADOS COM O FLEXIBILIZANTE PEG

processo catódico como corrente negativa (azul nos mapas). Todas as espécies carregadas transportam a corrente e são responsáveis pelo sinal do SVET. A análise de SVET é uma medida qualitativa ou semi-quantitativa.

Os ensaios de SVET foram realizados no departamento de Engenharia de Materiais e Cerâmicos da Universidade de Aveiro, Portugal, usando um equipamento da Microprobes® Inc. (EUA) e controlado pelo software de ASET ScienceWares (EUA).

O eletrodo vibratório foi feito de platina-irídio coberto com polímero, estando somente a ponta descoberta com um diâmetro de 10 – 20  $\mu\text{m}$ . Vibrou-se o microeletrodo em duas direções, uma paralela (eixo x) e outro (eixo z) perpendicular à superfície da amostra, apenas os sinais a partir do campo normal foram considerados no presente estudo. A frequência foi de 162 Hz e a amplitude de vibração foi duas vezes o diâmetro da ponta. As diferenças de potencial medidos foram convertidos em correntes iônicas após uma rotina de calibração realizada com uma fonte de corrente ponto (microeletrodos com uma ponta de  $\sim 3 \text{ mm}$ ) conduzindo uma corrente de 60 nA a 150  $\mu\text{m}$  a partir da sonda de vibração. A calibração é válida para uma nova solução, desde que o sistema é atualizado com a sua resistividade. Os mapas e linhas foram obtidos a um plano 100  $\mu\text{m}$  acima da superfície da amostra.

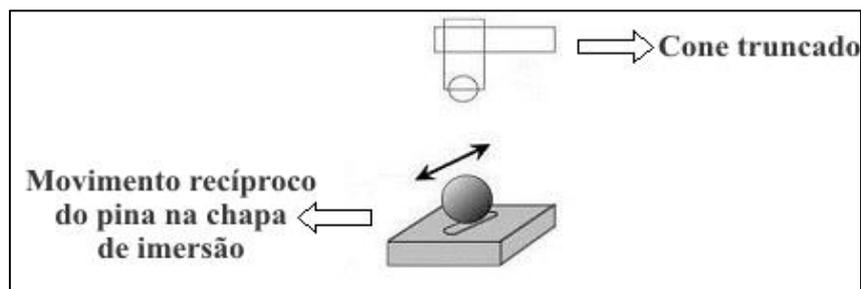
### 3.1.4.4. Caracterização mecânica

Tribologia é a ciência que observa os fenômenos existentes no contato entre superfícies em movimento relativo. Uma ciência muito complexa que mescla conhecimentos de física, de química e dos materiais que constituem as superfícies. Frequentemente são utilizados revestimentos para melhorar as propriedades tribológicas de substratos metálicos. Os revestimentos tradicionais podem ser divididos em dois grandes grupos os *soft coatings* (revestimentos macios) e os *hard coatings* (revestimentos duros). São denominados revestimentos macios àqueles que têm boas propriedades lubrificantes e baixo coeficiente de atrito. Já os revestimentos duros são aqueles que têm alta durabilidade e boa proteção contra o desgaste. Os ensaios de desgaste foram realizados com um CETR UMT (Universal Micro tribômetro), um tribômetro computacionalmente controlada com a configuração do tipo “ball on the plate” (Figura 37).

O teste de desgaste foi conduzido com movimento linear recíproco por uma esfera de alumina com um diâmetro de 7,75 mm. Uma força constante de 1,5 N, uma frequência

## CAPÍTULO II: REVESTIMENTOS ORGÂNICOS UV APLICADOS SOBRE FILMES HÍBRIDOS SILOXANO MODIFICADOS COM O FLEXIBILIZANTE PEG

de 2 Hz e um comprimento de trilha de 2 mm foram usados como parâmetros no ensaio de desgaste.

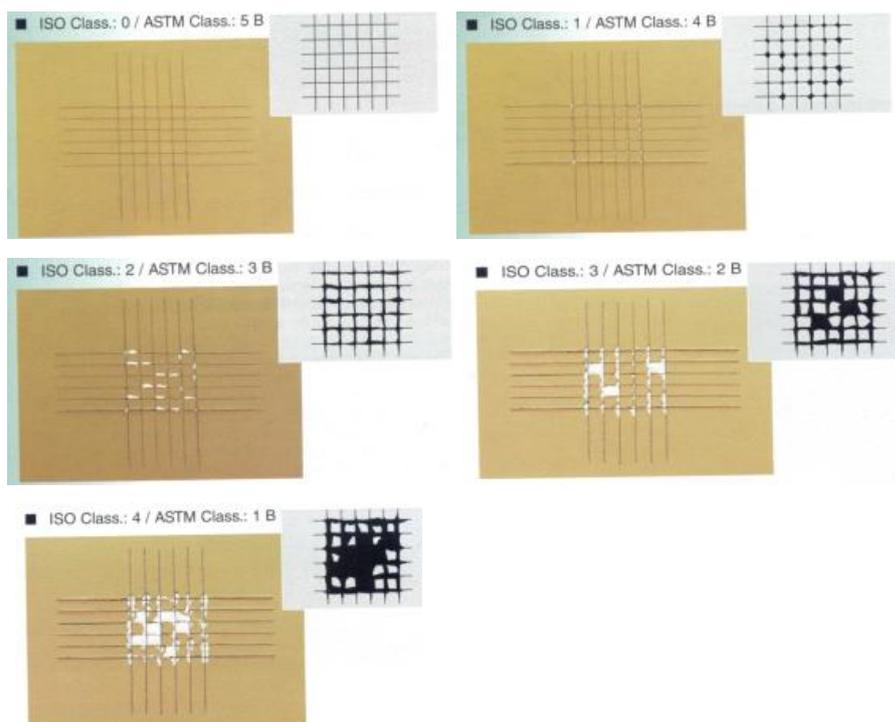


**Figura 37.** Representação esquemática do ensaio de desgaste realizado no tribômetro.

Os ensaios mecânicos de aderência e flexibilidade foram realizados com a finalidade de verificar a ancoragem e a deformação mecânica da tinta nos filmes híbridos. Os filmes híbridos foram pintados com tinta UV (poliuretano acrilado) vermelha utilizada no setor metalgráfico na aplicação de embalagens de folha de flandres. Além disso, avaliou-se a hidrofobicidade dos sistemas (folha de flandres + filme híbrido + tinta UV) pelo método da gota séssil.

No teste de adesão *Crosshatch and Tape Pull Test* da norma ASTM D-3359 o revestimento é riscado com um estilete formando 7 riscos verticais e 7 riscos horizontais formando 100 quadrados de 1 x 1 mm. Em seguida uma fita adesiva especial (3M) é aplicada e pressionada sobre a superfície do filme. Após 3 minutos a fita é removida em direção paralela ao substrato. A adesão do filme é avaliada a partir da quantidade de quadrados delaminados do filme e encontrados na fita. Uma excelente adesão pode ser constatada quando nenhuma parte do filme é encontrado na fita. A adesão dos filmes depositados sobre os substratos de folhas de flandres foi determinada de acordo com a norma ASTM D-3359 e a classificação de acordo com a norma está apresentada na Figura 38.

## CAPÍTULO II: REVESTIMENTOS ORGÂNICOS UV APLICADOS SOBRE FILMES HÍBRIDOS SILOXANO MODIFICADOS COM O FLEXIBILIZANTE PEG



**Figura 38.** Classificação do ensaio de aderência [115].

O ensaio de flexibilidade foi realizado através do dobramento sobre um mandril cônico da marca TKB Erichsen Instruments. Este teste é baseado na norma NBR 10545, que consiste na determinação da flexibilidade por mandril cônico em películas de tintas, vernizes e produtos similares aplicados sobre superfícies metálicas. Nesta norma, é possível a verificação da ocorrência ou não de fissuras visíveis a olho nu. Desta forma, é possível comprovar se o revestimento teve ancoragem e flexibilidade sobre o substrato.

*3.2. Resultados e discussão*

**❖ Influência da concentração de PEG no sol**

3.2.1. Caracterização do sol

A viscosidade de um fluido é considerada como a fluência espontânea ou ainda a resistência ao fluxo, devido ao atrito interno (forças de atração entre as moléculas). A verificação da viscosidade é importante para avaliar a integridade do sol, sendo uma valiosa ferramenta no controle de qualidade na área industrial. No processo de revestimento por imersão é importante considerar-se a viscosidade do sol utilizado, pois uma variação significativa pode impedir sua aplicação, devido a problemas no escoamento.

A Figura 39 mostra a variação da viscosidade em função do tempo de hidrólise das amostras. Observou-se uma tendência no aumento da viscosidade em função da concentração de PEG na sol, onde a amostra TP-80 apresentou maior viscosidade. Este comportamento indica um sistema diluído, ou seja, quanto maior a concentração de PEG na amostra, maior é a sua viscosidade.

Observou-se que o aumento da viscosidade com o tempo foi linear. O sol é uma dispersão de partículas coloidais que são estáveis no líquido, e com o tempo, se tornam um gel, formado por uma estrutura rígida de partículas coloidais ou cadeias poliméricas que imobilizam a fase líquida no interior dos seus interstícios [116]. Nesta transição, à temperatura ambiente, o sol transforma-se em gel, definindo as ligações químicas e as interações moleculares entre as partículas. Isso permite a formação de uma rede tridimensional sólida que provoca o aumento da viscosidade no sistema até ao ponto de gelatinização.

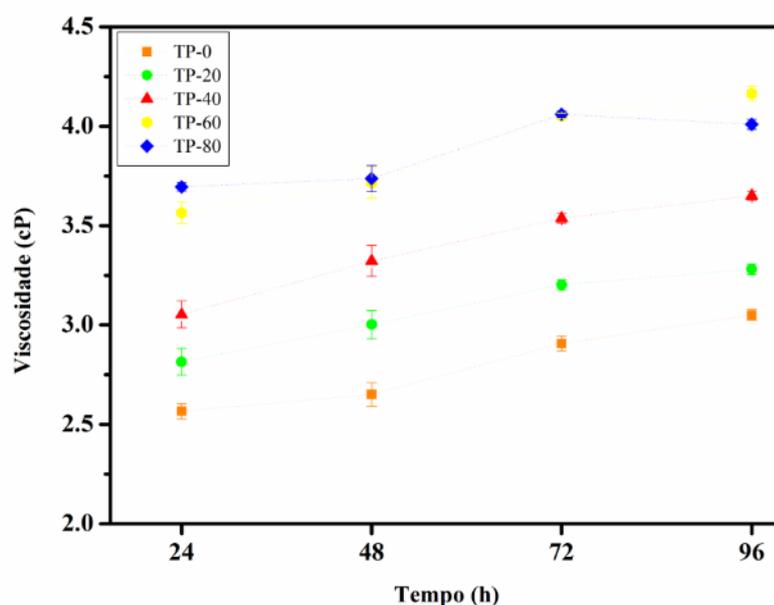


Figura 39. Viscosidade à 25 °C dos sols estudados.

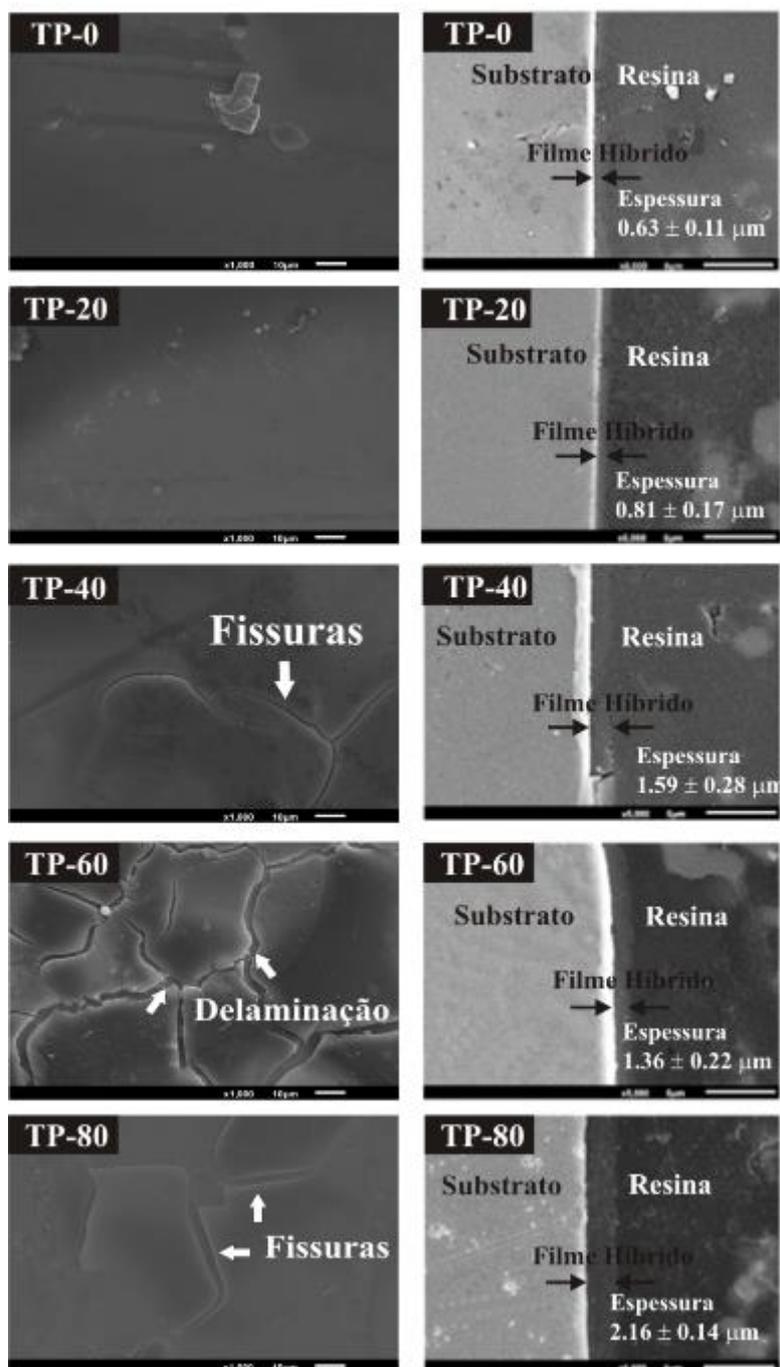
### 3.2.2. Caracterização morfológica e superficial do revestimento

A Figura 40 mostra as micrografias de MEV para os filmes híbridos antes dos testes eletroquímicos e a espessura da camada dos filmes híbridos, determinada por análise das micrografias do corte transversal. Observou-se a presença de fissuras nos filmes híbridos TP-40, TP-60 e TP-80 antes dos testes electroquímicos.

Como pode-se observar, os filmes híbridos TP-40, TP-60 e TP-80 apresentaram fissuras (Figura 40), sendo a amostra TP-60 de forma mais acentuada. A temperatura de 60°C não causou fissuras no filme híbrido sem a adição de agente plastificante (TP-0) e com a concentração mais baixa de PEG (TP-20). Acredita-se que o excesso de plastificante interfere na hidrólise do precursor alcóxido, formando redes entrelaçadas e densas de PEG, ocasionando fissuras e a delaminação dos filmes [22].

Analisando a espessura dos filmes, observa-se que todos os filmes com adição de PEG (TP-20, TP-40, TP-60 e TP-80) apresentaram um aumento de espessura em comparação com o filme sem PEG (TP-0). A adição do PEG promove a formação de redes de PEG reticuladas e, assim, um aumento da espessura da camada [55]. Observou-se que o aumento na espessura da camada com o aumento da concentração de PEG nos filmes híbridos.

**CAPÍTULO II: REVESTIMENTOS ORGÂNICOS UV APLICADOS SOBRE FILMES HÍBRIDOS SILOXANO MODIFICADOS COM O FLEXIBILIZANTE PEG**



**Figura 40.** Micrografias obtidas por MEV para os filmes híbridos.

Os valores de rugosidade obtida por perfilometria para todas as amostras são apresentados na Tabela 14. Não é possível avaliar o efeito de PEG sobre a rugosidade dos filmes híbridos, pois não houve variação consistente dos valores de rugosidade.

Os resultados obtidos na determinação de ângulo de contato pelo método da gota sésil são apresentados na Tabela 14. Observa-se que as amostras TP-60 e TP-80 apresentaram a maior molhabilidade (valor de ângulo de contato mais baixos). Isto indica

## CAPÍTULO II: REVESTIMENTOS ORGÂNICOS UV APLICADOS SOBRE FILMES HÍBRIDOS SILOXANO MODIFICADOS COM O FLEXIBILIZANTE PEG

que o excesso de PEG dificulta os processos de hidrólise e de condensação, deixando a velocidade da reação lenta. Este fenômeno está associado às cadeias de PEG entrelaçadas, que por consequência, deixam o filme mais hidrofílico após a cura [58].

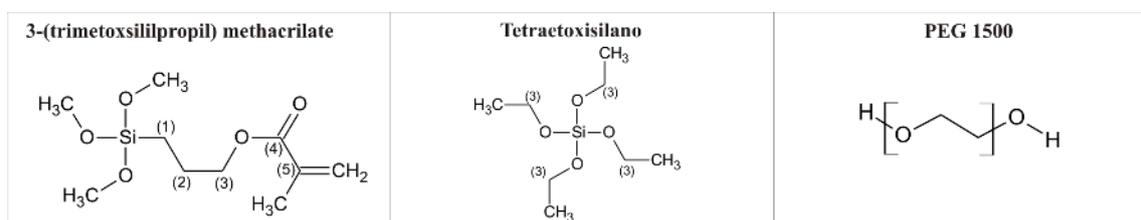
**Tabela 14.** Valores de rugosidades e ângulo de contato das amostras.

Amostras	Rugosidade da superfície Ra ( $\mu\text{m}$ )	Ângulo de contato
TR	$0,43 \pm 0,27$	$73^\circ \pm 1,90$
TP-0	$0,40 \pm 0,31$	$78^\circ \pm 1,50$
TP-20	$0,37 \pm 0,17$	$76^\circ \pm 1,40$
TP-40	$0,45 \pm 0,34$	$73^\circ \pm 1,79$
TP-60	$0,49 \pm 0,22$	$71^\circ \pm 1,18$
TP-80	$0,54 \pm 0,26$	$61^\circ \pm 1,13$

### 3.2.3. Caracterização estrutural

A análise de ressonância magnética nuclear fornece informação sobre as estruturas híbridas, e realizou-se utilizando o software MestreNova®. A Figura 41 apresenta as estruturas dos precursores de silano e do plastificante. Os espectros de  $^{13}\text{C}$  e  $^{29}\text{Si}$  encontram-se nas Figura 42 e Figura 45.

De acordo com o espectro de  $^{13}\text{C}$  (Figura 42), houve a formação da função éter (C-O-C) (4 na Figura 41), como indicado pelos picos 66,57 ppm para TP-0 e 69,49 ppm para TP-20, TP-60 e TP-80 [117]. Isto pode envolver a saída do oxigênio na função C=O do TMSM durante a hidrólise. Além disso, a área deste pico aumenta com a adição do plastificante, pois a estrutura do PEG corresponde à estrutura de um éter, de acordo com o espectro de  $^{13}\text{C}$  do PEG puro e líquido (Figura 43).



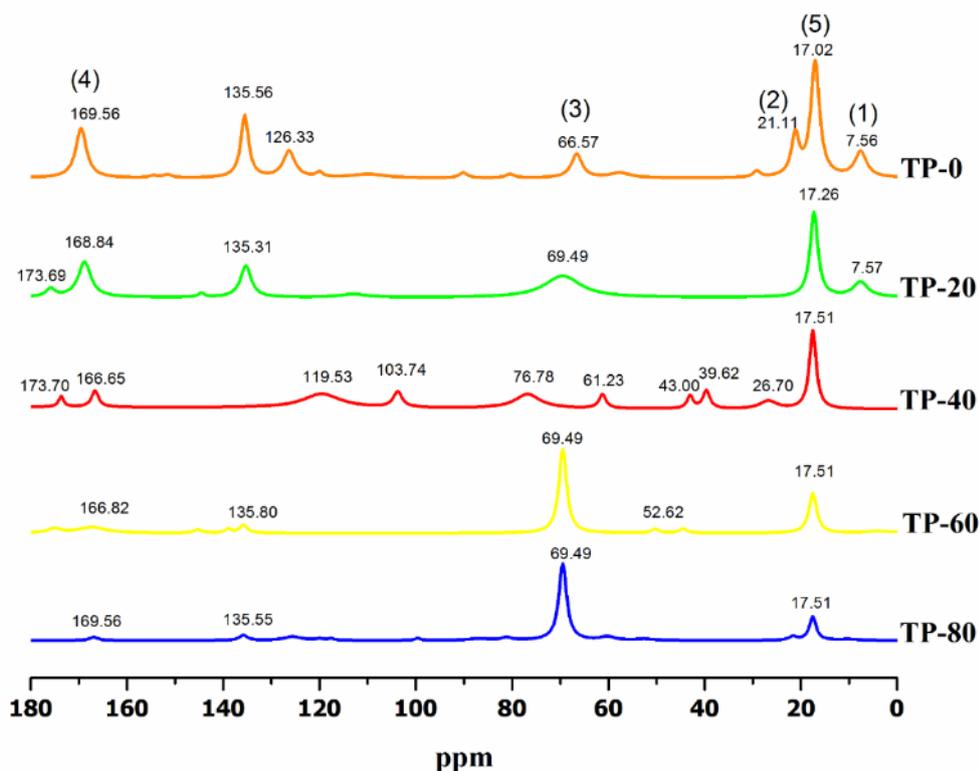
**Figura 41.** Estruturas químicas dos precursores silanos e do plastificante.

Também é evidente a presença de uma função éster (COOC), cujo pico se encontra entre 165 e 172 ppm [117]. Isto significa que nem todo o TMSM participou nas reações de hidrólise. A área deste pico incrementa-se com o aumento da concentração de PEG;

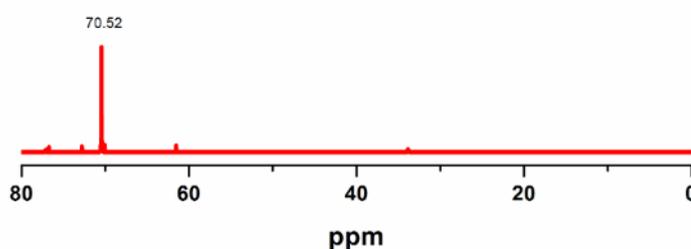
## CAPÍTULO II: REVESTIMENTOS ORGÂNICOS UV APLICADOS SOBRE FILMES HÍBRIDOS SILOXANO MODIFICADOS COM O FLEXIBILIZANTE PEG

assim, deduz-se que o PEG promove a formação de pontes de hidrogênio, pela presença de átomos de oxigênio.

Os picos entre 119 e 140 ppm (Figura 42) revelam a presença de um grupo funcional C=CH<sub>2</sub> [117] relacionado com estruturas de acrilato sem polimerizar [118]. A área deste pico reduz-se com a adição de plastificante.



**Figura 42.** Espectros de <sup>13</sup>C dos filmes híbridos obtidos por RMN.

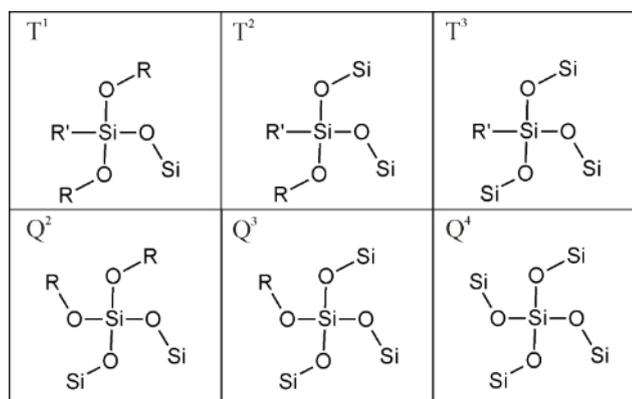


**Figura 43.** Espectro de <sup>13</sup>C do PEG 1500 em fase líquida obtido por RMN.

As diferentes estruturas trifuncionais (*T<sup>i</sup>*) e tetrafuncionais (*Q<sup>i</sup>*) formadas pelo silício encontram-se na Figura 44. A Tabela 15 apresenta a localização dos picos das

**CAPÍTULO II: REVESTIMENTOS ORGÂNICOS UV APLICADOS SOBRE FILMES HÍBRIDOS SILOXANO MODIFICADOS COM O FLEXIBILIZANTE PEG**

espécies  $T^i$  e  $Q^i$  no espectro de  $^{29}\text{Si}$  das estruturas híbridas. A Tabela 16 apresenta os graus de polimerização obtidos para as amostras dos filmes híbridos.



**Figura 44.** Ligações  $T^i$  e  $Q^i$  a base de silício [119,120].

As proporções das espécies  $T^i$  e  $Q^i$  foram calculadas pela integração das áreas dos picos de RMN, utilizando o software MestreNova®. As proporções relativas foram calculadas utilizando as seguintes equações [119]:

$$\text{Proporção relativa de espécies } T^i = \frac{T^i}{\sum T^i} \times 100 \quad (\text{Eq. 1})$$

$$\text{Proporção relativa de espécies } Q^i = \frac{Q^i}{\sum Q^i} \times 100 \quad (\text{Eq. 2})$$

**Tabela 15.** Espectro de  $^{29}\text{Si}$  localização dos picos de cada ligação à base de silício nos filmes híbridos.

Filme híbrido	Localização do pico (ppm)					
	T1	T2	T3	Q2	Q3	Q4
TP	-50,21	-54,21	-62,33	-90,82	-99,41	-113,22
TP-20	-48,97	-54,7	-60,66	-95,03	-105,55	-110,16
TP-40	-46,76	-59,86	-	-94,19	-100,74	-
TP-60	-57,94	-64,92	-72,65	-102,19	-110,74	-121,53
TP-80	-	-	-	-	-101,56	-

**CAPÍTULO II: REVESTIMENTOS ORGÂNICOS UV APLICADOS SOBRE FILMES HÍBRIDOS SILOXANO MODIFICADOS COM O FLEXIBILIZANTE PEG**

Os graus de polimerização ou condensação das espécies trifuncionais  $\%D_c(T)$  e tetrafuncionais  $\%D_c(Q)$  foram calculados a partir das equações 3 e 4, respectivamente [119,121]:

$$\%D_c(T) = \frac{T^1 + 2T^2 + 3T^3}{3} \times 100 \quad (\text{Eq. 3})$$

$$\%D_c(Q) = \frac{Q^1 + 2Q^2 + 3Q^3 + 4Q^4}{4} \times 100 \quad (\text{Eq. 4})$$

**Tabela 16.** Análise quantitativa para o espectro de  $^{29}\text{Si}$ .

Amostras	Proporções (%)						Proporções relativas					
	T1	T2	T3	Q2	Q3	Q4	T1	T2	T3	Q2	Q3	Q4
TP	3,83	8,57	10,33	16,88	40,76	19,63	16,84	37,71	45,45	21,84	52,75	25,41
TP-20	14,09	11,42	10,67	42,69	11,74	9,39	38,94	31,56	29,50	66,89	18,39	14,72
TP-40	24,69	18,52	0	37,65	19,14	0	57,15	42,6	0	66,30	33,70	0
TP-60	11,78	12,42	6,21	41,54	21,41	6,64	38,73	40,85	20,42	59,69	30,77	9,54
TP-80	0	0	0	0	100	0	0	0	0	0	100	0

Dc(T)	Dc(Q)	%Ti		%Qi	TDc
(%)	(%)				(%)
76,21	75,89	22,73	77,27		75,96
63,52	61,96	36,18	63,82		62,52
47,62	58,42	43,21	56,79		53,76
60,56	62,46	30,41	69,59		61,88
0	75	0	100		75

Os totais de espécies trifuncionais e tetrafuncionais foram calculados com as equações 5 e 6:

$$\%T^i = \frac{\text{Total espécies } T}{\text{Total espécies } T + \text{Total espécies } Q} \times 100 \quad (\text{Eq. 5})$$

$$\%Q^i = \frac{\text{Total espécies } Q}{\text{Total espécies } T + \text{Total espécies } Q} \times 100 \quad (\text{Eq. 6})$$

O grau de condensação total corresponde à equação 7 [119,121]:

$$\text{Total } \%D_c = \frac{1}{100} \times [(\%D_c(T) \times \%T^i) + (\%D_c(Q) \times \%Q^i)] \quad (\text{Eq. 7})$$

O espectro de  $^{29}\text{Si}$  (Figura 45) revela as diferentes estruturas de silício presentes nos filmes híbridos. Para todos os filmes híbridos, exceto para a amostra com a maior concentração de PEG (TP-80), houve presença de estruturas trifuncionais ( $T^i$ ) e tetrafuncionais ( $T^i$ ). Os picos correspondentes a cada tipo de estrutura reportaram-se na Tabela 16. Os valores desses picos são similares aos encontrados por outros autores [119,120,122,123].

A adição de PEG diminuiu a formação de diversas estruturas  $Q^i$  e a seletividade se orientou para a formação das estruturas  $Q^3$ , de acordo com o evidenciado pelo pico próximo às -100 ppm e à diminuição ou ausência dos outros picos correspondentes à estruturas  $Q^i$  (Figura 44). Por outro lado, a adição de PEG, até uma concentração de 60 g.L<sup>-1</sup>, promoveu a formação de distintas estruturas  $T^i$ . O aumento da concentração de PEG acima do valor mencionado pode reduzir a quantidade de estruturas  $T^i$ , como sugerem os resultados para a amostra TP-80 (Tabela 16).

A amostra sem adição de PEG (TP-0) teve os menores valores de  $T^1$ ,  $T^2$  e  $\%T^i$ , assim como o máximo de estruturas  $Q^3$ ,  $Q^4$  e  $\%Q^i$ . Isto quer dizer que, em ausência do plastificante, há formação de uma estrutura mais condensada. Porém, a adição do plastificante até uma determinada concentração, para este caso 40 g.L<sup>-1</sup>, promoveu a formação de uma estrutura mais flexível.

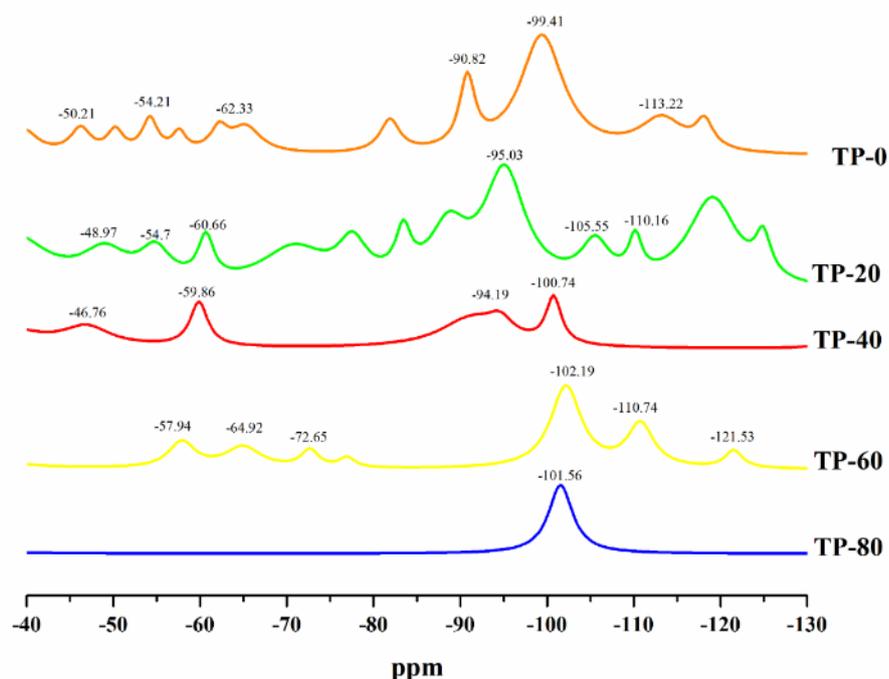
Para todos os filmes híbridos, exceto para TP-80, observaram-se graus de polimerização similares entre as estruturas  $T^i$  e  $Q^i$  (Tabela 16). Porém, a presença de PEG inibiu a completa reação de todas as espécies durante a condensação, segundo o indicado pelo favorecimento à formação de estruturas  $T^i$  [119]. Além disso, a quantidade de

## CAPÍTULO II: REVESTIMENTOS ORGÂNICOS UV APLICADOS SOBRE FILMES HÍBRIDOS SILOXANO MODIFICADOS COM O FLEXIBILIZANTE PEG

estruturas  $T^i$  incrementou o volume livre do polímero, fato que explica o aumento da espessura de camada com o aumento da concentração de PEG no sol.

A adição de uma baixa quantidade de PEG promoveu o alcance de um ótimo grau de polimerização para a amostra TP-20. O plastificante promoveu a formação de diferentes estruturas  $T^i$  e  $Q^i$ . Isto criou um compromisso entre a formação de uma estrutura compacta, pelas estruturas  $Q^i$ , que melhorou o efeito barreira do filme, com a flexibilidade das estruturas  $T^i$ , que fez com que a estrutura fosse mais resistente à deformação plástica e evitou a ruptura do filme.

Devido à tendência do PEG a polimerizar em forma semi-cristalina, é possível propor que, para as amostras com concentrações de PEG superiores aos 40 mg.L<sup>-1</sup>, a polimerização do plastificante durante as reações de condensação promoveu a formação de uma estrutura mais cristalina e, em consequência, mais frágil. Isto explica a presença de fissuras na superfície do filme (Figura 40) e o incremento da largura e da área dos picos próximos a 69,49 ppm no espectro de <sup>13</sup>C (Figura 43), assim como a maior fragilidade da amostra TP-80.

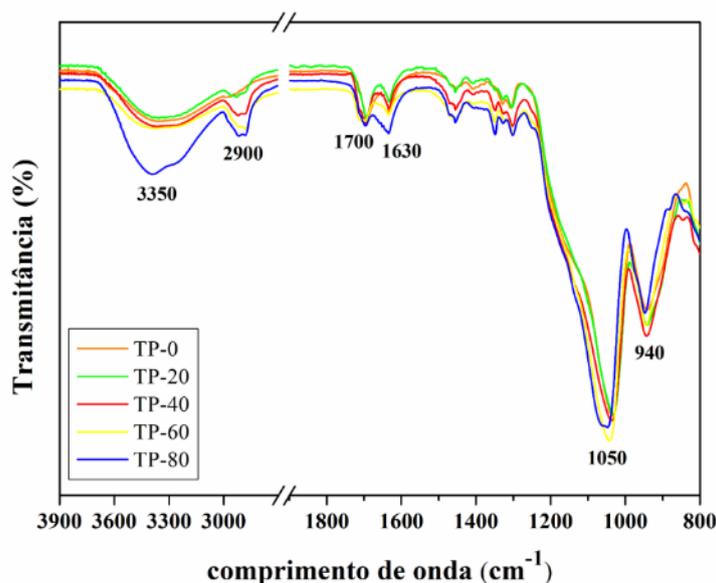


**Figura 45.** Espectros de <sup>29</sup>Si dos filmes híbridos obtidos por RMN.

## CAPÍTULO II: REVESTIMENTOS ORGÂNICOS UV APLICADOS SOBRE FILMES HÍBRIDOS SILOXANO MODIFICADOS COM O FLEXIBILIZANTE PEG

A Figura 46 apresenta os espectros de FTIR dos filmes híbridos preparados com diferentes concentrações de PEG. Avaliando-se todos os espectros, observa-se bandas fortes entre 1000 e 1200  $\text{cm}^{-1}$  são atribuídas a ligações Si-O-Si, que são as principais ligações da estrutura do material híbrido. As bandas entre 900 e 960  $\text{cm}^{-1}$  surgem a partir do grupo  $\text{SiOCH}_2\text{CH}_3$  devido à hidrólise incompleta de TEOS.

As bandas em 1728 e 1622  $\text{cm}^{-1}$  estão associadas com as vibrações de alongamento dos grupos C=O e C=C, respectivamente. Os picos em 2900  $\text{cm}^{-1}$  estão associados ao alongamento simétrico e assimétrico das ligações CH ( $\text{CH}_2$  e  $\text{CH}_3$ ) na cadeia alifática do organossilano (TMSM). A ampla absorção entre 3200  $\text{cm}^{-1}$  e 3700  $\text{cm}^{-1}$  é característica da deformação axial do OH [124], que podem surgir a partir de grupos silanóis (Si-OH) [Erro! Indicador não definido.]. Esta banda aumentou sua intensidade com o aumento da concentração de PEG. Trata-se de um aumento do carácter hidrofílico do filme, tal como observado nas medidas de ângulo de contato.



**Figura 46.** Espectroscopia de infravermelho dos filmes híbridos.

### 3.2.4. Caracterização térmica

A Figura 47 mostra os termogramas de TGA (a) e DTGA (b) dos filmes híbridos estudados e do PEG. Para o PEG, observa-se na Figura 47-a apenas um estágio de degradação, com perda de massa gradual e uniforme. Este evento se inicia a partir de 400  $^{\circ}\text{C}$  e termina em 422  $^{\circ}\text{C}$ . Pela derivada (Figura 47-b) é possível determinar a temperatura

## **CAPÍTULO II: REVESTIMENTOS ORGÂNICOS UV APLICADOS SOBRE FILMES HÍBRIDOS SILOXANO MODIFICADOS COM O FLEXIBILIZANTE PEG**

máxima de degradação, que para o PEG é de aproximadamente 416 ° C. A degradação térmica do PEG ocorre por cisão térmica da cadeia polimérica [125].

O filme híbrido sem PEG (TP-0) apresenta um processo contínuo de perda de massa, com uma grande quantidade de resíduos no fim do teste. Observa-se uma perda até 110 °C, relativa a perda de moléculas de água absorvidas no filme. Posteriormente, observa-se uma perda contínua de massa até o final do ensaio. Este evento é relativo a degradação térmica do TEOS (130 °C) [125].

Para os filmes híbridos com PEG, observou-se uma influencia do plastificante na estabilidade térmica dos mesmos. A amostra TP-20, com menor concentração de PEG, apresentou um processo de degradação semelhante ao das amostras TP-0 (sem PEG). Subsequentemente, com o aumento da concentração de PEG, o comportamento térmico das amostras TP-40, TP-60 e TP-80 apresentou um aumento progressivo do pico de degradação máxima, em torno de 418°C (Figura 47-b). Estes resultados demonstram que a adição de PEG aumenta a estabilidade térmica dos híbridos filmes, sendo que, o aumento da concentração de PEG favorece esta propriedade.

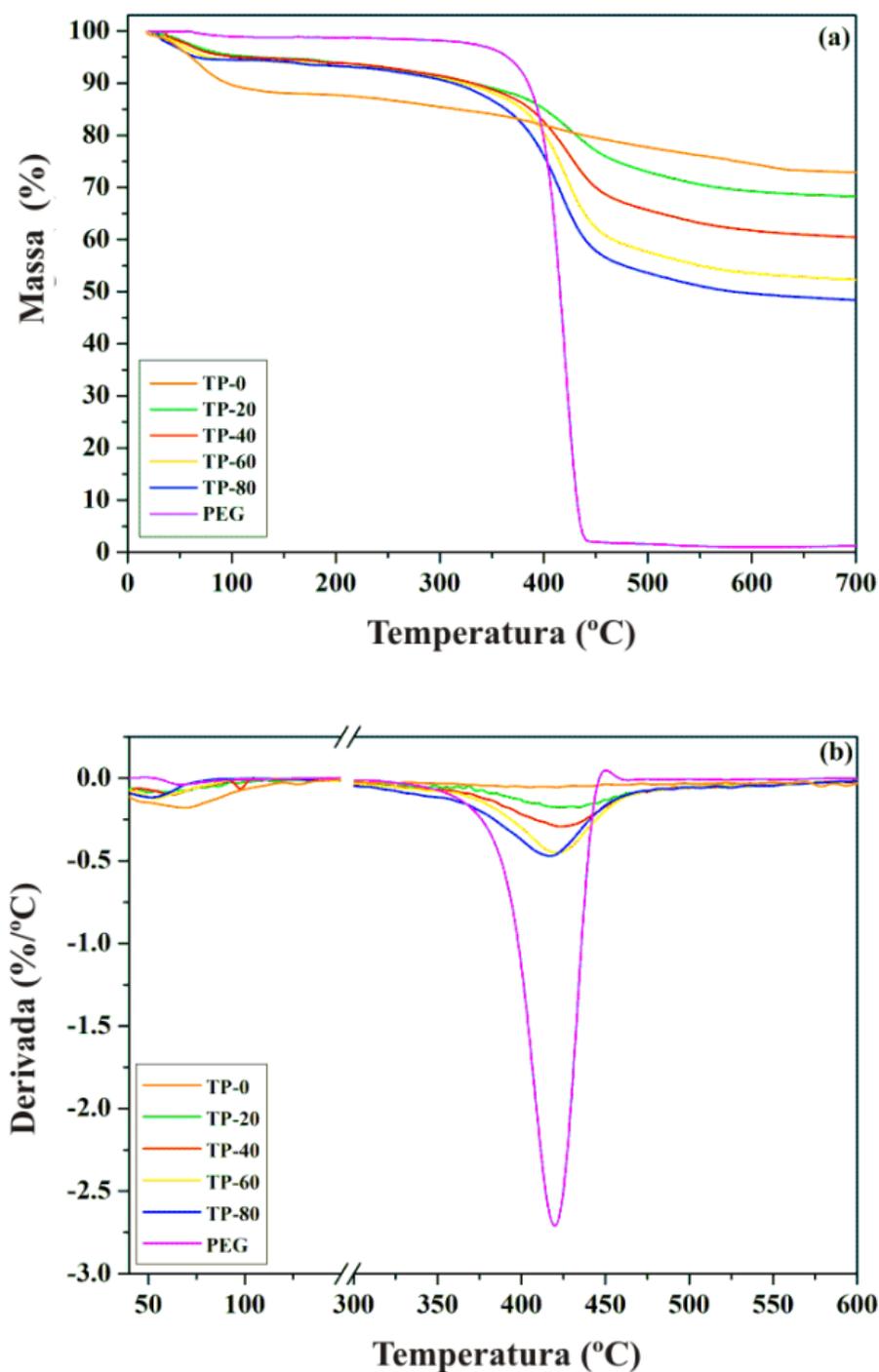


Figura 47. TGA e DTGA dos filmes híbridos estudados.

### 3.2.5. Caracterização eletroquímica

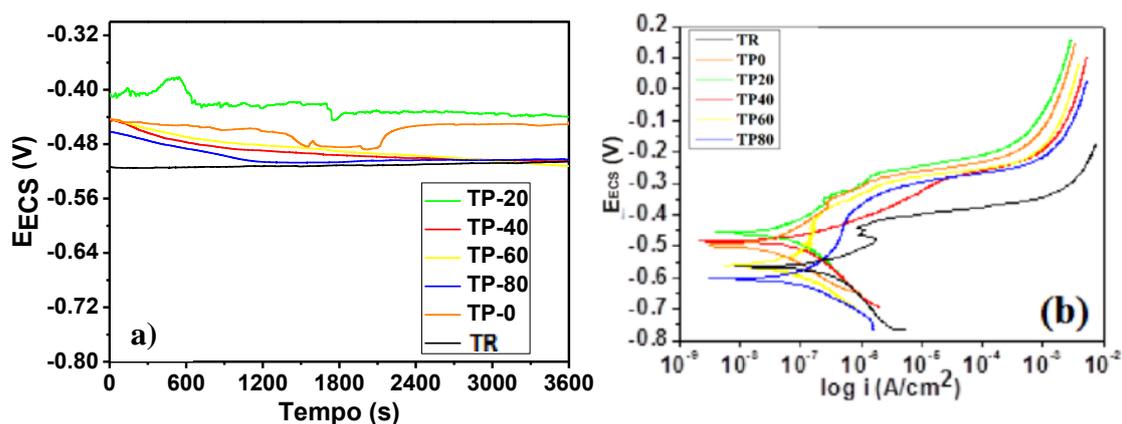
O potencial de circuito aberto (OCP) foi conduzido em uma solução 0,05 mol.L<sup>-1</sup> de NaCl a fim de verificar a variação do potencial com o tempo. Os resultados do monitoramento OCP são mostrados na Figura 48-a. As curvas de polarização de todos os

## CAPÍTULO II: REVESTIMENTOS ORGÂNICOS UV APLICADOS SOBRE FILMES HÍBRIDOS SILOXANO MODIFICADOS COM O FLEXIBILIZANTE PEG

estudados filmes híbridos e da folha de flandres sem revestimento são mostradas na Figura 48-b. Verificou-se que os filmes híbridos TP-0 e TP-20 tiveram seus potenciais deslocados no sentido de valores positivos, enquanto reduziram a densidade de corrente de corrosão em comparação com a folha de flandres sem revestimento (TR). Este comportamento deve estar relacionado a presença da camada de barreira (filme híbrido) entre o substrato e o eletrólito, indicando uma melhoria na resistência à corrosão [22], pois nesses dois sistemas não houve a formação de fissuras conforme pode ser observado na Figura 40.

Pela extrapolação de Tafel (Tabela 17) é possível observar que a resistência à polarização ( $R_p$ ) das amostras revestidas aumentou uma ordem de magnitude em comparação com folha de flandres sem revestimento. Avaliando-se as curvas de polarização e os valores da densidade de corrente ( $i_{corr}$ ) e da resistência à polarização ( $R_p$ ) obtidos por extrapolação de Tafel (Tabela 17), observa-se que a adição de PEG não causou variações significativas e os resultados permaneceram nas mesmas ordens de grandeza.

No entanto, para as amostras TP-40, TP-60 e TP-80, os potenciais de corrosão ( $E_{corr}$ ) ficaram próximos ao de folha de flandres sem revestimento (TR). A presença de uma fração mais cristalina, devido a reticulação densa do PEG, tornou estes filmes híbridos mais quebradiços, o que promoveu a formação de fissuras na superfície dos filmes e permitiu a permeação do eletrólito.



**Figura 48.** (a) Monitoramento do potencial de circuito aberto e (b) curvas de polarização potenciodinâmica para todos os filmes híbridos estudados.

**Tabela 17.** Resultados da extrapolação das retas de Tafel.

<b>Samples</b>	<b><math>i_{corr}</math> (A/cm<sup>2</sup>)</b>	<b><math>E_{corr}</math> (mV)</b>	<b><math>R_p</math> (Ω.cm<sup>2</sup>)</b>
TR	$4,71 \times 10^{-6}$	-589	$5,54 \times 10^3$
TP-0	$8,71 \times 10^{-7}$	-497	$6,80 \times 10^4$
TP-20	$8,03 \times 10^{-7}$	-420	$9,37 \times 10^4$
TP-40	$4,61 \times 10^{-7}$	-525	$5,68 \times 10^4$
TP-60	$5,30 \times 10^{-7}$	-604	$2,28 \times 10^4$
TP-80	$6,04 \times 10^{-7}$	-556	$3,95 \times 10^4$

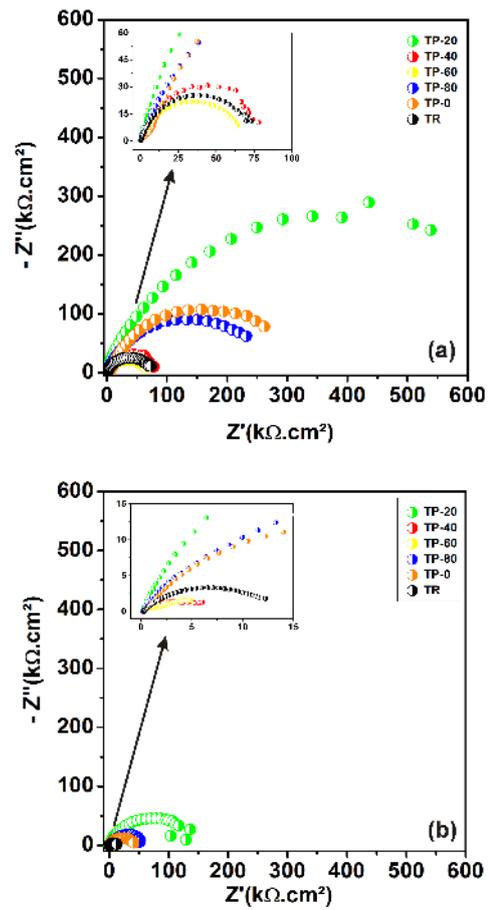
Na Figura 49 e na Figura 50 são apresentados, respectivamente, os diagramas de Nyquist e de Bode para as amostras com e sem revestimento, as 24 e 96 horas de imersão em uma solução 0,05 mol.L<sup>-1</sup> NaCl.

Observa-se que a amostra TP-20 apresentou os maiores valores de resistência, de ângulo fase e de módulo de impedância (Figura 50) ao longo de todo o tempo de imersão, em comparação com os outros filmes híbridos estudados (TP-40, TP-60, TP -80 e TP-0). A amostra TP-20 apresentou valores de resistência 6 vezes mais altos em 24 horas de imersão e até 8 vezes maiores em 96 horas, quando comparada ao o substrato não revestido (TR) (Figura 49). Este comportamento demonstra a ação protetora do filme híbrido contra a corrosão e está relacionado ao pequeno aumento na ramificação radical óxido de etileno (20 g.L<sup>-1</sup>) que é suficiente para diminuir a taxa de reação de condensação do triorganosilano. A condensação dos alcóxidos tetrafuncionais também foi retardada na presença do monômero (PEG).

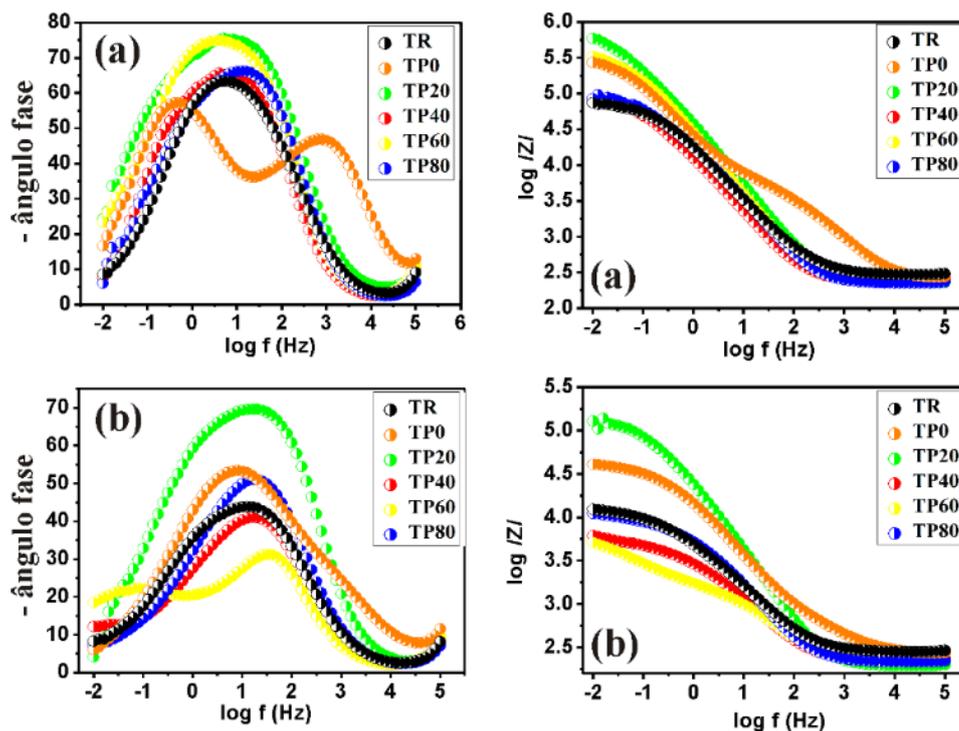
Contudo, a resistência do sistema de TP-20 diminuiu para metade de 24 até 96 horas de imersão. Este comportamento indica que este sistema não resiste a longos tempos de imersão, possivelmente devido à sua pequena espessura da camada.

Os filmes híbridos com maior concentração de PEG (TP-40, TP-60 e TP-80) apresentaram os menores valores de resistência, ângulo de fase e módulo de impedância. Isso indica que a ramificação excessiva na formulação impede que os grupos siloxano formem espécies silanóis, o que promove a formação de películas irregulares com baixa resistência à corrosão. Entretanto, a presença de fissuras na superfície destes filmes permitiu a permeação do eletrólito, promovendo o ataque ao substrato e o processo corrosivo.

CAPÍTULO II: REVESTIMENTOS ORGÂNICOS UV APLICADOS SOBRE FILMES HÍBRIDOS SILOXANO MODIFICADOS COM O FLEXIBILIZANTE PEG



**Figura 49.** Diagramas de Nyquist para a folha de flandres não revestida e para a folha de flandres revestida com os filmes híbridos para (a) 24 e (b) 96 horas de imersão em NaCl  $0.05 \text{ mol.L}^{-1}$ .



**Figura 50.** Diagramas de Bode para a folha de flandres não revestida e para a folha de flandres revestida com os filmes híbridos para (a) 24 e (b) 96 horas de imersão em NaCl  $0,05 \text{ mol.L}^{-1}$ .

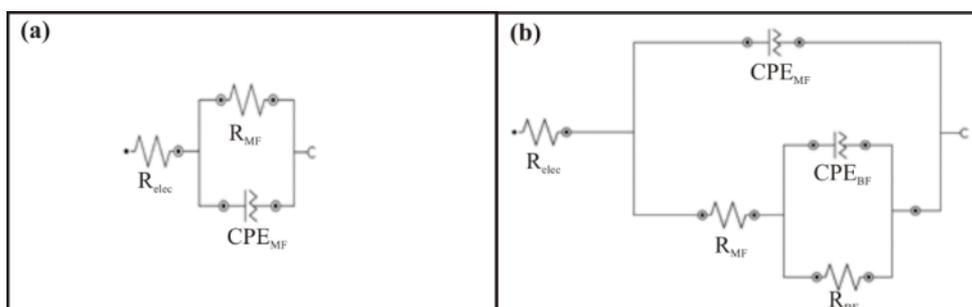
Da Tabela 18 até a Tabela 22 são apresentados os valores dos parâmetros elétricos obtidos pelo circuito elétrico equivalente ajustado a partir dos dados experimentais de impedância eletroquímica para os filmes híbridos TP-0, TP-20, TP-40, TP-60 e TP-80, para 96 h de imersão em uma solução de  $0,05 \text{ mol.L}^{-1}$  de NaCl. Os erros (%) são apresentados entre parêntesis e foram menores do que 5% na maioria dos casos, o que demonstra a adequabilidade do circuito. Estes modelos utilizam uma combinação de resistências, capacitâncias e outros componentes elétricos, que têm um significado físico claro, relacionado com a resposta do sistema eletroquímico [126]. Neste trabalho, foram utilizados dois modelos de circuitos elétricos equivalentes (Figura 51). Nos circuitos, Re representa a resistência do eletrólito. Os capacitores foram substituídos por elementos de fase constante (CPE).

A Figura 51-a apresenta a melhor representação dos sistemas TP-20 e TP-80 durante todo o experimento e TP-40, TP-60 até 72 horas de imersão. Neste circuito,  $R_{MF}$  e  $CPE_{MF}$  representam, respectivamente, a resistência e a capacitância associada com a resistência barreira do filme híbrido com adição do plastificante PEG. Esse

**CAPÍTULO II: REVESTIMENTOS ORGÂNICOS UV APLICADOS SOBRE FILMES HÍBRIDOS SILOXANO MODIFICADOS COM O FLEXIBILIZANTE PEG**

comportamento também foi observado por outros autores [127,128], indicando que os filmes híbridos retardam o processo de corrosão do substrato metálico.

O circuito correspondente a Figura 51-b apresenta a melhor representação das amostras TP-0 para todos os tempos de imersão estudados e para as amostras de TP-40, TP-60 e TP-80 em 96 horas de imersão. Nestes casos, foram observadas duas constantes de tempo. Uma constante de alta para média frequência ( $R_{MF}$  e  $CPE_{MF}$ ) indica um fenômeno associado ao efeito barreira de filme híbrido. A constante de tempo de baixa frequência ( $R_{BF}$  e  $CPE_{BF}$ ) pode estar associada pode estar relacionado à corrosão produzida por permeação de eletrólito através das fissuras na superfície do filme.



**Figura 51.** Circuitos equivalentes para a) TP-20 ao longo de todo o experimento e TP-40, TP-60 e TP-80 até 72 h de imersão, e b) para TP-0 ao longo de todo o experimento e TP-40, TP-60 e TP-80 em 96 h de imersão.

**Tabela 18.** Circuitos equivalentes para a amostra TP-0. O percentual de erro está entre parêntesis.

Tempo	$R_{ele}$ ( $\Omega.cm^2$ )	$R_{MF}$ ( $k\Omega.cm^2$ )	$CPE_{MF-Q}$ ( $\mu F.cm^2$ )	$CPE_{MF-n}$	$R_{LF}$ ( $k\Omega.cm^2$ )	$CPE_{LF-Q}$ ( $\mu F.cm^2$ )	$CPE_{LF-n}$
1h	229 (2,2)	1114 (4,4)	6,28 (1,7)	0,74 (0,9)	6,69 (4,9)	1,62 (8,5)	0,72 (1,3)
24h	238 (1,35)	312 (1,87)	10 (0,9)	0,75 (0,75)	5,44 (3,3)	3,03 (5,5)	0,69 (0,97)
48h	220 (1,4)	115 (1,4)	11,3 (1,81)	0,73 (4,7)	2,58 (7,3)	9,31 (8,5)	0,62 (1,98)
72h	226 (4,8)	58,0 (5,1)	11,08 (1,4)	0,74 (0,9)	0,99 (7,7)	28,5 (7,1)	0,54 (7,9)
96h	218 (2,3)	44,8 (2,1)	16,02 (1,7)	0,69 (1,1)	0,51 (4,1)	36,8 (3,7)	0,69 (2,8)

**CAPÍTULO II: REVESTIMENTOS ORGÂNICOS UV APLICADOS SOBRE FILMES HÍBRIDOS SILOXANO MODIFICADOS COM O FLEXIBILIZANTE PEG**

**Tabela 19.** Circuitos equivalentes para a amostra TP-20. O percentual de erro está entre parêntesis.

Tempo	$R_{ele}$ ( $\Omega.cm^2$ )	$R_{MF}$ ( $k\Omega.cm^2$ )	$CPE_{MF-Q}$ ( $F.cm^2$ )	$CPE_{MF-n}$
1h	265 (2,1)	538 (2,9)	5,79 (3,0)	0,80 (2,3)
24h	238 (3,4)	540 (3,1)	6,07 (3,6)	0,83 (2,7)
48h	206 (2,7)	410 (2,2)	6,39 (2,5)	0,84 (2,9)
72h	194 (2,8)	225 (2,6)	6,98 (2,7)	0,83 (3,3)
96h	235 (3,1)	125 (4,0)	8,86 (2,9)	0,81 (3,4)

**Tabela 20.** Circuitos equivalentes para a amostra TP-40. O percentual de erro está entre parêntesis.

Tempo	$R_{ele}$ ( $\Omega.cm^2$ )	$R_{MF}$ ( $k\Omega.cm^2$ )	$CPE_{MF-Q}$ ( $F.cm^2$ )	$CPE_{MF-n}$	$R_{LF}$ ( $K\Omega.cm^2$ )	$CPE_{LF-Q}$ ( $F.cm^2$ )	$CPE_{LF-n}$
1h	291 (2,7)	578 (2,5)	1,19E-7 (3,0)	0,81 (3,4)	-	-	-
24h	237 (2,4)	82,5 (4,2)	1,78E-7 (3,3)	0,78 (3,7)	-	-	-
48h	216 (4,2)	28 (5,1)	2,28E-7 (4,7)	0,75 (4,5)	-	-	-
72h	222 (4,7)	11,5 (3,8)	3,82E-7 (4,5)	0,69 (4,1)	-	-	-
96h	218 (4,9)	3,73 (4,1)	85,6E-7 (5,2)	0,68 (4,4)	7,83 (4,9)	1,02E-3 (5,8)	0,59 (4,2)

**Tabela 21.** Circuitos equivalentes para a amostra TP-60. O percentual de erro está entre parêntesis.

Tempo	$R_{ele}$ ( $\Omega.cm^2$ )	$R_{MF}$ ( $k\Omega.cm^2$ )	$CPE_{MF-Q}$ ( $F.cm^2$ )	$CPE_{MF-n}$	$R_{LF}$ ( $K\Omega.cm^2$ )	$CPE_{LF-Q}$ ( $F.cm^2$ )	$CPE_{LF-n}$
1h	277 (2,6)	344 (2,2)	7,77E-6 (2,7)	0,84 (3,1)	-	-	-
24h	281 (2,2)	63,5 (2,1)	1,35E-5 (3,0)	0,78 (3,5)	-	-	-
48h	274 (2,4)	15,4 (3,4)	1,99E-5 (3,9)	0,76 (3,8)	-	-	-
72h	259 (3,1)	9,47 (4,2)	4,11E-5 (4,3)	0,67 (4,9)	-	-	-
96h	263 (3,8)	7,16 (5,1)	5,32E-4 (4,7)	0,51 (4,2)	0,9 (4,4)	4,15E-5 (4,8)	0,78 (4,1)

**CAPÍTULO II: REVESTIMENTOS ORGÂNICOS UV APLICADOS SOBRE FILMES HÍBRIDOS SILOXANO MODIFICADOS COM O FLEXIBILIZANTE PEG**

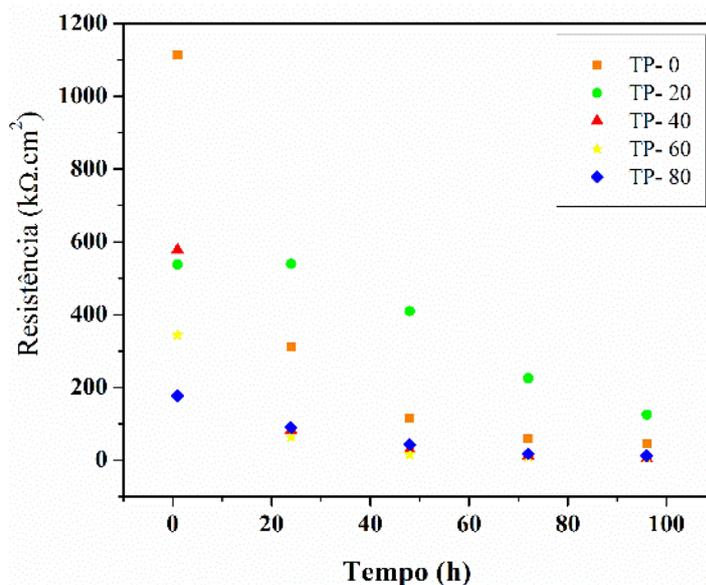
**Tabela 22.** Circuitos equivalentes para a amostra TP-80. O percentual de erro está entre parêntesis.

Tempo	$R_{ele}$ ( $\Omega.cm^2$ )	$R_{MF}$ ( $k\Omega.cm^2$ )	$CPE_{MF-Q}$ ( $F.cm^2$ )	$CPE_{MF-n}$	$R_{LF}$ ( $K\Omega.cm^2$ )	$CPE_{LF-Q}$ ( $F.cm^2$ )	$CPE_{LF-n}$
1h	225 (3,7)	177 (4,1)	0,85E-5 (3,6)	0,81 (3,2)			
24h	218 (3,0)	90,1 (2,6)	1,26E-5 (3,3)	0,78 (3,8)			
48h	199 (4,2)	42,5 (2,7)	1,60E-5 (4,1)	0,76 (2,9)			
72h	201 (2,4)	17,2 (3,8)	2,03E-5 (4,7)	0,75 (3,3)			
96h	270 (4,2)	12,4 (1,6)	4,90E-5 (2,28)	0,78 (5,3)			

A Figura 52 mostra a evolução das propriedades do revestimento, isto é, a resistência como uma função do tempo de imersão. Geralmente, os valores de resistência mostraram uma diminuição durante as primeiras horas de imersão; isso ocorreu de forma mais significativa no filme híbrido TP0 e TP-40. Assim, este pode ser o desenvolvimento de percursos condutores no interior do filme híbrido, de acordo com o que foi analisado por alguns autores [129].

A evolução da resistência de revestimento é uma característica importante das propriedades de barreira de uma camada protetora. Pode-se observar que a amostra TP-20 apresentou os maiores valores de resistência entre 24 e 96 horas de imersão em relação a outras amostras (TP-0, TP-40, TP-60 e TP-80); o qual pode ser associado ao fato de que o pequeno aumento na ramificação radical óxido de etileno ( $20 g.L^{-1}$ ) é suficiente para diminuir a taxa de reação de condensação dos triorganosilanóis. A condensação dos alcóxidos tetrafuncionais também foi retardada na presença deste monômero (PEG), devido a impedimento estérico no estado de transição.

Subsequentemente, a resistência do revestimento TP20 diminui lentamente ao longo de um tempo de imersão de 96 horas, o que significa que esse revestimento apresenta estabilidade no efeito barreira [130]. Em contraste, o revestimento TP0 rapidamente perdeu as suas propriedades de barreira, em 24 horas de imersão. Este decréscimo rápido está relacionado com a formação de novos defeitos nos revestimentos [131].



**Figura 52.** Evolução da resistência dos filmes híbridos estudados em função do tempo de imersão em solução de NaCl 0,05 M.

A Tabela 11 apresenta os circuitos equivalentes para a folha de flandres sem revestimento. Em 1 h e 24 h de imersão, a folha de flandres não revestida teve apenas uma constante de tempo, atribuída aos óxidos de estanho. A partir de 48 h de imersão, a folha de flandres apresentou duas constantes de tempo sobrepostas. Uma constante de tempo atribuída aos óxidos e uma constante de tempo atribuída aos produtos de corrosão. No final da experiência, os produtos de corrosão vermelhos foram observados na superfície do eletrodo, indicando que a segunda constante de tempo corresponde à formação de óxidos de ferro.

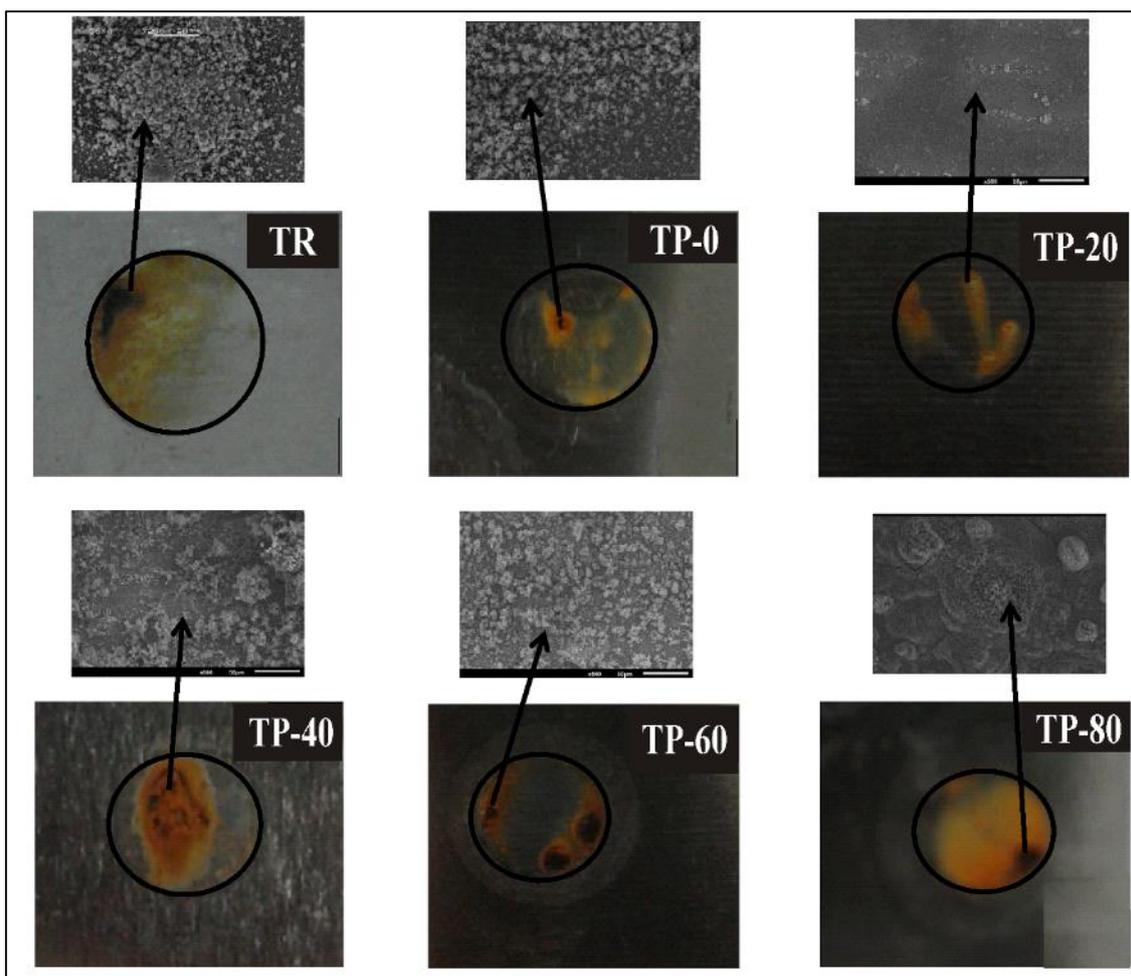
**CAPÍTULO II: REVESTIMENTOS ORGÂNICOS UV APLICADOS SOBRE FILMES HÍBRIDOS SILOXANO MODIFICADOS COM O FLEXIBILIZANTE PEG**

**Tabela 23.** Circuitos equivalentes para a folha de flandres sem revestimento.

Folha de Flandres	1h	24h	48h	72h	96h
Simulação do circuito					
Re ( $\Omega \cdot \text{cm}^2$ )	168,4 (0,9)	1586 (0,7)	159,4 (0,3)	158,7(0,4)	157,9 (0,6)
CPE <sub>HF</sub> ( $\text{Fcm}^{-2}$ )					
n					
R <sub>HF</sub> ( $\Omega \cdot \text{cm}^2$ )					
CPE <sub>MF</sub> ( $\text{Fcm}^{-2}$ )	$1,50 \times 10^{-5}$ (0,9)	$1,86 \times 10^{-6}$ (1,3)	$2,17 \times 10^{-5}$ (1,3)	$2,69 \times 10^{-5}$ (4,4)	$2,86 \times 10^{-5}$ (7,2)
n	0,84 (0,3)	0,83 (0,3)	0,81 (0,3)	0,78 (0,8)	0,78 (1,6)
R <sub>MF</sub> ( $\Omega \cdot \text{cm}^2$ )	$2,14 \times 10^5$ (1,9)	$2,85 \times 10^5$ (1,5)	$1,25 \times 10^4$ (6,8)	$1,22 \times 10^3$ (7,3)	$3,91 \times 10^2$ (6,7)
CPE <sub>LF</sub> ( $\text{Fcm}^{-2}$ )			$2,38 \times 10^{-4}$ (6,9)	$1,66 \times 10^{-4}$ (1,8)	$3,02 \times 10^{-4}$ (0,6)
n			0,38 (5,2)	0,43 (1,8)	0,49 (0,9)
R <sub>LF</sub> ( $\Omega \cdot \text{cm}^2$ )			$1,04 \times 10^4$ (4,7)	$1,16 \times 10^4$ (2,5)	$7,28 \times 10^3$ (1,6)

A Figura 53 apresenta as imagens de todos os filmes híbridos estudados após 96 horas de imersão. As amostras TP-40, TP-60 e TP-80 apresentaram mais produto de corrosão em relação as demais amostras, confirmando os resultados obtidos nos testes eletroquímicos.

A amostra TP-20 apresentou menos produtos de corrosão, devido ao bom desempenho do filme nos testes de EIE. A amostra TP-0 também teve um bom desempenho eletroquímico, devido à sua estrutura compacta, conforme analisado nas análises de RMN e devido à sua hidrofobicidade [132], tal como sugerido pelos espectros de FTIR e de molhabilidade. Para ambas as amostras, a permeação do eletrólito foi impedida pela presença de filme sobre o substrato.



**Figura 53.** Imagens obtidas após 96 horas de análise de impedância eletroquímica nas amostras estudadas.

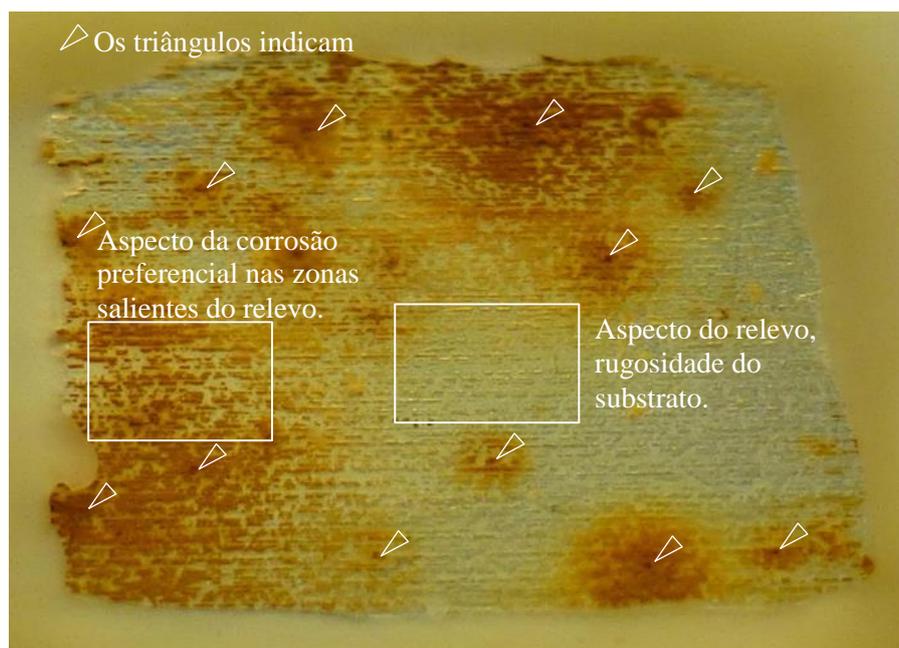
### 3.2.6. Ensaio de imersão

A Figura 54 apresenta as amostras, em triplicata da folha de flandres após 48 horas de imersão em NaCl 0,05 M (pH 5,2). Analisando a Figura 54, se observam pontos preferenciais onde se inicia a corrosão e produtos de corrosão em seu redor. O eletrólito mesmo sendo diluído ocasionou um ataque bastante expressivo a folha de flandres. No entanto, conforme avaliado na Figura 14, a camada de estanho é de aproximadamente 1  $\mu\text{m}$ , e se esta fosse uniforme e sem defeitos deveria proteger o ferro por mais tempo, mas o que se observa é a corrosão vermelha do ferro, por possivelmente a camada de estanho apresentar descontinuidades e defeitos.



**Figura 54.** Amostras em triplicata da folha de flandres em NaCl 0,05M após 48 horas de imersão.

Analisando a imagem, observa-se o relevo, ou seja, a rugosidade da folha de flandres e a corrosão no relevo/rugosidade da amostra. Portanto, o que na Figura 54 parecia ser depósitos de corrosão é na verdade regiões individualizadas que irão corroer, relacionadas a rugosidade da amostra. As regiões mais rugosas irão corroer preferencialmente devido ao fato de diminuir a camada de estanho nessas regiões e deixando o substrato mais exposto.



**Figura 55.** Aumento da imagem da folha de flandres imersa em NaCl 0,05 M após 48 horas.

Para analisar o mecanismo de corrosão da folha de flandres revestida com filme híbrido selecionou-se uma amostra sem PEG (TP-0), pois a mesma forma de ataque é observada nas amostras com revestimento sol-gel, ou seja com as diferentes concentrações de PEG. A única diferença é que o processo é mais lento. E esta diferença já foi estudada nos ensaios eletroquímicos.

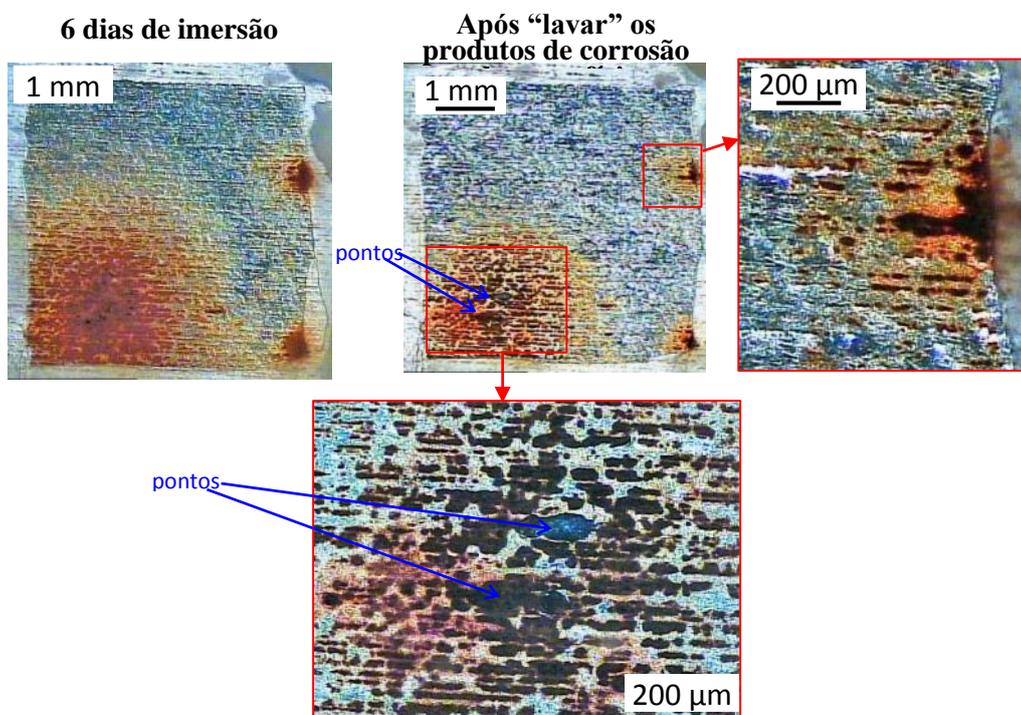
A

Figura 56 mostra as imagens após 6 dias de imersão em NaCl 0,05M da amostra TP-0. Como pode-se observar na amostra, há a formação de produtos de corrosão, mas de forma isolada, ou seja, o produto de corrosão foi gerado em pontos e/ou regiões individualizadas que irão corroer, relacionadas a rugosidade da amostra.

As regiões mais rugosas irão corroer preferencialmente, estes defeitos foram observados na folha de flandres sem revestimento (Figura 54 e Figura 55), e esta forma de corrosão também surge com a aplicação dos filmes híbridos, tendo em vista que a coloração avermelhada que surge é devido a corrosão do ferro e que na folha de flandres.

Conforme visto anteriormente, há muitos defeitos e irregularidades na camada de estanho, como pode ser observado no aumento das imagens e após a lavagem dos produtos de corrosão, ilustrado na

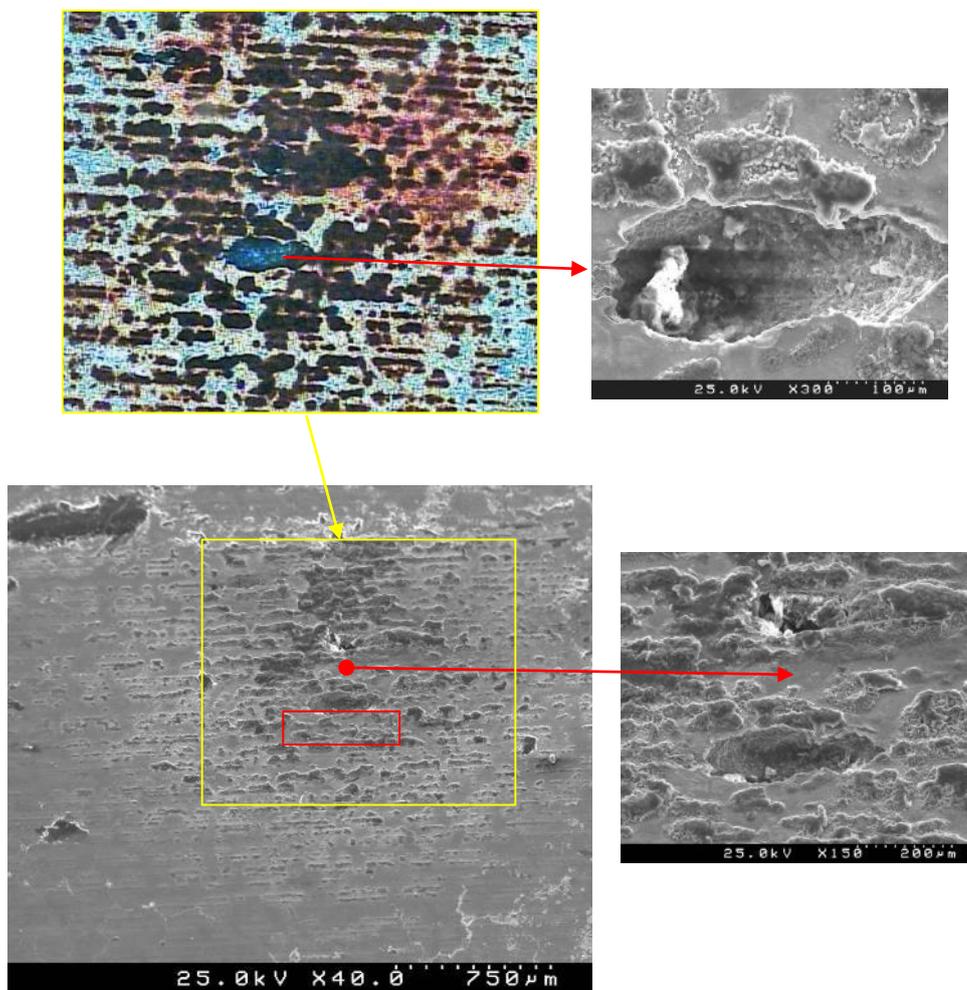
Figura 56. Além disso, conforme visto no ensaio de perfilometria (Tabela 14), os valores de rugosidade da folha de flandres e dos filmes híbridos foram similares, ou seja, o filme híbrido não cobriu as irregularidades da folha de flandres, mas sim se moldou conforme a tendência de rugosidade do substrato.



**Figura 56.** Imagens obtidas da amostra TP-0 após 6 dias de imersão em NaCl 0,05M.

Na Figura 57, foi realizado uma análise por MEV da amostra TP-0, após 6 dias de imersão em NaCl 0,05M (

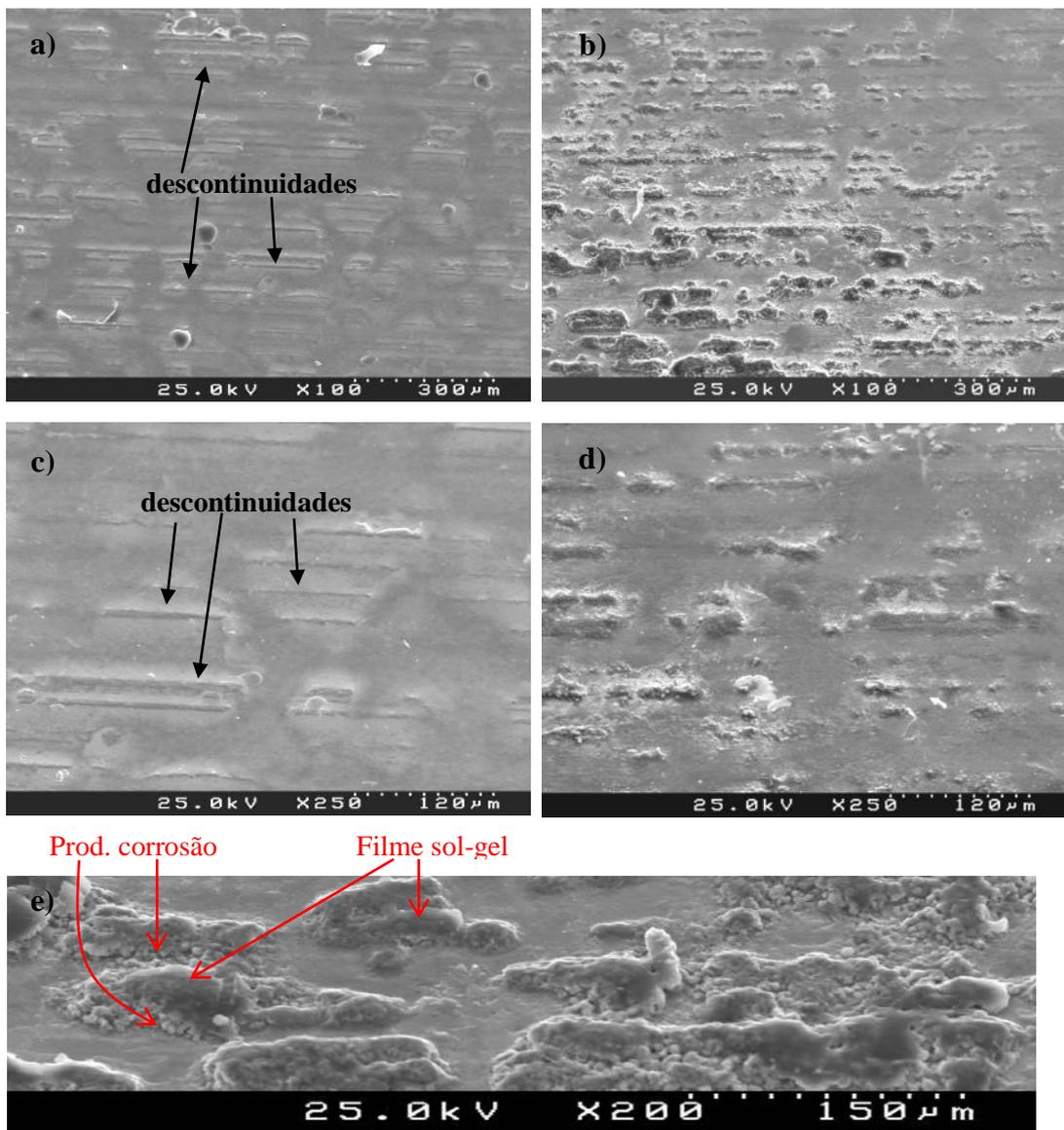
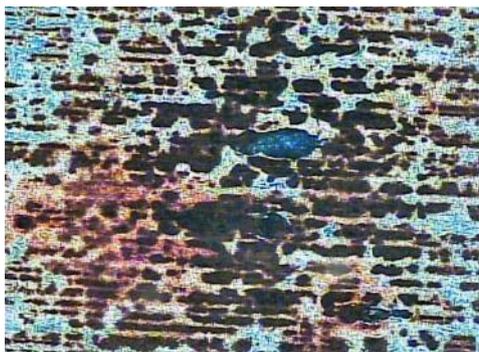
Figura 56). Como pode ser observado os produtos de corrosão surgem preferencialmente nos irregularidades do filme híbrido, que se “moldou”as irregularidades e ou rugosidades da folha de flandres. E aqueles pontos preferenciais onde se inicia a corrosão são defeitos do filme e da camada de estanho atingindo o ferro, por isso observou-se o produto de corrosao já na coloração avermelhada.



**Figura 57.** Imagem por MEV da amostra TP-0, após 6 dias de imersão em NaCl 0,05M.

Na Figura 58 é mostrado as micrografias obtidas por MEV antes e depois do ensaio de imersão em NaCl 0,05M por 6 dias da amostra TP-0. Conforme mencionado anteriormente, os valores de rugosidade da folha de flandres e dos filmes híbridos são similares, como podemos observar as descontinuidades mostrada no filme híbrido antes do ensaio de imersão (Figura 40-a e Figura 40-c). Entretanto, após 6 dias no ensaio de imersão essas irregularidades ficam mais evidentes (Figura 58-b e Figura 58-d) , indicando que a corrosão ocorre pelas irregularidades, onde há uma degradação do filme híbrido formando aglomerados e embaixo desses aglomerados há produtos de corrosão oriundos dos defeitos no substrato, como pode ser observado na micrografia obtida por MEV (Figura 58-e).

**CAPÍTULO II: REVESTIMENTOS ORGÂNICOS UV APLICADOS SOBRE FILMES HÍBRIDOS SILOXANO MODIFICADOS COM O FLEXIBILIZANTE PEG**

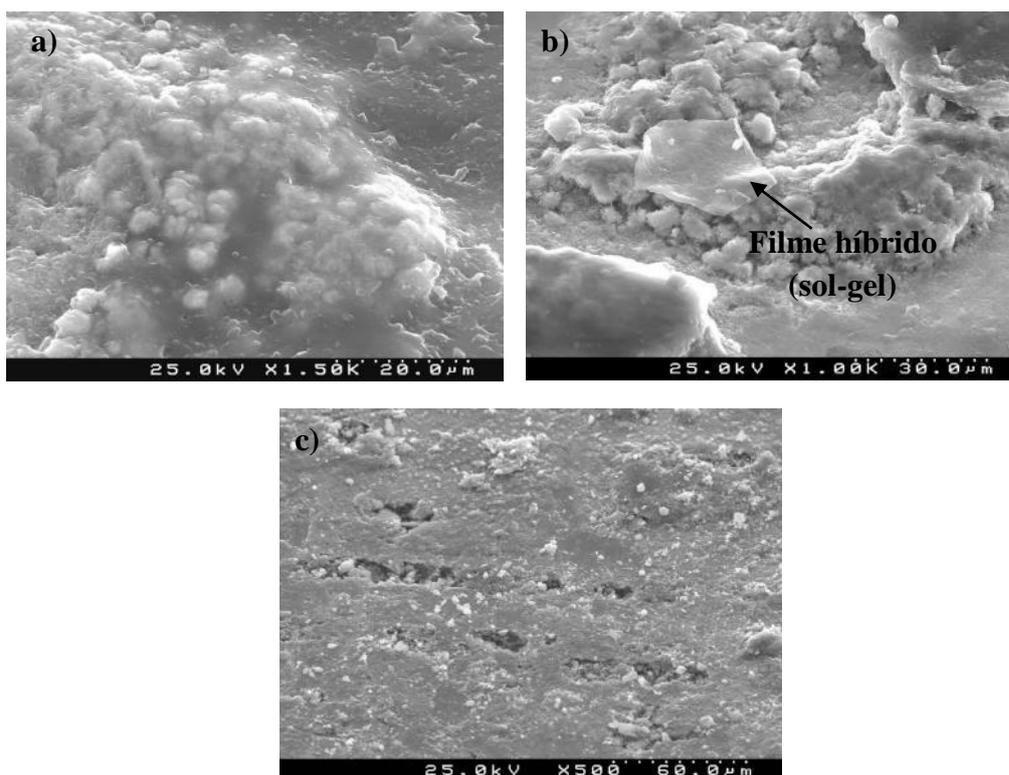


**Figura 58.** Micrografias obtidas por MEV antes (a e c) e depois do ensaio de imersão (b e d) em NaCl 0,05M por 6 dias da amostra TP-0, e uma micrografia com maior amplitude dos produtos de corrosão (e).

## CAPÍTULO II: REVESTIMENTOS ORGÂNICOS UV APLICADOS SOBRE FILMES HÍBRIDOS SILOXANO MODIFICADOS COM O FLEXIBILIZANTE PEG

Na Figura 59 é mostrado as micrografias obtidas por MEV depois do ensaio de imersão (a e b) em NaCl 0,05M por 6 dias da amostra TP-0. E a micrografia após a raspagem dos “produtos de corrosão” (c). Como pode-se observar na Figura 59-a os produtos de corrosão acumulam-se debaixo do filme híbrido, ou seja, a corrosão inicia devido a falha ou descontinuidades no revestimentos e começa a corrosão e depois ela se espalha e se acumula embaixo do filme híbrido até chegar um momento em que a quantidade de produtos de corrosão é grande o suficiente para quebrar o revestimento de sol-gel. Os produtos começam a aparecer por cima do revestimento, como pode ser observado na Figura 59-b em que há um pedaço de sol-gel quebrado por cima dos produtos de corrosão.

A Figura 59-c, mostra a micrografia obtida por MEV após remover (raspar) os produtos de corrosão e o filme de sol-gel da superfície da folha de flandres, ficando apenas o substrato metálico. Nota-se que há defeitos na camada de estanho deixando exposta a base ferrosa onde a corrosão ocorreu.

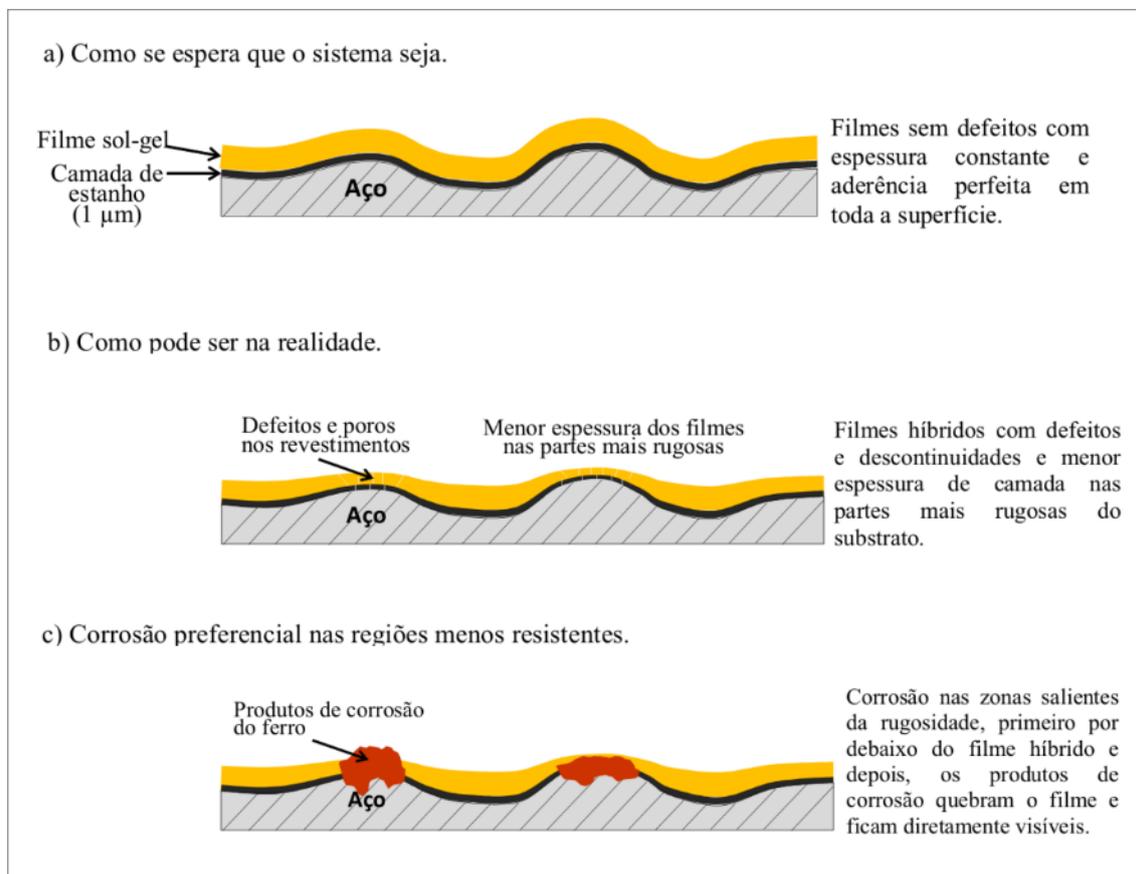


**Figura 59.** Micrografias obtidas por MEV depois do ensaio de imersão (a e b) em NaCl 0,05M por 6 dias da amostra TP-0. E a micrografia após a raspagem dos “produtos de corrosão” (c).

## CAPÍTULO II: REVESTIMENTOS ORGÂNICOS UV APLICADOS SOBRE FILMES HÍBRIDOS SILOXANO MODIFICADOS COM O FLEXIBILIZANTE PEG

### 3.2.7. Esquema hipotético do processo de corrosão

Neste esquema omitiu-se a corrosão pontual, ou seja, áreas preferenciais. Neste caso, vai ser destacado a outra forma de corrosão, que também foi observada.



### 3.2.8. Ensaio de SVET

A corrosão antes de ser analisada por SVET, foi também avaliada por uma análise visual de 10 amostras de cada sistema imersos em 0,05 M de NaCl durante 5 dias (Figura 60). O substrato sem revestimento (TP-R) mostrou sinais de ataque do eletrólito já nas primeiras horas de imersão. Produtos de corrosão de ferro apareceram em vários pontos, mais provavelmente coincidente com poros e defeitos do revestimento de estanho, conforme visto e relatado no ensaio de imersão. Com o tempo de imersão esses pontos cresceram em tamanho e profundidade, surgindo novas regiões corroídas. A área atacada e a acumulação de produtos de corrosão aumentaram com o tempo de imersão.

A corrosão da folha de flandres revestida com os filmes híbridos seguiram a mesma tendência de corrosão que a folha de flandres sem revestimento, mas numa taxa e

## **CAPÍTULO II: REVESTIMENTOS ORGÂNICOS UV APLICADOS SOBRE FILMES HÍBRIDOS SILOXANO MODIFICADOS COM O FLEXIBILIZANTE PEG**

ou velocidade de corrosão mais lenta. Durante o primeiro dia de imersão, 80% das amostras TP20 não mostraram sinais de corrosão, contra 20% de TP0 e TP40 e 0% de TP60 e TP80. No segundo dia, todas as amostras exibiram sinais de corrosão. Após 5 dias de imersão (Figura 60), a amostra TP-20 havia apresentado claramente o melhor desempenho comparado as outros filmes híbridos estudados.

No caso da amostra TP-20, a corrosão foi observada em alguns pontos localizados, enquanto que todas as outras amostras mostraram sinais significativos de corrosão com produtos de corrosão de ferro abundante que cobriram 30-50% da área da amostra analisada. Os revestimentos apenas retardam a corrosão sendo os melhores revestimentos (TP-20) significam tempos mais longos antes da degradação dos filmes e início da corrosão do substrato.

Uma análise mais aprofundada com lente de aumento permitiu detectar as manchas mais corroídas do que quando observados a olho nu. A origem da corrosão localizada foi analisada pelo SVET. Esta técnica utiliza um eletrodo de vibração para medir as diferenças potenciais locais em solução relacionados com as correntes que fluem entre os ânodos e os cátodos da superfície. Além disso, é possível mapear a atividade de corrosão em termos de distribuição de regiões anódica e catódica e sua evolução no tempo e no espaço.

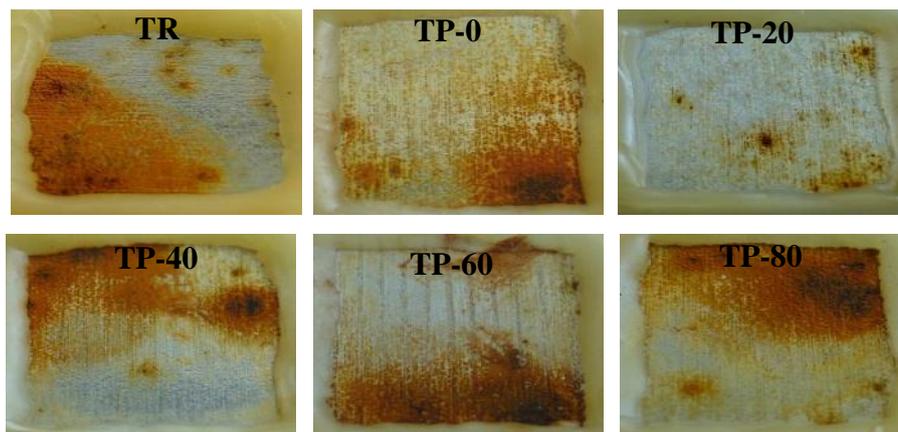
A Figura 61 mostra as imagens da superfície e mapas de SVET da folha de flandres sem revestimento (TR). A cor verde corresponde a corrente zero, a cor azul com correntes negativas (catódica) e coloração vermelha para as correntes positivas (anódica).

Analisando a Figura 61, o filme híbrido TP60 foi o que apresentou o pior desempenho nos ensaios eletroquímicos e o filme híbrido (TP20) o que apresentou o melhor desempenho nos ensaios eletroquímicos. A corrosão de folha de flandres foi detectada desde o início da imersão, com manchas anódicas localizadas e a área restante sendo catódica. Em 24 h de imersão foram observadas 8 pites em uma área de 16 mm<sup>2</sup>.

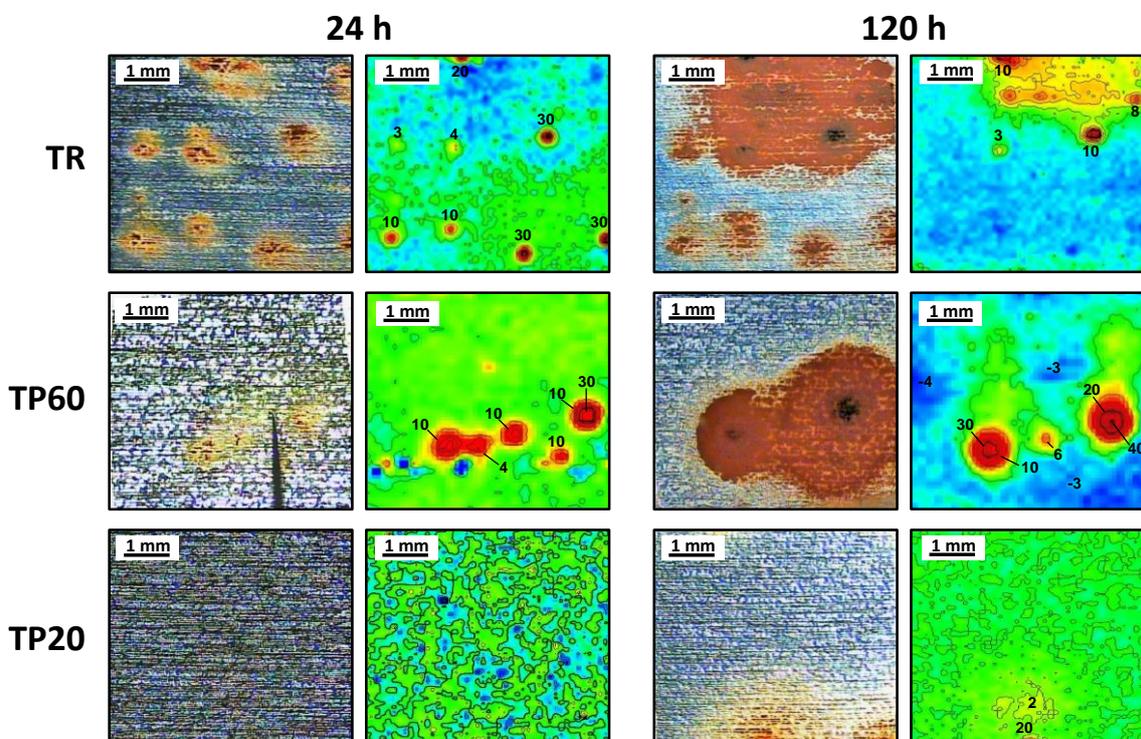
Após de 120 horas, alguns pites originais haviam desaparecido e a corrosão migrou para outras regiões da amostra. A atividade anódica foi localizado em uma região de forma significativa com a acumulação abundante de produtos de corrosão. O resto da superfície apresentou atividade catódica com correntes em torno -2  $\mu\text{A cm}^{-2}$ . Curiosamente, um ligeiro aumento da atividade catódica foi medida acima dos pites inativos. Isto pode ser devido à deposição de produtos de corrosão provenientes do ferro, que pode aumentar a atividade catódica através de uma maior área de superfície local ou uma melhoria da reação catalítica de redução do oxigênio.

## CAPÍTULO II: REVESTIMENTOS ORGÂNICOS UV APLICADOS SOBRE FILMES HÍBRIDOS SILOXANO MODIFICADOS COM O FLEXIBILIZANTE PEG

Os mapas de SVET para TP-60 mostram uma tendência semelhante à do substrato, ou seja, da folha de flandres sem revestimento. Após 120 horas de imersão, a atividade do filme híbrido TP-60 foi ainda mais localizada, com pites mais intensos. A melhor performance foi obtida com o filme híbrido contendo 20 g L<sup>-1</sup> de PEG. A corrosão foi detetada apenas no segundo dia de imersão com um pequeno pite. Depois de 120 horas de imersão, esta amostra exibiu apenas dois pequenos pontos de corrosão, mas, apenas um ativo.



**Figura 60.** Filmes híbridos após 120 horas de imersão em NaCl 0,05M. As amostras foram analisadas numa área de 1 cm<sup>2</sup> e isoladas com cera de abelha.



**Figura 61.** Imagens e mapas de SVET para o TR (folha de flandres sem revestimento), TP-60 e TP-20 adquirido após 24 h e 120 h de imersão em 0,05 M NaCl.

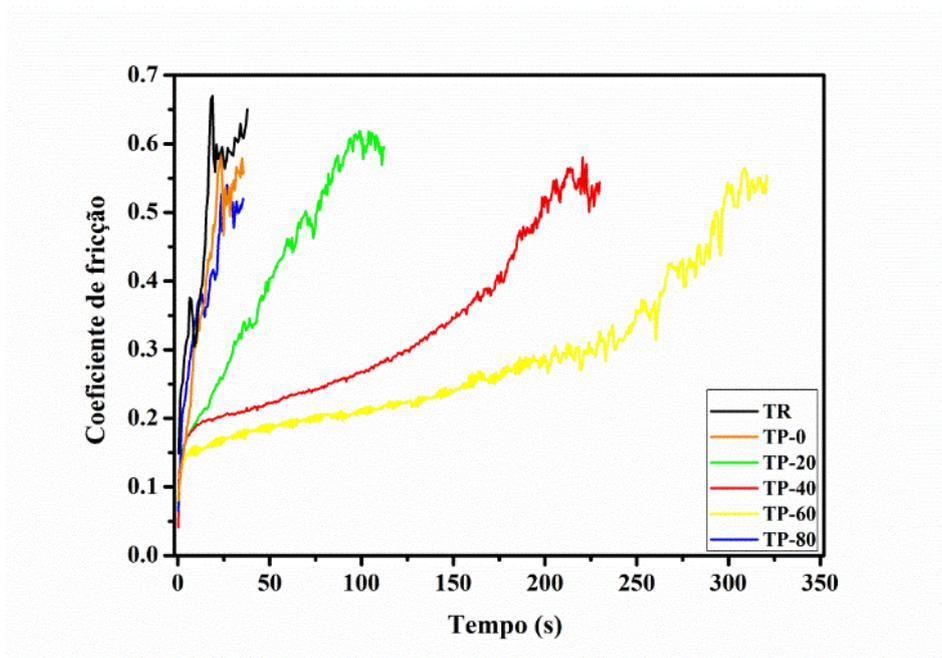
### 3.2.9. Caracterização mecânica

A Figura 62 apresenta o coeficiente de fricção (COF) em função do tempo. Para as amostras revestidas os valores iniciais de COF são baixos; observa-se um aumento abrupto nos valores de COF relacionado à ruptura do filme, correspondente ao início do desgaste sobre o substrato metálico. A concentração de PEG nas amostras TP-20, TP-40 e TP-60 promoveu uma maior durabilidade dos filmes. Deve-se aos maiores números de ligações orgânicas do filme híbrido para filmes mais flexíveis, devido à presença de mais espécies  $T^i$  encontrados na análise de  $^{29}\text{Si}$  RMN. O melhor desempenho quanto a resistência ao desgaste.

Embora a amostra TP-80 tenha a maior espessura da camada, devido à maior concentração de plastificante, este filme híbrido rompeu rapidamente. A análise de RMN mostra que a sua estrutura não contém quantidades significativas de espécies de silício na estrutura da cadeia  $T^i$ , e sim é formado por cadeias de PEG densas e reticuladas. Essas cadeias reticuladas de PEG tornam a estrutura mais cristalina, ou seja, a estrutura fica mais frágil, apresentando uma pobre deformação plástica. Estes resultados demonstram que uma alta concentração de PEG atua como uma impureza na película e prejudica o seu desempenho em relação ao teste de desgaste.

Apesar da amostra TP-20 ter apresentado os melhores resultados eletroquímicos, esta amostra não apresentou o melhor resultado no teste de desgaste, isso ocorre pois a espessura da camada menor do que as amostras TP-40 e TP-60. É possível afirmar que existe uma relação direta entre a espessura da camada e a resistência ao desgaste, a qual é induzida pela introdução de PEG na formulação até uma concentração máxima de  $60 \text{ g.L}^{-1}$ .

Pode-se observar que a amostra TP-0 apresenta valores mais baixos de COF (Figura 62) em comparação com a amostra TR. Isso está associado conforme analisado por RMN, a presença muito elevada  $Q^i$  o que torna a estrutura mais compacta, rígida e frágil, na medida em que rompeu mais depressa como a amostra TP-80 mas atingindo valores ainda mais elevados de COF.



**Figura 62.** Ensaio de desgaste (coeficiente de atrito) das amostras estudadas.

### 3.2.10. Considerações parciais

Os resultados mostraram que o filme híbrido TP-20 teve o melhor desempenho nos testes eletroquímicos. Este comportamento está associado ao pequeno aumento do ramo de PEG, que foi o suficiente para diminuir a taxa de condensação. Assim, o PEG promoveu a formação de uma película mais flexível.

Observou-se, por RMN, que concentrações mais elevadas de PEG produziram um filme reticulado denso com aumento da fração cristalina. O aumento da espessura da camada foi proporcional ao aumento da concentração de PEG. Para amostras TP-40 e TP-60 o aumento da espessura da camada representou um aumento na resistência ao desgaste, enquanto que, a amostra TP-80 rompeu rapidamente, apesar de ter a camada mais espessa.

Foi observado por análise de RMN o aumento da espécie  $T^1$  e além disso, a condensação dos alcóxidos tetrafuncional foi retardada devido ao impedimento estérico produzido pelo plastificante. Este promoveu a formação de uma película compacta, reforçada por espécies  $Q^2$  e  $Q^3$ , com uma alta flexibilidade dado pelas estruturas  $T^1$  e  $T^2$ .

Em relação ao TP-0 é possível afirmar que este promoveu um bom efeito barreira observado também nos ensaios eletroquímicos, promovida pela presença de mais estruturas  $Q^i$ , conforme observado no espectro de  $^{29}\text{Si}$  RMN.

## CAPÍTULO II: REVESTIMENTOS ORGÂNICOS UV APLICADOS SOBRE FILMES HÍBRIDOS SILOXANO MODIFICADOS COM O FLEXIBILIZANTE PEG

A temperatura de cura a 60 °C foi apropriada, uma vez que não promoveu fissuras nos filmes híbridos, mesmo na ausência de plastificante, razão pela qual os sistemas de TP-0 e TP-20 não sofreram permeação do eletrólito através da película.

Pelos resultados obtidos por SVET para TP-60 mostram uma tendência semelhante à do substrato e depois de 120 h da atividade foi ainda mais localizada. A melhor performance foi obtida com o filme híbrido contendo 20 g L<sup>-1</sup> de PEG. A corrosão foi detectada apenas no segundo dia de imersão com um pequeno pite. Depois de 120 horas, esta amostra apenas apresentou dois pequenos pontos de corrosão, sendo apenas um ativo.

A partir dos resultados apresentados, conclui-se que o filme híbrido com o melhor desempenho foi TP-20 (20 g.L<sup>-1</sup> PEG). Os resultados mostraram que a menor quantidade de PEG no filme híbrido promove melhorias nas propriedades de barreira do filme.

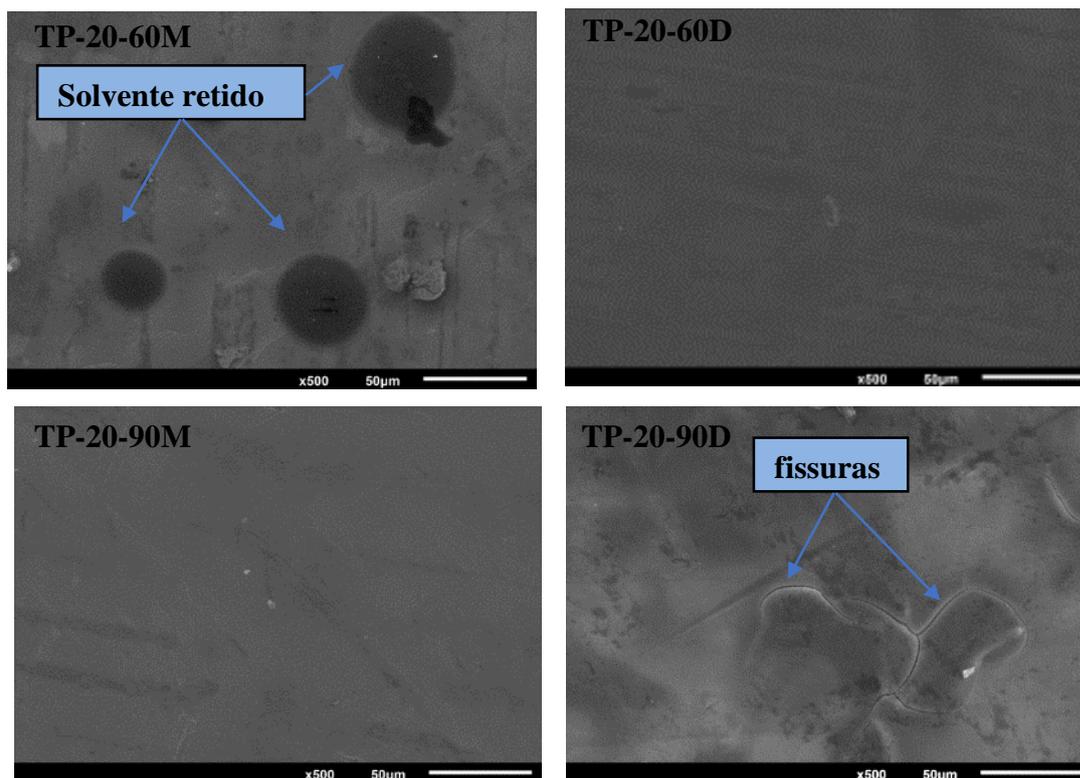
A partir destes resultados, utilizou-se a formulação da amostra TP-20 para ser avaliada com diferentes temperaturas de cura: 60 °C e 90 °C e com a aplicação de mono e bicamada.

### ❖ Influência da temperatura de cura e da aplicação de mono e bicamada

#### 3.2.11. Caracterização morfológica

Na Figura 63 são apresentadas as micrografias obtidas por MEV para os filmes híbridos estudados antes dos ensaios eletroquímicos. Pode-se observar que nas amostras TP-20-60D e TP-20-90M houve a formação de um filme homogêneo e sem fissuras, indicando boa aderência entre o filme e o substrato e também entre as multicamadas aplicadas no caso do sistema TP-20-60D e que a cura de 90 °C foi adequada para o sistema monocamada.

Observou-se que o filme híbrido TP-20-60M, com aplicação de monocamada e curadas a 60 °C, não apresentou fissuras. Isto está associado a temperatura de cura mais baixa, que não promove a formação de fissuras; contudo, observou-se algumas manchas escuras no filme, formadas pelo solvente não evaporado, que ficou retido durante o processo de cura. O PEG possui peso molecular e viscosidade elevados, o que limita a evaporação de compostos orgânicos voláteis durante a cura após a aplicação dos filmes [14].



**Figura 63.** Micrografia obtida por MEV para os filmes híbridos.

A espessura de camada dos filmes híbridos foi determinada por MEV de cortes transversais (Figura 64). Observa-se que as amostras com aplicação da bicamada, ou seja, os sistemas TP-20-60D e TP-20-90D apresentaram maiores valores de espessuras de camada que os filmes monocamadas o que era esperado. Esse resultado está associado ao fato que a primeira camada permitiu uma melhor ancoragem da segunda camada devido a presença do flexibilizante PEG na formulação do sol, pois a fase orgânica permite uma melhor ancoragem do revestimento posterior a ser aplicado [96].

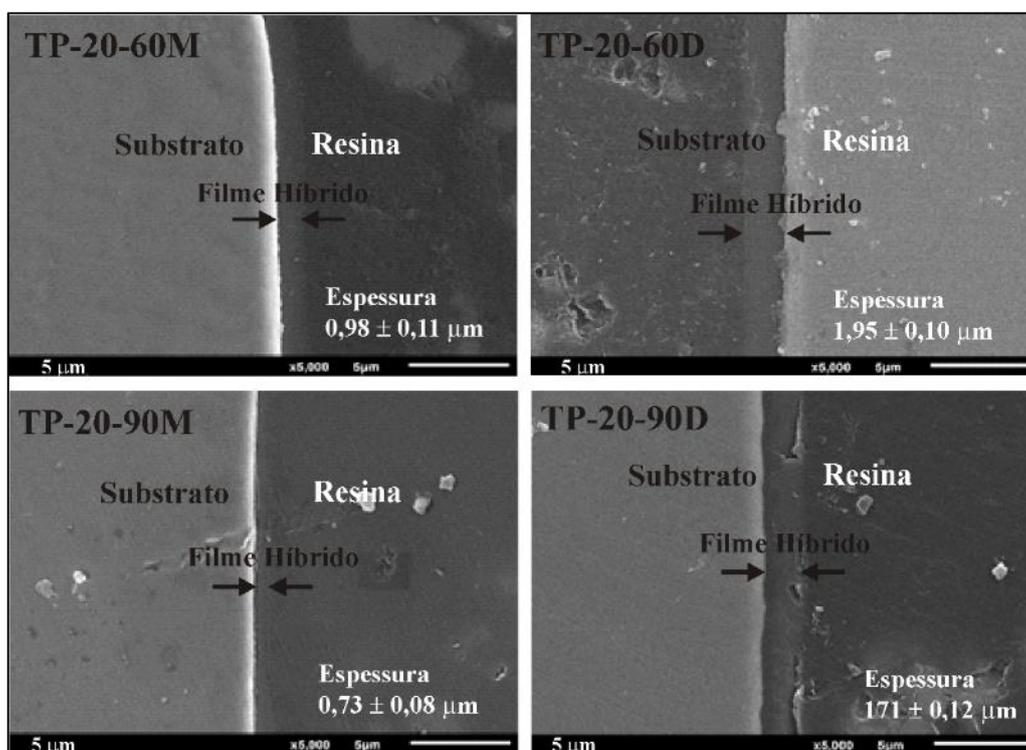
Pelos resultados obtidos observa-se que os sistemas curados na temperatura de 60 °C apresentaram maiores valores de espessura de camada que os sistemas curados 90 °C quando comparamos o mesmo número de aplicações. Este resultado está de acordo conforme observado por alguns autores [90,92] que o aumento do processo de cura contribui para a boa formação e desempenho da camada do filme de silano, além de diminuir a espessura do filme.

No entanto, observa-se que a amostra TP-20-60D (Figura 64-b) apresentou um filme mais denso e espesso, com perfeita adesão das duas camadas do que o sistema TP-20-90D (Figura 64-d) isso está associado ao fato de que o excesso de calor no processo

## CAPÍTULO II: REVESTIMENTOS ORGÂNICOS UV APLICADOS SOBRE FILMES HÍBRIDOS SILOXANO MODIFICADOS COM O FLEXIBILIZANTE PEG

de cura do silano causa um aumento das reações de “cross-linking”, reduzindo sua reatividade. Esta perda de reatividade é causada pela conversão de grupos silanóis a siloxanos. Como resultado o filme se torna mais denso e a reação e/ou adesão com camadas subsequentes se torna mais difícil [93].

A amostra TP-20-90M apesar de ter apresentado um valor de espessura menor que a amostra TP-20-60M, resultou numa camada mais densa, uniforme e provavelmente mais densa. Esses resultados estão de acordo com o relato de alguns pesquisadores [91] de que a cura de camada de silano melhora as propriedades de barreira devido à densa reticulação, dando origem a formação de uma camada menos porosa e uma melhoria na proteção contra a corrosão.



**Figura 64.** Espessura de camada obtida para os filmes híbridos.

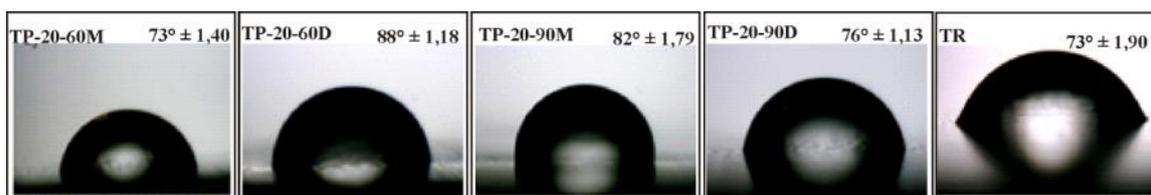
A Figura 65 apresenta as imagens obtidas para a determinação do ângulo de contato pelo método da gota sésil. A amostra TP-20-60D apresentou maior valor de ângulo de contato entre os sistemas estudados. Esse resultado comprova, conforme visto anteriormente, a perfeita adesão das duas camadas, pois quanto mais denso, mais difícil é a infiltração de água, de forma que as camadas por serem completamente polimerizadas são mais densas. Assim, o volume poroso é menor, para que a água não possa penetrar

## CAPÍTULO II: REVESTIMENTOS ORGÂNICOS UV APLICADOS SOBRE FILMES HÍBRIDOS SILOXANO MODIFICADOS COM O FLEXIBILIZANTE PEG

facilmente na sua estrutura, formando filmes mais hidrofóbicos [133]. Entretanto, o sistema de bicamada curado na temperatura de 90°C não apresentou um alto valor de ângulo de contato, isso pode estar associado ao fato desse sistema ter apresentado fissuras conforme observado nas micrografias obtidas por MEV (Figura 63-d), onde a água pode ter penetrado nas fissuras.

Comparando os sistemas de monocamada, o sistema curado na temperatura de 90 °C apresentou maior valor de ângulo de contato do que a amostra TP-20-60M, isso pode estar associado ao fato de que a maior temperatura de cura do filme híbrido proporcionou uma melhora nas propriedades barreiras devido a densa reticulação, dando origem a formação de uma camada menos porosa, mais densa, mais compacta impedindo a absorção da água e tornando o filme mais hidrofóbico.

O comportamento da amostra TR deve-se à presença de óxidos de estanho (SnO<sub>x</sub>), como SnO, SnO<sub>2</sub> e suas formas hidratadas, proporcionarem uma cobertura de completa ou parcial da superfície [24].



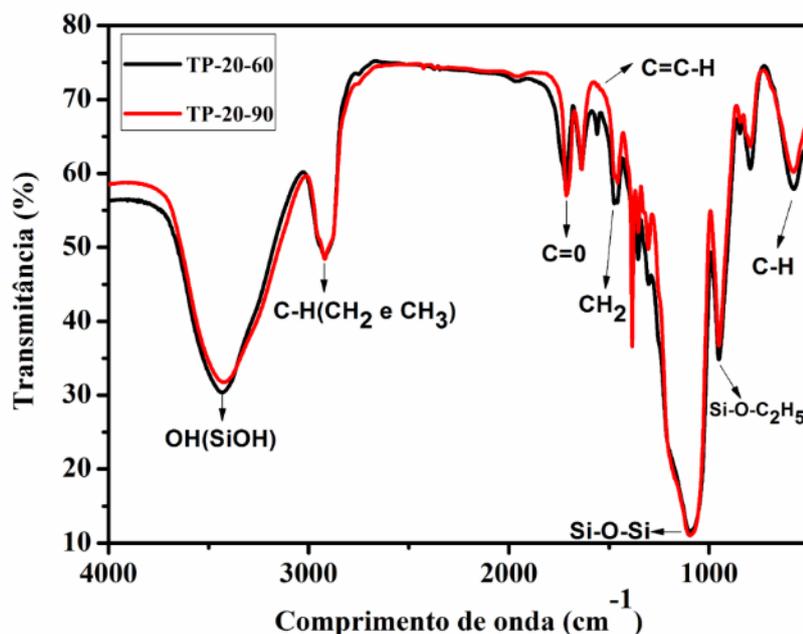
**Figura 65.** Imagens obtidas para a determinação do ângulo de contato através do método de gota séssil.

### 3.2.12. Caracterização físico-química

A Figura 66 e a Tabela 24 apresentam os espectros de FTIR dos filmes híbridos preparados com diferentes temperaturas (60 e 90 °C). As bandas fortes entre 1000 e 1200 cm<sup>-1</sup> são atribuídos a Si-O-Si, a principal ligação estrutural do material híbrido. As bandas de frequências intermédias entre 900 e 960 cm<sup>-1</sup> referem-se ao grupo SiOCH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>, formado devido à hidrólise incompleta de TEOS. Os picos a cerca de 2900 cm<sup>-1</sup> estão associados com as ligações CH, estiramento simétrico e assimétrico (CH<sub>2</sub> e CH<sub>3</sub>), na cadeia alifática do organossilano (TMSM). Estes picos estão presentes em todos os filmes híbridos preparados, sugerindo que a temperatura utilizada não influencia na formação da película do filme híbrido, indicando a hidrólise completa e reticulação subsequente destas amostras.

**CAPÍTULO II: REVESTIMENTOS ORGÂNICOS UV APLICADOS SOBRE FILMES HÍBRIDOS SILOXANO MODIFICADOS COM O FLEXIBILIZANTE PEG**

A ampla absorção entre  $3200\text{ cm}^{-1}$  e  $3.700\text{ cm}^{-1}$  é característica da deformação axial de OH, surgindo a partir de grupos silanol (Si-OH) que não foram condensadas durante a síntese. Neste caso, a intensidade dos picos de ambas as amostras foram semelhantes, mostrando que a temperatura de  $60^{\circ}\text{C}$  foi suficiente para as reações de reticulação. As bandas estreitas de  $1.728$  e  $1.622\text{ cm}^{-1}$  estão associadas às vibrações de alongamento de C=O e os grupos C=C, respectivamente.



**Figura 66.** Espectro de infravermelho para os filmes híbridos curados em diferentes temperaturas.

**Tabela 24.** Relação das ligações referentes aos picos do FTIR [93].

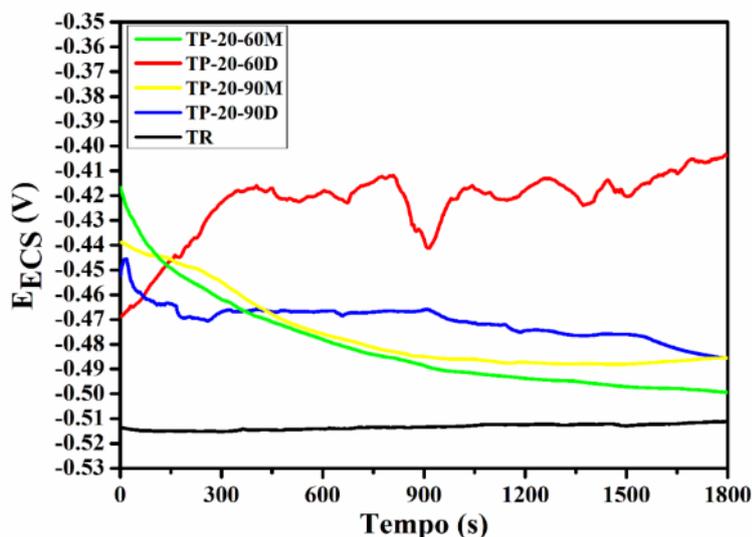
Posição do Pico ( $\text{cm}^{-1}$ )	Atribuição do pico
600-700	C-H (Si-CH <sub>2</sub> - CH <sub>2</sub> -Si) estiramento
900-960	Alongamentos assimétricos dos grupos Si-O-C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> não hidrolisados
1000-1200	Si-O alongamento do Si-O-Si reticulado
1300-1400	CH <sub>2</sub> e CH <sub>3</sub> cruzadas
1600-1670	C=C-H axial deformação
1700-1750	C=O axial deformação
2900-3000	C-H (CH <sub>2</sub> e CH <sub>3</sub> ) estiramento simétrico e assimétrico
3200-3700	Deformação axial Si-OH do grupo OH

3.2.13. Caracterização eletroquímica

O monitoramento do potencial de circuito aberto (OCP) foi realizado em solução de NaCl 0,05 M, a fim de verificar a variação potencial com o tempo e as curvas são mostradas na Figura 67. Observa-se que, em relação à amostra sem revestimento (TR), todas as amostras deslocaram seu potencial no sentido positivo, devido à camada barreira entre o substrato e o eletrólito formada pelos filmes híbridos, mostrando que as amostras apresentaram potencial de corrosão mais nobres do que o substrato, indicando uma melhoria na resistência à corrosão [134].

Entretanto, a amostra TP-20-90D não apresentou um bom desempenho, apesar de nesse sistema terem sido aplicadas duas camadas, a falta da interação entre as camadas, gerou a formação de fissuras (Figura 63-d) que, conseqüentemente, facilitaram a permeação do eletrólito, diminuindo a resistência à corrosão do filme.

Além disso, é notável que a amostra TP-20-60M apresentou um potencial próximo ao da amostra TR. Considerando-se que a presença do solvente não evaporado e retido durante o processo de cura, se apresente na formação destes filmes híbridos, como mostrado por micrografias (Figura 63-a), podendo ter se tornado uma região preferencial para a permeação do eletrólito.



**Figura 67.** Monitoramento do potencial de circuito aberto para todos os filmes estudados em NaCl 0,05M.

## CAPÍTULO II: REVESTIMENTOS ORGÂNICOS UV APLICADOS SOBRE FILMES HÍBRIDOS SILOXANO MODIFICADOS COM O FLEXIBILIZANTE PEG

Na Figura 68 e na Figura 69 são mostrados, respectivamente, os diagramas de Nyquist e de Bode obtidos por ensaio de impedância eletroquímica para os filmes estudados, realizado em 24 e 96 horas em solução de 0,05 M de NaCl.

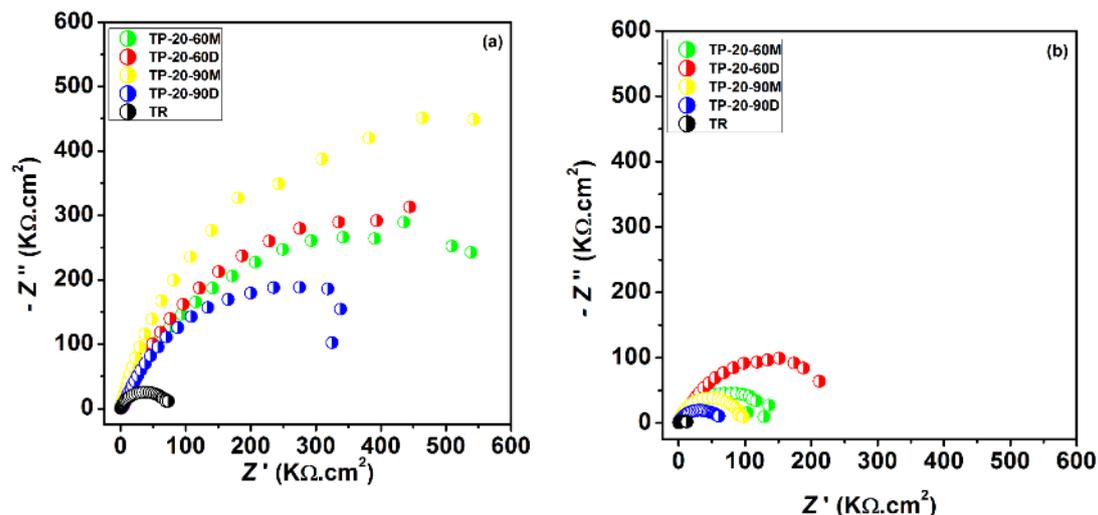
Observa-se que as curvas, mesmo que muito semelhantes, se diferem na ordem de grandeza. Por conseguinte, o mesmo fenômeno fundamental pode ter ocorrido em todos estes revestimentos, mas ao longo de uma área efetiva diferente em cada caso. O diâmetro do arco pode ser considerado como uma resistência de polarização da amostra ( $R_p$ ).

A alta resistência da amostra TP-20-90M após 24 horas de imersão está associada ao fato desse sistema ter apresentado uma camada mais compacta, uniforme e menos porosa. No entanto, a resistência, o ângulo de fase e o módulo de impedância deste sistema diminuíram de forma significativa até 96 horas de imersão. Este resultado revela a fragilidade deste revestimento, visto que ele permitiu a permeação do eletrólito através do filme. Isso pode estar associado ao fato dessa amostra apresentar a menor espessura de camada (Figura 64) dentre os filmes estudados, o que não lhe fornece resistência suficiente para longos períodos de imersão.

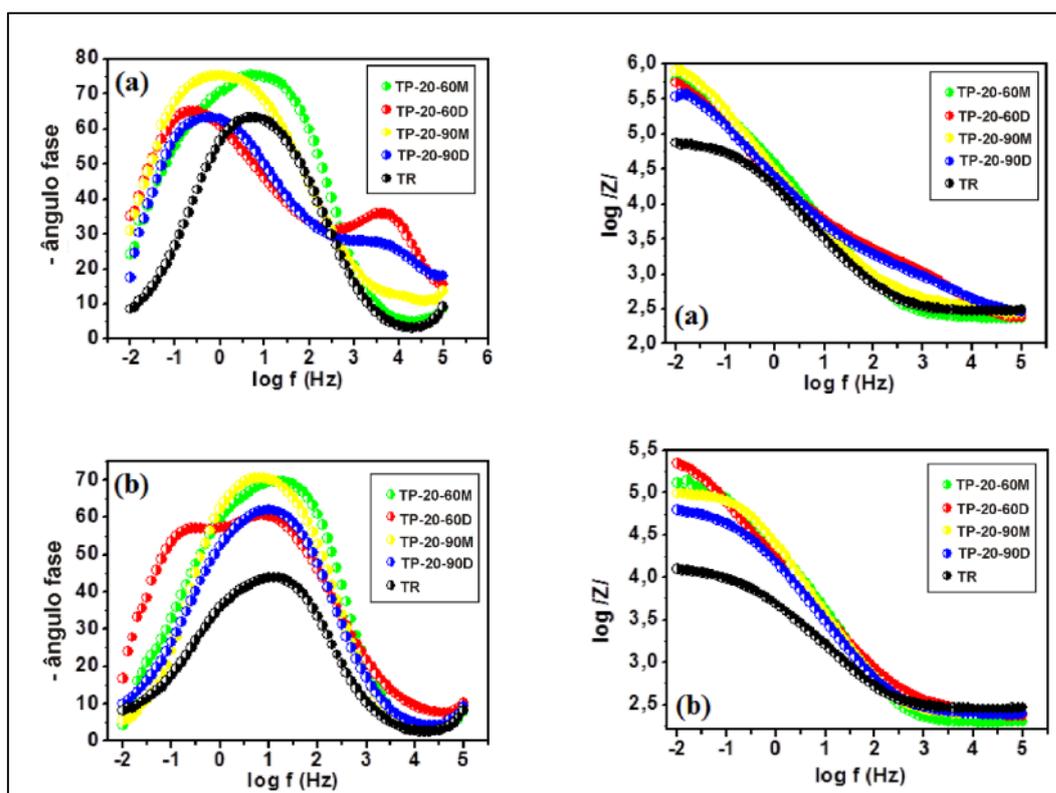
Observa-se que a amostra TP-20-60D com a aplicação da bicamada auxiliou na melhoria do desempenho protetivo do filme híbrido, visto que este apresentou os maiores valores de resistência e módulo de impedância no final de 96 horas de experimento. Devido à perfeita adesão das duas camadas, houve a formação de um filme mais denso, compacto e sem fissuras conforme micrografias de MEV (Figura 63-b) e devido ao alto valor de espessura de camada encontrado para esse sistema conforme (Figura 64-b). Além disso, esses resultados estão de acordo conforme estudos realizados por Van Ooij et al. [83], que mostraram que uma monocamada de silano não é suficiente para fornecer ao substrato metálico uma boa proteção contra a corrosão. Dessa forma, recomenda-se que os metais sejam recobertos com uma bicamada, ou seja, um tratamento em duas etapas.

Entretanto, a amostra com a aplicação da bicamada e curado na temperatura de 90°C apresentou o pior desempenho nos ensaios de impedância eletroquímica após 96 horas de imersão. Isso é devido ao fato da amostra TP-20-90D ter apresentado fissuras no filme, conforme mostrado nas imagens de MEV (Figura 63-d). Portanto, o aumento do número de camadas deve ser ajustado à temperatura de cura do filme, uma vez que, apesar do aumento da espessura de filme, não houve melhorias nas propriedades anti-corrosivas [57].

**CAPÍTULO II: REVESTIMENTOS ORGÂNICOS UV APLICADOS SOBRE FILMES HÍBRIDOS SILOXANO MODIFICADOS COM O FLEXIBILIZANTE PEG**



**Figura 68.** Diagramas de Nyquist obtidos para o flandres sem revestimento e pós-tratado com os filmes híbridos em solução de NaCl 0,05 M: (a) 24 horas de imersão e (b) 96 horas de imersão.



**Figura 69.** Diagramas de Bode obtidos para o flandres sem revestimento e pós-tratado com os filmes híbridos em solução de NaCl 0,05 M: (a) 24 horas de imersão e (b) 96 horas de imersão.

## CAPÍTULO II: REVESTIMENTOS ORGÂNICOS UV APLICADOS SOBRE FILMES HÍBRIDOS SILOXANO MODIFICADOS COM O FLEXIBILIZANTE PEG

O EIE foi utilizado no presente trabalho para a caracterização do comportamento à corrosão dos revestimentos desenvolvidos. Uma interpretação mais detalhada das medidas de EIE foi realizada ajustando as parcelas experimentais utilizando modelos de circuitos elétricos equivalentes que foram propostos para simular o comportamento eletroquímico dos revestimentos estudados (Figura 70). Estes modelos foram baseados na combinação de resistências, capacitâncias e outros elementos que devem ter um significado físico, em relação à resposta do sistema eletroquímico.

Da Tabela 25 a Tabela 28 são apresentados os parâmetros dos valores elétricos obtidas pelo ajuste do circuito elétrico equivalente a partir dos dados experimentais de EIE, obtidos para 96 h de imersão em solução de 0,05 M de NaCl. Os erros percentuais, indicados entre parênteses, foram inferiores a 10% (menos de 5% na maioria dos casos).

Nestes circuitos,  $R_e$  representa a resistência do eletrólito, e  $R_{H_{FM}}$  e  $CPE_{H_{FM}}$  representam, respectivamente, a resistência e um elemento de fase constante associado a resistência à permeabilidade do eletrólito através do filme híbrido com aplicação de monocamada. No mesmo circuito,  $R_{H_{FB}}$  e  $CPE_{H_{FB}}$  representam a resistência e um elemento de fase constante, indicando a resistência efeito da permeação do eletrólito através do filme híbrido com aplicação da bicamada.

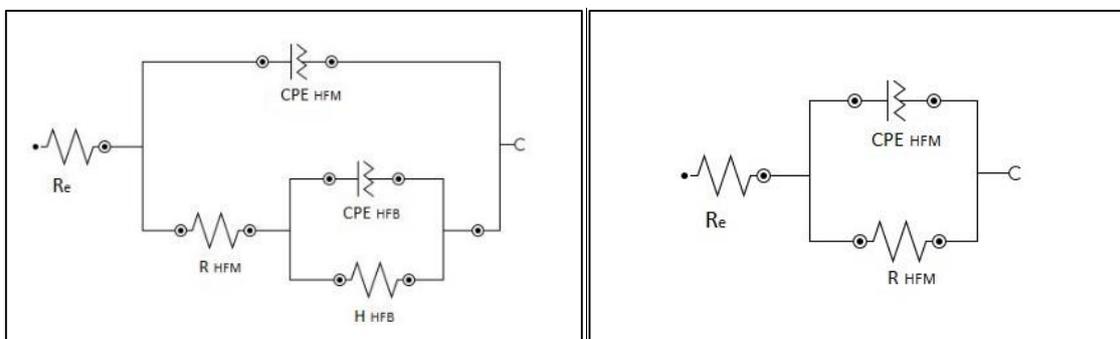
O mesmo modelo de circuito equivalente foi proposto para o comportamento eletroquímico em todos os tempos de imersão estudados para a amostra TP-20-60D e apenas até 1 hora para a amostra TP-20-90D. Este comportamento foi observado por outros autores [21], sendo que este modelo confirma que uma monocamada de filme não é suficiente para fornecer ao substrato metálico uma boa proteção contra a corrosão. Dessa forma, recomenda-se que os metais sejam recobertos com uma bicamada, para obter-se uma maior resistência a corrosão, mas tendo o cuidado de evitar problemas de delaminação e obter um filme sem fissuras.

A resistência ( $R_{H_{FB}}$ ) da amostra TP-20-60D pode ser estimada pelo diagrama de Nyquist (Figura 68) sendo que o maior diâmetro do semicírculo em altas frequências variam entre os sistemas estudados. O valor de  $R_t$  (resistência da monocamada + resistência da bicamada) está em torno de  $251 \text{ k}\Omega \cdot \text{cm}^2$  para as 96 horas de imersão.

Nestes circuitos (Figura 68-b),  $R_e$  representa a resistência do eletrólito e  $R_{H_{FM}}$  e  $CPE_{H_{FM}}$  representam, respectivamente, a resistência e um elemento de fase constante associado à resistência ao efeito da permeação do eletrólito através do filme híbrido com aplicação de monocamada. O mesmo modelo de circuito equivalente (Figura 68-b), foi proposto para o comportamento eletroquímico de todos os tempos de imersão estudada

**CAPÍTULO II: REVESTIMENTOS ORGÂNICOS UV APLICADOS SOBRE FILMES HÍBRIDOS SILOXANO MODIFICADOS COM O FLEXIBILIZANTE PEG**

para as amostras TP-20-60M amostras e TP-20-90M. Para a Amostra TP-20-90D simulação comportamento eletroquímico de 24 horas de imersão. Este comportamento foi observado por outros autores [135], indicando que os filmes híbridos retardam o processo de corrosão na superfície da folha de flandres.



**Figura 70.** Circuitos equivalentes propostos (a) na amostra TP-20-60D (em todos os tempos de imersão) e TP-20-90D (somente em 1 h de imersão); (b) nas amostras TP-20-60M e TP-20-90M (em todos os tempos de imersão).

**Tabela 25.** Valores obtidos para os circuitos equivalentes encontrados para o filme TP-20-60M até 96 h de imersão em solução 0,05 M NaCl. O percentual de erro está entre parêntesis.

Tempo	$R_e$ ( $\Omega \cdot \text{cm}^2$ )	$R_{HFM}$ ( $\text{k}\Omega \cdot \text{cm}^2$ )	$CPE_{HFM}$ ( $\mu\text{F} \cdot \text{cm}^2$ )	$n_{HFM}$
1h	287 (9,9)	495 (4,1)	7,51 (8,2)	0,67 (2,8)
48h	206 (1,6)	410 (3,0)	6,36 (1,9)	0,84 (0,5)
96h	187 (1,5)	124 (2,3)	8,85 (2,2)	0,81 (0,6)

**Tabela 26.** Valores obtidos para os circuitos equivalentes encontrados para o filme TP-20-60D até 96 h de imersão em solução 0,05 M NaCl. O percentual de erro está entre parêntesis.

Tempo	$R_e$ ( $\Omega \cdot \text{cm}^2$ )	$R_{HFM}$ ( $\text{k}\Omega \cdot \text{cm}^2$ )	$CPE_{HFM}$ ( $\mu\text{F} \cdot \text{cm}^2$ )	$n_{HFM}$	$R_{HFB}$ ( $\text{k}\Omega \cdot \text{cm}^2$ )	$CPE_{HFB}$ ( $\eta\text{F} \cdot \text{cm}^2$ )	$n_{HFB}$
1h	161 (5,8)	5,6 (10,3)	38,4 (4,1)	0,85 (3,8)	1420	6,2 (2,0)	0,58 (1,6)
48h	275 (5,3)	44,9 (6,7)	0,21 (4,7)	0,95 (1,7)	209 (3,8)	1,5 (5,3)	0,80 (4,9)
96h	239 (1,5)	32,0 (6,1)	0,27 (8,9)	0,63 (3,3)	219 (6,2)	0,2 (7,8)	0,88 (7,7)

**Tabela 27.** Valores obtidos para os circuitos equivalentes encontrados para o filme TP-20-90M até 96 h de imersão em solução 0,05 M NaCl. O percentual de erro está entre parêntesis.

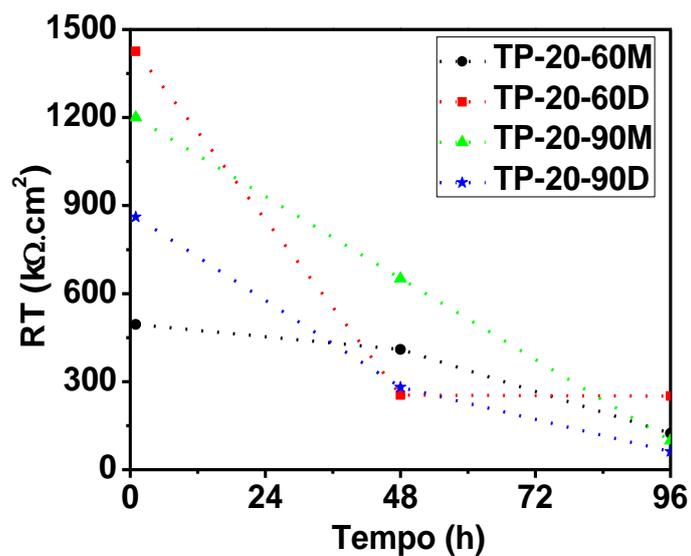
Tempo	$R_e$ ( $\Omega.cm^2$ )	$R_{HFM}$ ( $k\Omega.cm^2$ )	$CPE_{HFM}$ ( $\mu F.cm^2$ )	$n_{HFM}$
1h	247 (4,3)	1200 (5,1)	8.7 (8,4)	0,58 (3,1)
48h	274 (1,3)	651 (2,3)	6.9 (1,4)	0,84 (0,4)
96h	248 (0,7)	98,8 (1,1)	8,1 (1,2)	0,84 (0,3)

**Tabela 28.** Valores obtidos para os circuitos equivalentes encontrados para o filme TP-20-90D até 96 h de imersão em solução 0,05 M NaCl. O percentual de erro está entre parêntesis.

Tempo	$R_e$ ( $\Omega.cm^2$ )	$R_{HFM}$ ( $k\Omega.cm^2$ )	$CPE_{HFM}$ ( $\mu F.cm^2$ )	$n_{HFM}$	$R_{HFB}$ ( $k\Omega.cm^2$ )	$CPE_{HFB}$ ( $\mu F.cm^2$ )	$n_{HFB}$
1h	171	851 (3,4)	6,93 (0,9)	0,73 (0,9)	10,3 (3,8)	2,1 (5,9)	0,62 (1,0)
48h	327	281 (9,0)	12,7 (4,1)	0,69 (1,4)			
96h	240	61 (1,6)	15,2 (1,7)	0,74 (0,5)			

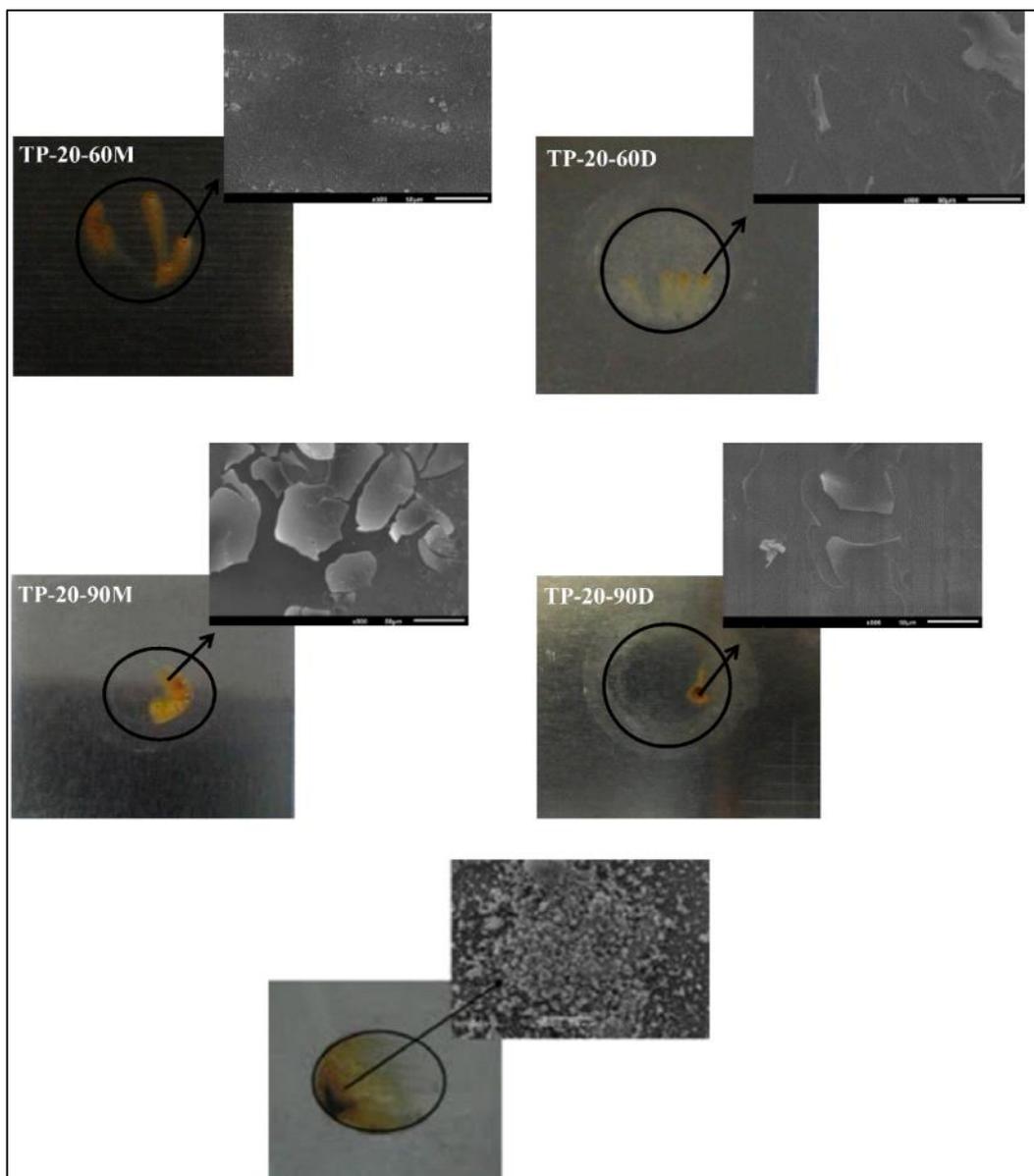
A Figura 71 mostra a evolução da resistência total em função do tempo de imersão. Os valores de resistência de alta frequência apresentaram um decréscimo durante as primeiras horas de imersão, devido ao desenvolvimento de vias condutoras no interior do filme [130]. Isto ocorreu de forma mais significativa nas amostras TP-20-60D, TP-20-90M e TP-20-90D. Observa-se que a amostra TP-20-60D apresentou os maiores valores de resistência após 48 horas de imersão em relação a outras amostras; este comportamento pode estar associado ao alto valor da espessura de camada e, conseqüentemente, a uma boa reticulação em relação a temperatura de cura (60 °C).

A evolução da resistência de revestimento é uma característica importante das propriedades de barreira de uma camada protetora [131]. Entretanto, as amostras TP-20-90M e TP-20-90D apresentaram uma redução acentuada dos valores de resistência; este comportamento pode estar associado à presença de rachaduras e irregularidades na formação destes filmes, o que permitiu a permeação de eletrólito.



**Figura 71.** Evolução da resistência em função do tempo de imersão em solução de 0,05M NaCl.

A Figura 72 apresenta as micrografias por MEV das amostras após 96 horas de ensaio de impedância eletroquímica em solução de NaCl 0,05M. Observa-se que a amostra TP-20-60D apresentou menos produto de corrosão o que já era esperado pelo bom desempenho desse sistema nos ensaios de impedância eletroquímica.



**Figura 72.** Imagens obtidas após ensaio de imersão eletroquímica dos filmes híbridos estudados.

O mapeamento da atividades anódicas e catódica foi obtido por SVET (Figura 73). As correntes positivas (anódica) são mostradas em vermelho e as correntes negativas (catódica) são apresentadas em azul no mapa de SVET. As imagens e os mapas obtidos, após uma semana de imersão, mostra que as amostras TP-20-60D e TP-20-90D apresentaram melhor desempenho em relação às demais amostras estudadas, ou seja, conferiram uma melhor proteção sobre a folha de flandres. Já era esperado, que a bicamada apresentasse um melhor desempenho do que a monocamada. Entretanto, na amostra TP-20-90D observou-se o surgimento dos primeiros sinais de ataque, embora

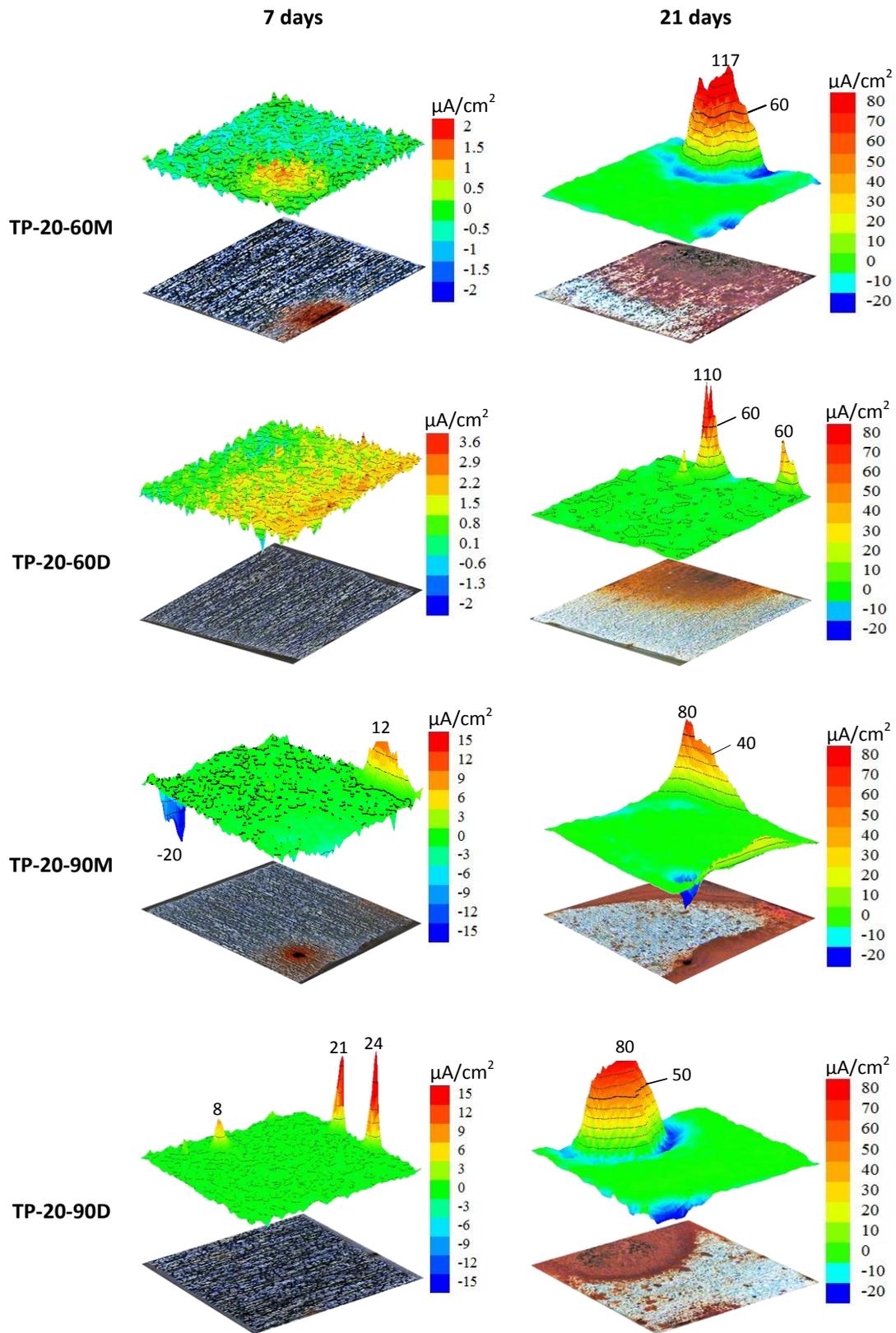
## **CAPÍTULO II: REVESTIMENTOS ORGÂNICOS UV APLICADOS SOBRE FILMES HÍBRIDOS SILOXANO MODIFICADOS COM O FLEXIBILIZANTE PEG**

fossem pequenos. Enquanto, que as imagens e os mapas obtidos para a amostra TP-20-60D não evidenciam sinais de ataque, denotando o melhor desempenho da amostra com aplicação da bicamada curada a 60 °C.

Após três semanas de imersão todas as amostras analisadas apresentaram corrosão. Enquanto o SVET apresenta a corrosão instantânea no momento da medição as imagens ópticas apresentam a corrosão acumulada durante os 21 dias de imersão. Observa-se a origem do processo de corrosão e é evidente nas imagens do óptico e destacadas nos mapas de SVET.

Uma ordem do melhor para o pior desempenho pode ser estabelecido, sendo: TP-20-60D > TP-20-90M > TP-20-60M  $\approx$  TP-20-90D. Embora não mostrado, a folha de flandres sem revestimento apresentou o mesmo processo de corrosão, mas, com a velocidade de corrosão mais rápida, sendo que os primeiros sinais de corrosão surgiram nas primeiras horas de imersão e em menos de cinco dias, o aspecto foi semelhante para as piores sistemas em análise.

**CAPÍTULO II: REVESTIMENTOS ORGÂNICOS UV APLICADOS SOBRE FILMES HÍBRIDOS SILOXANO MODIFICADOS COM O FLEXIBILIZANTE PEG**



**Figura 73.** Mapeamento da atividade anódica e catódica obtido por SVET.

#### 3.2.14. Considerações parciais

Os resultados mostraram que todos os filmes híbridos estudados apresentaram aumento na resistência à corrosão em comparação com a folha de flandres sem revestimento.

A amostra com aplicação da bicamada curado a 60°C teve um melhor desempenho eletroquímico e nas análises realizadas por SVET quando comparado ao curado a 90°C. Este comportamento está relacionado à espessura da camada obtida e também com a formação de um filme contínuo, homogêneo e sem fendas, com valor de ângulo de contato superior. A temperatura de 60 °C foi suficiente para se obter um filme denso, hidrofóbico e com resistência à corrosão mais elevada no final do teste de impedância eletroquímica.

Todas as amostras foram revestidas com uma tinta de cura por radiação UV e foram testadas mecanicamente a fim de determinar qual sistema apresentará melhor desempenho como pré-tratamento a folha de flandres comparado ao sistema atual utilizado industrialmente, o primer alquídico estufa.

#### ❖ Caracterização dos sistemas após a aplicação da tinta por cura UV

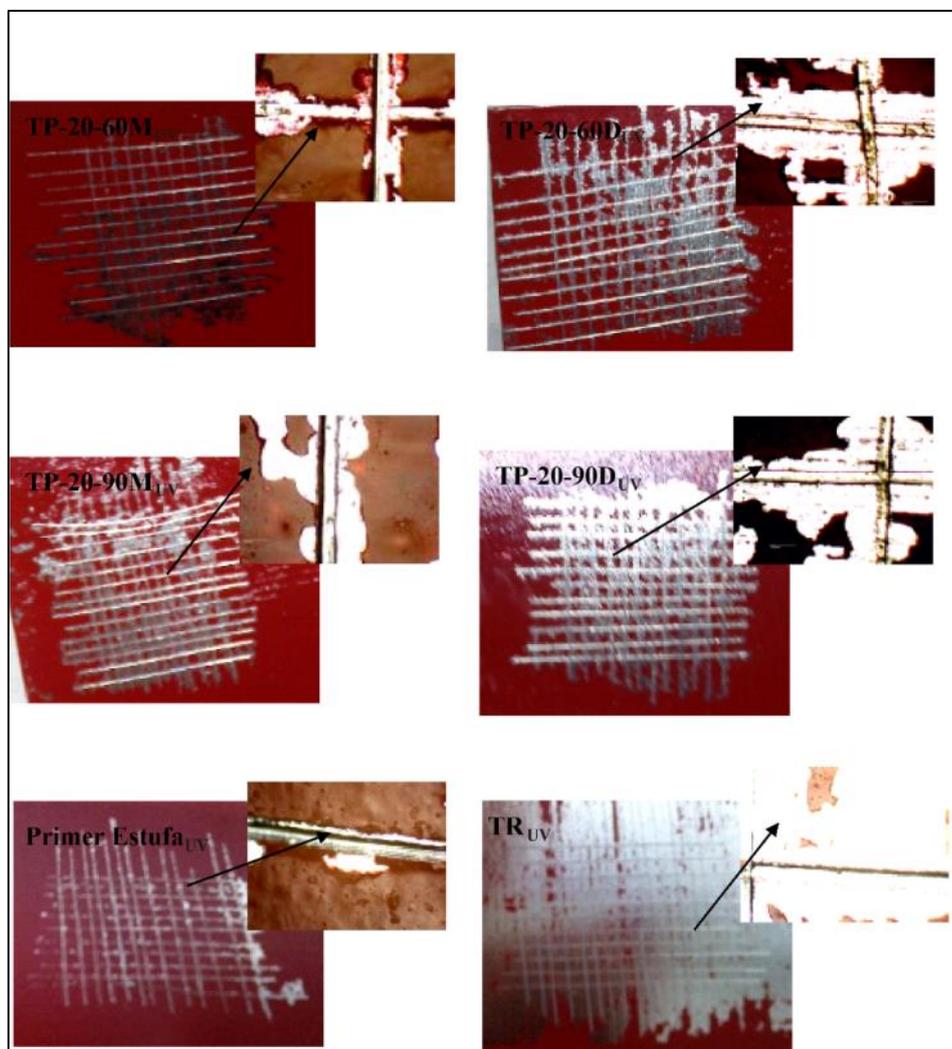
#### 3.2.15. Aderência do sistema UV

A Figura 74 apresenta o aspecto dos sistemas após teste de aderência. A avaliação das amostras foi realizada de acordo com a norma ASTM D3359 está apresentada na Tabela 29, esta norma utiliza uma escala de classificação (0B à 5B) sendo que o 5B corresponde a uma excelente adesão (filme intacto) e 0B o filme sem nenhuma adesão ao substrato (filme removido).

Como já era esperado, a tinta UV aplicada diretamente sobre substrato não teve aderência nenhuma (0B). Os pré-tratamentos TP-20-90M, TP-20-60D e TP-20-90D apresentaram uma pobre adesão (1B) isso indica que a temperatura de 90°C e a aplicação da bicamada e, neste caso, havendo dois processos de cura, deixaram o filme mais reticulado, segundo Ooij et al [73] o excesso de calor no processo de cura do silano causa um aumento das reações de “cross-linking”, reduzindo sua reatividade. Esta perda de reatividade é causada pela conversão de grupos silanóis a siloxanos. Como resultado o filme se torna denso e a reação com polímeros se torna mais difícil.

**CAPÍTULO II: REVESTIMENTOS ORGÂNICOS UV APLICADOS SOBRE FILMES HÍBRIDOS SILOXANO MODIFICADOS COM O FLEXIBILIZANTE PEG**

Entretanto, o pré-tratamento TP-20-60M obteve o mesmo grau de adesão que o pré-tratamento utilizado atualmente (primer estufa) devido ao fato que a temperatura de 60°C não foi suficiente para que houvesse uma completa reticulação aumentando assim a reatividade desse pré-tratamento e tornando a reação com a tinta mais fácil.



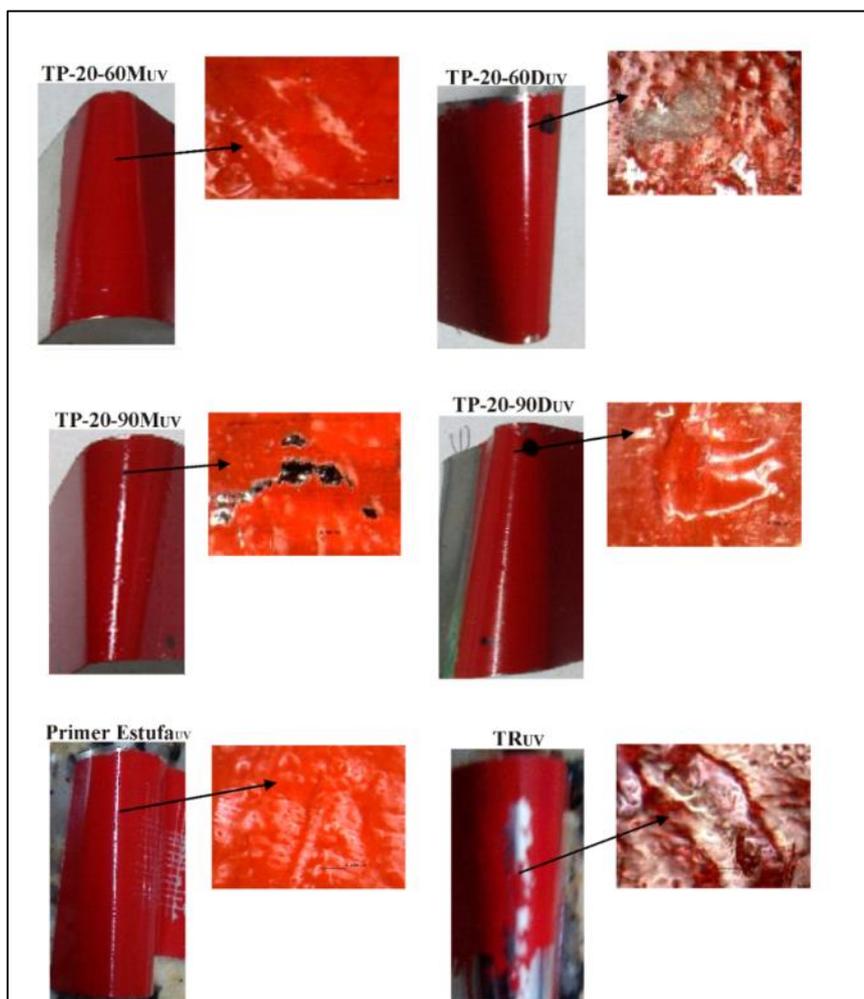
**Figura 74.** Aderência dos revestimentos UV aplicados sobre os filmes híbridos

**Tabela 29.** Resultados de aderência conforme a norma ASTM D3359.

<b>Amostras</b>	<b>Classificação da aderência</b>
TP-20-60M <sub>UV</sub>	3B
TP-20-90M <sub>UV</sub>	1B
TP-20-60D <sub>UV</sub>	1B
TP-20-90D <sub>UV</sub>	1B
Primer estufa <sub>UV</sub>	3B
TR <sub>UV</sub>	0B

3.2.16. Flexibilidade do sistema UV

A Figura 75 apresenta as amostras com os pré-tratamentos estudados após ensaio de flexibilidade com o mandril cônico. Pelas imagens da câmera digital observa-se apenas que a amostra sem pré-tratamento apresentou destacamento da tinta UV. Entretanto, se analisarmos as imagens aumentadas no microscópio óptico observa-se que apenas os pré-tratamentos TP-20-60M e o primer estufa apresentaram um bom desempenho, ou seja, não houve o aparecimento de rachaduras ou destacamento do filme de tinta confirmando a boa ancoragem dessas amostras conforme analisado no teste de aderência (Figura 74 e Tabela 29). Contudo, os pré-tratamentos TP-20-90M, TP-20-60D e TP-20-90D não apresentaram uma boa deformação mecânica com o revestimento UV, havendo o aparecimento de rupturas e rachaduras nos sistemas.



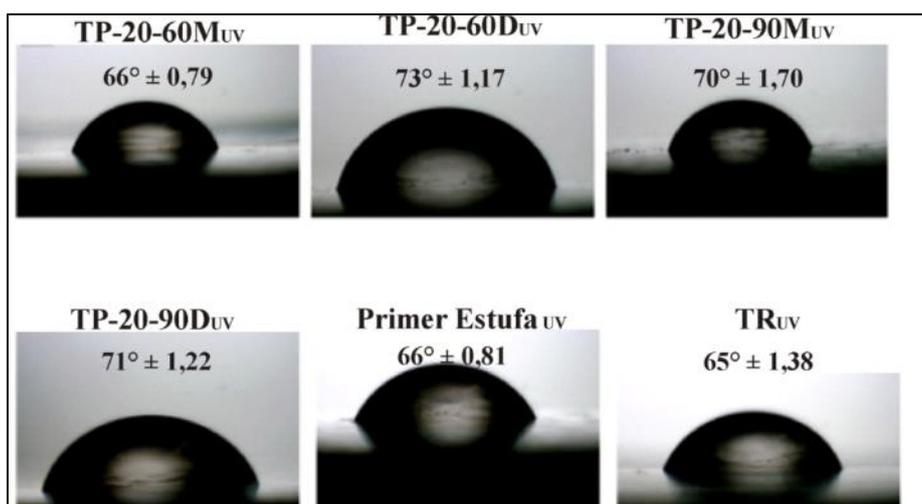
**Figura 75.** Ensaio de flexibilidade dos revestimentos UV aplicado sobre os filmes híbridos.

3.2.17. Ângulo de contato do sistema UV

A Figura 76 apresenta as imagens obtidas para a determinação do ângulo de contato pelo método da gota séssil, onde observa-se as medidas de ângulo de contato obtidas para os sistemas UV analisados.

Como se pode observar, os sistemas UV, que apresentaram menores valores de ângulo de contato e, conseqüentemente maior molhabilidade, foram os pré-tratamentos que apresentaram uma boa adesão e flexibilidade da tinta UV, isso confirma conforme dito anteriormente, que a amostra TP-20-60M não obteve uma completa reticulação tornando o filme hidrofílico mas aumentando a reatividade do sistema para posterior aplicação do revestimento.

O primer alquídico estufa apresenta esse comportamento hidrofílico devido a velocidade de esterificação (introdução de grupos alquila nas resinas melamínicas) que é menor que a velocidade de polimerização formando um alquil-éter que rapidamente interage com outros polímeros. Contudo, pode-se observar que a tinta UV não apresenta uma barreira hidrofóbica, pois o sistema sem pré-tratamento apresentou o mais baixo valor de ângulo de contato. Isso se deve ao fato que o revestimento por ser aplicado com uma espessura de camada baixa (10-15  $\mu\text{m}$ ) não é um revestimento protetivo e sim um filme superficial utilizado para litografar as embalagens (folha de flandres) conforme *design* de seus clientes.



**Figura 76.** Imagens obtidas para a determinação do ângulo de contacto através do método de gota séssil dos revestimentos UV aplicado sobre os filmes híbridos.

### *3.3. Conclusões parciais*

Os resultados mostraram que o filme híbrido TP-20 teve o melhor desempenho nos testes eletroquímicos. Este comportamento está associado ao pequeno aumento do ramo de PEG, que foi o suficiente para diminuir a taxa de condensação. Assim, o PEG promoveu a formação de uma película mais flexível.

Observou-se que concentrações mais elevadas de PEG produziram um filme reticulado denso com aumento da fração cristalina. O aumento da espessura da camada foi proporcional ao aumento da concentração de PEG. Para amostras TP-40 e TP-60, o aumento da espessura da camada representou um aumento na resistência ao desgaste, enquanto que, a amostra TP-80 rompeu rapidamente, apesar de ter a camada mais espessa.

Foi observado, por análise de RMN, o aumento da espécie  $T^1$  e além disso, a condensação dos alcóxidos tetrafuncional foi retardada devido ao impedimento estérico produzido pelo plastificante. Este promoveu a formação de uma película compacta, reforçada por espécies  $Q^2$  e  $Q^3$ , com uma alta flexibilidade dado pelas estruturas  $T^1$  e  $T^2$ .

Em relação ao TP-0, é possível afirmar que este promoveu um bom efeito barreira observado também nos ensaios eletroquímicos, promovida pela presença de mais estruturas  $Q^i$ , conforme observado no espectro de  $^{29}\text{Si}$  RMN.

Observou-se, no espectro  $^{13}\text{C}$  de RMN, que as concentrações mais elevadas de PEG produziram um polímero reticulado denso, tornando a rede mais cristalina. Em consequência, foram observadas fissuras no filme formado. No entanto, a espessura da camada era proporcional à quantidade de PEG. As amostras TP-40 e TP-60 apresentaram um aumento na resistência ao desgaste, enquanto isso, a amostra TP-80 rompeu rapidamente, apesar de ter uma camada mais espessa.

A cura a temperatura de 60 °C foi apropriada, uma vez que não promoveu fissuras nos filmes híbridos, mesmo na ausência de plastificante, razão pela qual os sistemas de TP-0 e TP-20 não sofreram permeação do eletrólito através da película.

Os resultados obtidos por SVET, a TP-60 mostra uma tendência semelhante à do substrato de base e depois de 120 h da atividade foi ainda mais localizada, com pites mais intensos. A melhor performance foi obtida com o filme híbrido contendo 20 g L<sup>-1</sup> de PEG. A corrosão foi detectada apenas no segundo dia de imersão com um pequeno pite. Depois de 120 horas, esta amostra apenas apresentou dois pequenos pontos de corrosão, sendo apenas um ativo.

## **CAPÍTULO II: REVESTIMENTOS ORGÂNICOS UV APLICADOS SOBRE FILMES HÍBRIDOS SILOXANO MODIFICADOS COM O FLEXIBILIZANTE PEG**

A partir dos resultados apresentados, conclui-se que o filme híbrido com o melhor desempenho foi TP-20 (20 g.L<sup>-1</sup> PEG). Os resultados mostraram que a menor quantidade de PEG no filme híbrido promove melhorias nas propriedades de barreira do filme.

A amostra com aplicação da bicamada, curado a 60°C, teve um melhor desempenho eletroquímico e nas análises realizadas por SVET quando comparado ao curado a 90°C. Este comportamento está relacionado à espessura da camada obtida e também com a formação de um filme contínuo, homogêneo e sem fendas, com valor de ângulo de contato superior. A temperatura de 60 °C foi suficiente para se obter um filme denso, hidrofóbico e com resistência à corrosão mais elevada no final do teste de impedância eletroquímica.

Nos sistemas (tinta uretânica alifática acrilada curada por UV + pré-tratamento) o pré-tratamento TP-20-60M obteve resultados de caracterização mecânica semelhantes ao pré-tratamento utilizado atualmente (primer estufa) devido ao fato que a temperatura de 60 °C não foi suficiente para que houvesse uma completa reticulação aumentando assim a reatividade desse pré-tratamento e tornando a reação com a tinta mais fácil. Além disso, o polietilenoglicol apresenta afinidade com o revestimento orgânico posterior.

O sistema UV com o pré-tratamento TP-20-60M foi o que apresentou menor valor de ângulo de contato e maior molhabilidade. Conseqüentemente, esse sistema apresentou a melhor adesão e flexibilidade da tinta UV, associado ao fato de que a amostra TP-20-60M não obteve uma completa reticulação tornando o filme hidrofílico e aumentando a reatividade do sistema para posterior aplicação do revestimento UV. Este pré-tratamento seria uma ótima alternativa econômica e ambiental para o setor de embalagens metálicas.

#### 4. CONCLUSÕES

Pelos resultados, verificou-se que foi possível obter-se um filme híbrido constituído pelos precursores alcoóxidos 3-(trimetoxisililpropil)metacrilato (TMSM) e tetraetoxisilano (TEOS) com 2% de di-isodecil adipato (aditivo plastificante) com aplicação de duas camadas e curado a 90 °C sobre a folha flandres. Este filme apresentou uma camada espessa, uniforme e sem fissuras. Além disso, este obteve um bom desempenho nos ensaios eletroquímicos, denotando um filme resistente a corrosão, protegendo-o e formando um filme barreira protetor a folha de flandres.

O filme híbrido constituído pelos precursores alcoóxidos 3-(trimetoxisililpropil)metacrilato (TMSM) e tetraetoxisilano (TEOS) com adição de 20 g.L<sup>-1</sup> de polietilenoglicol (aditivo flexibilizante) com aplicação de duas camadas e curado a 60 °C sobre a folha flandres, apresentou o melhor desempenho nos ensaios eletroquímicos, morfológicos, estruturais e mecânicos.

No entanto, o filme híbrido com adição de 20 g.L<sup>-1</sup> de polietilenoglicol (aditivo flexibilizante) com aplicação de uma camada e curado a 60 °C utilizado como pré-tratamento para posterior aplicação do revestimento curado por radiação UV apresentou o melhor resultado nos ensaios mecânicos e este apresentou desempenho similar ao utilizado atualmente pela indústria metalgráfica (primer alquídico estufa), o qual é tóxico ao meio ambiente.

## 5. REFERÊNCIAS

---

- [1] D. Álvarez, A. Collazo, X.R. Nóvoa, C. Pérez, *The anticorrosive properties of sol-gel films doped with hydrotalcite nanoparticles applied on tinplate*, **Electrochim Acta**. 131 (2014) 137-147.
- [2] D. Álvarez, A. Collazo, C. Pérez, *The use of sol-gel film as pre-treatment for tinplate used in the canning industry*, **Prog. Org. Coat.** 76 (2013) 1819-1826.
- [3] S. Chen, L. Xie, F.Xue, *X-ray photoelectron spectroscopy investigation of commercial passivated tinplate surface layer*, **Appl Surf Sci.** 276 (2013) 454-457
- [4] A. Chibac, V. Melinte, T. Buruiana, L. Balan, E. C. Buruiana, *One-Pot Synthesis of Photocrosslinked Sol-gel Hybrid Composites Containing Silver Nanoparticles in Urethane-Acrylic Matrixes*, **Chem. Eng. J.** 577 (2012) 200-202.
- [5] H. Groen, *Application Properties of UV Curable*, **Powder Coatings**. 1 (2003) 45-54.
- [6] A. Nincević Grassino, Z. Grabarić, A. Pezzani, G. Fasanaro, A.Lo Voi, *Influence of essential onion oil on tin and chromium dissolution from tinplate*. **Food Chem Toxicol.** 47 (2009)1556-1561.
- [7] H. Hu, N. Li, J. Cheng, L.Chen, *Corrosion Behavior of Chromium-Free Dacromet Coating in Seawater*, **J. Alloy Compd.** 472 (2009) 219-224.
- [8] D. Wang, G. P. Bierwagen, *Sol-gel coatings on metals for corrosion protection*, **Prog. Org. Coat.** 64 (2009) 327-338.
- [9] D. Zhu, W. J. V. Ooij, *Corrosion protection of AA 2024-T3 by bis-[3-(triethoxysilyl)propyl]tetrasulfide in sodium chloride solution.: Part 2: mechanism for corrosion protection*, **Corros Sci** 45 (2003) 2177-2197.

- 
- [10] A. Seth, W. J. V. Ooij, P. Puomi, Z. Yin, A. Ashirgade, S. Bafna, C. Shivane, *Novel, one-step, chromate-free coatings containing anticorrosion pigments for metals—An overview and mechanistic study*, **Prog. Org. Coat.** 58 (2007) 136-145.
- [11] M. L. Zheludkevich, R. Serra, M. F. Montemor, I. M. Salvado, M. G. S. Ferreira, *Corrosion protective properties of nanostructured sol-gel hybrid coatings to AA2024-T3*, **Surf Coat Tech.** 200 (2006) 3084-3094.
- [12] T. L. Metroke, R. L. Parkhill, E.T. Knobbe, *Passivation of metal alloys using sol-gel-derived materials — a review*, **Prog. Org. Coat.** 41 (2001) 233-238.
- [13] S. Meth, N. Savchenko, Viva FA, D. Starosvetsky, A. Groysman, C. N. Sukenik, *Siloxane-based thin films for corrosion protection of stainless steel in chloride media*, **J Appl Electrochem.** 41 (2011):885–890.
- [14] C. Merlatti, X. F. Perrin, E. Aragon, A. Margailan, *Evaluation of physico-chemical changes in sub-layers of multi-layer anticorrosive marine paint systems: Plasticizer and solvent release*, **Prog. Org. Coat.** 61 (2008) 53–62.
- [15] D. Wang, G. P. Bierwagen, *Sol-gel coatings on metals for corrosion protection*, **Prog. Org. Coat.** 64 (2009) 327–338.
- [16] D. H. Xia, J. H. Wang, S. Z. Song, B. Zhong, Z.W. Han, *The corrosion behavior of lacquered tinplate in functional beverage*, **Adv Mat Res.** 233 (2011) 1747-1751.
- [17] J. I. Martins, *Corrosion problems in tinplate cans for storing contact glues for shoes*, **Eng Fail Anal.** 26 (2012) 258–265.
- [18] Da-hai Xia, Shi-zhe Song, Ji-hui Wang, B. I. Hui-chao, Yu-xuan Jiang, Zhe-wen Han, *Corrosion behavior of tinplate in NaCl solution. Transactions of Nonferrous Metals, Society of China* 22 (2012) 717-724.

- 
- [19] D. Álvarez, A. Collazo, X. R. Nóvoa, C. Pérez, *Electrochemical behavior of organic/inorganic films applied on tinplate in different aggressive media*, **Prog. Org. Coat.** 77 (2014) 2066-2075.
- [20] F. Bellucci, P. Carbonini, T. Monetta, L. Nicodemu, B. Scatteia, *Electrochemical characterization of multilayer organic coatings*, **Prog. Org. Coat.** 29 (1996)13-20.
- [21] Murillo-Gutié; F. Ansart; Jean-pierre Bonino, S. R. Kunst, C. F. Malfatti, *Architectural optimization of an epoxy-based hybrid sol-gel coating for the corrosion protection of a cast Mg-Nd-Gd-Zr-Zn alloy*, **Appl Surf Sci.** 309 (2014) 62-73.
- [22] C. R. Tomachuk, C. I. Elsner, A. R. D. Sarli, O. B. Ferraz, *Morphology and corrosion resistance of Cr(III)-based conversion treatments for electrogalvanized steel*, **J. Coat. Technol. Res.** 7 (2010) 493-502
- [23] C. Sanchez, B. Julián, P. Belleville, M. Popall, *Applications of hybrid organic–inorganic nanocomposites*, **J Mat Chem.** 15 (2005) 3559–3592.
- [24] S. R. Kunst, H. R. P. Cardoso, C. T Oliveira, J. A.Santana, V. H. V. Sarmiento, I. L. Muller, C. F.Malfatti, *Corrosion resistance of siloxane-poly(methyl methacrylate) hybrid films modified with acetic acid on tin plate substrates: Influence of tetraethoxysilane addition*, **Appl Surf Sci.** 298 (2014) 1-11.
- [25] E. Certhoux, F. Ansart, V. Turq, J. P. Bonino, J. M. Sobrino, J. Garcia, J. Reby, *New sol-gel formulations to increase the barrier effect of a protective coating against the corrosion of steels*, **Prog. Org. Coat.** 76 (2013) 165-172.
- [26] E. V. Benvenuti, C. C. Moro, T. M. H. Costa, *Materiais híbridos à base de sílica obtidos pelo método sol-gel*, **Quim. Nova** 32 (2009) 1926-1933.
- [27] M. R. A. S. F. ANDRÉ, *Estrutura e luminescência de materiais híbridos orgânicos-inorgânicos modificados por íons lantanídeos*, **Tese de doutorado**. Universidade de Aveiro. Departamento de Física. Aveiro – Portugal (2002).

- 
- [28] T. C. Chang, Y. T. Wang, Y.S. Hong, Y. S. Chiu, *Organic–inorganic hybrid materials. V. Dynamics and degradation of poly(methyl methacrylate) silica hybrids*, **J. Polym. Sci. Part Polym. Chem.** 38 (2000) 1972-1980.
- [29] P. Judeinstein, C. Sanchez, *Hybrid organic-inorganic materials: a land of multidisciplinary*, **J Mat Chem.** 6 (1996) 511-525.
- [30] N. M. Jose, L. A. S. A. Prado, *Materiais híbridos orgânicos-inorgânicos: preparação e algumas aplicações*, **Quim. Nova** 28 (2005) 281-288.
- [31] M. C. Haag, J. Dupont, F. C. Stedile, J. H. Z. Santos, *Metallocene catalyst support on chemically modified sílica for production of ethylene-propylene copolymers*, **J Mol Catal A-Chem.** 197 (2003) 223-232.
- [32] C. Sanchez, F. Ribot, *Design of hybrid organic–inorganic materials synthesized via sol–gel chemistry*, **Sol-Gel Sci Tech.** 161 (1994) 319-327.
- [33] Y. Chen, J. O. Iroh, *Synthesis and characterization of polyimide sílica hybrid composites*, **Chem Mat.** 11 (1999) 1218-1222.
- [34] V. H. V. Sarmiento, *Estrutura e propriedades de materiais híbridos siloxano-PMMA preparados pelo processo sol-gel*, **Tese de doutorado**. Universidade Estadual Paulista. Instituto de Química. Araraquara – São Paulo (2005).
- [35] M. L. Zheludkevich, R. Serra, G. Grundmeier, L. H. Yang, M. G. S. Ferreira, *Barrier properties of polyurethane coil coatings treated by microwave plasma polymerization*, **Surf Coat Tech.** 200 (2006) 4040-4049.
- [36] J. Wang; D. Li; X. Yu; X. Jing; M. Zhang; Z. Jiang, *Hydrotalcite conversion coating on Mg alloy and its corrosion resistance*, **J. Alloys and Compounds** 494 (2010) 271 – 274.

- 
- [37] S. V. Lamaka, D. G. Shchukin, D. V. Andreeva, M. L. Zheludkevich, H. Möhwald, M. G. S. Ferreira, *Sol-gel/polyelectrolyte active corrosion protection system*, **Advanced Functional Materials** 18 (2008) 3137-3147.
- [38] C. Sanchez, B. Julian, P. Belleville, M. Popall, *Inorganic and Hybrid Nanofibrous Materials Templated with Organogelators*, **J. Mat Chem.** 15 (2005) 3559-3592.
- [ 39 ] R. S. Grandall, B. W. Faughnan, *Dynamics of coloration of amorphous electrochromic films WO<sub>3</sub> at low voltages*, **Appl Phys Lett.** 28 (1976) 95-97.
- [40] S. M. Tamborim, *Síntese, análise e caracterização do desempenho anticorrosivo do nitrato de 1,4 – bis – (3-trimetóxisililpropil) diazoniabicyclo [2.2.2] octano sobre alumínio 99,999% e a liga de alumínio 2024-T3*, **Tese de doutorado**. Universidade Federal do Rio Grande do Sul. Instituto de Química. Porto Alegre – Rio Grande do Sul (2009).
- [41] L. L. Hench, J. K. West, *The sol process*, **Chem Rev.** 90 (1990) 33-72.
- [42] R.Naderi, M. Fedel, F. Deflorian, M. Poelman, M.Olivier, *Synergistic effect of clay nanoparticles and cerium component on the corrosion behavior of eco-friendly silane sol-gel layer applied on pure aluminum*, **Surf Coat Tech.** 224 (2013) 93–100.
- [43] C. J. Brinker e G. W. Scherer, *The Physics and Chemistry of Sol-Gel Processing*, **Sol-gel Science**, Academic Press, San Diego, CA, (1990).
- [ 44 ] P. Meakin, *Models for colloidal aggregation*. **Annual Review of Physical Chemistry** 39 (1988) 237-267.
- [45] R. M. Laine, C. Sanchez, C. J. Brinker, E. Gianellis, *Organic/Inorganic Hybrid Materials*, **Materials Research Society Series** 628, Pittsburgh, PA (2000).
- [46] C. Sanchez, B. Lebeau, *Hybrid Organic-Inorganic Materials*, editado por D. A. Loy, **Materials Research Society Bull** 26 (2001) 377.

- 
- [47] M. G. Schiavetto, *Desenvolvimento de revestimentos híbridos do sistema siloxano-PMMA com aplicações anticorrosivas*. **Dissertação de mestrado**. Universidade Estadual Paulista “Júlio de Mesquita Filho” UNESP. Instituto de Química. Araraquara – SP, **2009**.
- [48] C. S. S. Sanhueza, *Preparação e estudo de filmes finos híbridos sílica-PMMA para proteção contra corrosão em vidros de borossilicato*, **Monografia (Bacharelado em Química)** - Instituto de Química, Universidade Estadual Paulista, Araraquara, **2000**.
- [49] E.J. Cho, Z. Tao, E.C. Tehan and F.V. Bright, *Pin-Printed Biosensor Arrays for Simultaneous Detection of Glucose and O<sub>2</sub>*, **Anal. Chem.** 74 (2002) 6177-6184.
- [50] L. R. A. Ribeiro, *Preparação e caracterização de materiais híbridos à base de sílica e de caulinita para diferentes aplicações*, **Tese (Doutorado)** – Área Ciências Químicas, Universidade de Franca, Franca – São Paulo, **2010**.
- [51] V. de Zea Bermudez, L. D. Carlos, L. Alcácer, *Sol-gel derived urea cross-linked organically modified silicates. 1. Room temperature mid-infrared spectra*, **Chem Mat.** 11 (1999) 569-580.
- [52] H. Schmidt, G. Jonschker, S. Goedicke, M. Mennig, *The sol-gel process as a basic technology for nanoparticle-dispersed inorganic-organic composites*, **J Sol-Gel Sci Tech.** 19 (2000) 39-51.
- [53] M. Spitzer, *Formulação de Creme de Barbear e Propriedades do Polietilenoglicol Campinas*: <http://www.iqm.unicamp.br/~wloh/offline/qg661/trabalho20.html>. Acessado em 04/04/2014.
- [54] Fine, Specialty & Performance de Produtos Químicos; *Polietileno*, Alemanha junho de 2002: [www.clariant.com.br](http://www.clariant.com.br). Acessado em 04/04/2013.
- [ 55 ] S. Kulkarni, A. M. Shearrow, A. Malik, *Sol-gel immobilized short-chain poly(ethylene glycol) coating for capillary microextraction of underivatized polar analytes*, **J Chromatogr A.** 1174 (2007) 50-62.

---

[ 56 ] A. O. Ferreira, *Guia Prático de Farmácia Magistral*. 3° ed, São Paulo: **Pharmabooks**, 2008.

[57] M. G. S. Ferreira, A. C. Bastos, A. M. P. Simões, *Effects of mechanical forming on the corrosion of electrogalvanised steel*, **Corros Sci.** 69 (2013) 87-96.

[58] Cheng-Hsien Wu, Jiann-Shing Jeng, Jie-Lun Chia, Shangwu Ding, *Multi-nuclear liquid state NMR investigation of the effects of pH and addition of polyethyleneglycol on the long-term hydrolysis and condensation of tetraethoxysilane*, **J Colloid Interf Sci.** 353 (2011) 124-130.

[59] C. Barrera, A. P. Herrera, N. Bezares, E. Fachini, R. Olayo-Valles, J. P. Hinestroza, C. Rinaldi, *Effect of poly(ethylene oxide)-silane graft molecular weight on the colloidal properties of iron oxide nanoparticles for biomedical applications*, **J Colloid Interf Sci.** 377 (2012) 40-50.

[60] J. M. R. Fazenda, *Tintas & Vernizes Ciência e Tecnologia*, **Abrafati**, 3° edição, (2005) 490-495.

[ 61 ]Fonte:[http://www.braskem.com.br/Portal/Principal/Arquivos/html/boletm\\_tecnico/Plastificantes.pdf](http://www.braskem.com.br/Portal/Principal/Arquivos/html/boletm_tecnico/Plastificantes.pdf), pesquisado em **07/03/2013**.

[62] Fonte: <http://www.ctb.com.pt>, pesquisado em **10/03/2013**.

[63] H. D. Barros, *Estudo da exposição do consumidor aos plastificantes ftalato e adipato de di-(2-etil-hexila) adicionados a filmes de PVC, utilizados para acondicionamento de alimentos gordurosos*, **Tese (doutorado)**. Programa de pós-graduação em vigilância sanitária Instituto nacional de controle de qualidade em saúde Fundação Oswaldo Cruz. Rio de Janeiro, **2010**.

[64] Lanlan Zhai, Yan Wang, Feng Peng, Zhiyong Xiong, Ruowang Liu, Jixin Yuan, Yunjun Lan, *Synthesis of TiO<sub>2</sub>-SiO<sub>2</sub>/waterborne polyurethane hybrid with amino-siloxane determined via sol-gel process*, **Mat Lett.** 89 (2012) 81-91.

- 
- [65] A. Chibac, V. Melinte, T. Buruiana, L. Balan, E. C. Buruiana, *One-pot synthesis of photocrosslinked sol–gel hybrid composites containing silver nanoparticles in urethane-acrylic matrixe*, **Chem Eng J.** 577 (2012) 200–202.
- [66] W. Trabelsi, E. Triki, L. Dhoubi, M. G. S. Ferreira, M. L. Zheludkevich, M. F. Montemor, *The use of pre-treatments based on doped silane solutions for improve corrosion resistance of galvanized steel substrates*, **Surf Coat Tech.** 200 (2006) 4240-4250.
- [67] M. F. Montemor, M. G. S. Ferreira, *Analytical and microscopic characterisation of modified bis-[triethoxysilylpropyl] tetrasulphide silane films on magnesium AZ31 substrates*, **Prog. Org. Coat.** 60 (2007) 228-237.
- [68] D. O. Flamini, M. Trueba, S. P. Trasatti, *Aniline-based silane as a primer for corrosion inhibition of aluminium*, **Prog. Org. Coat.** 74 (2012) 302-310.
- [69] C. Motte, M. Poelman, A. Roobroeck, M. Fedel, F. Deflorian, M. G. Olivier, *Improvement of corrosion protection offered to galvanized steel by incorporation of lanthanide modified nanoclays in silane layer*, **Prog. Org. Coat.** 74 (2012) 326-333.
- [70] D. Zhu, W. J. V. Ooij, *Corrosion protection of metals by water-based silane mixtures of bis-[trimethoxysilylpropyl]amine and vinyltriacetoxysilane*, **Prog. Org. Coat.** 49 (2004) 42-53.
- [71] K. J. Jothi, K. Palanivelu, *Synergistic effect of silane modified nanocomposites for active corrosion protection*, **Ceram Int.** 39 (2013) 7619-7625.
- [72] Ji-Ming Hu, Liang Liu, Jian-Qing Zhang, Chu-Nan Cao, *Effects of electrodeposition potential on the corrosion properties of bis-1,2-[triethoxysilyl] ethane films on aluminum alloy*, **Electrochim. Acta** 51 (2006) 3944-3949.
- [ 73 ] W. J. V. Ooij, D. Zhu, *Eletrochemical Impedance Spectroscopy of Bis-[Triethoxysilylpropyl]Tetrasulfide on AA2024-T3 Substrates*, **Corros.** 57 (2001) 413-427.

- 
- [74] W. J. V. Ooij, *Corrosion Protection Properties of Organofunctional Silanes – An Overview*, **Tsinghua Sci. Tech.** 10 (2005) 639-664.
- [75] C. F. Malfatti, T. L. Menezes, C. Radtke, J. Esteban, F. Ansart, J. P. Bonino, *The influence of cerium ion concentrations on the characteristics of hybrid films obtained on AA2024-T3 aluminum alloy*, **Materials and Corrosion** 63 (2011) 819-827.
- [76] M. Garcia-Heras, A. Jimenez-Morales, B. Casal, J. C. Galvan, S. Radzki, M. A. Villegas, *Preparation and electrochemical study of cerium-silica sol-gel thin films*, **J Alloy Compd** 380 (2004) 219-224.
- [77] A. Pepe, M. Aparicio, A. Durán, S. Ceré, *Cerium hybrid silica coatings on stainless steel AISI 304 substrate*. **J Sol-Gel Sci. Tech.** 39 (2006) 131-138.
- [78] V. T. Schaftinghen, C. Le Pen, H. Therryn, F. Horzenberger, *Investigation of the barrier properties of silanes on cold rolled steel*, **Electrochim. Acta** 49 (2004) 2997-3004.
- [79] F. M. Oliveira, *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.
- [80] P. H. Suegama, A. A. C. Recco, A. P. Tschiptschin, I. V. Aoki, *Influence of silica nanoparticles added to an organosilane film on carbon steel electrochemical and tribological behavior*, **Prog. Org. Coat.** 60 (2007) 60-68.
- [81] D. Susac, X. Sun, K. A. R. Mitchee, *Adsorption of BTSE and  $\gamma$ -APS organosilanes on different microstructural regions of 2024-T3 aluminum alloy*, **Appl Surf Sci.** 207 (2003) 40-50.
- [82] N. Capiotto, *Uso de silano BTSE como protetivo contra a corrosão de laminados de aço carbono*, **Dissertação (mestrado)** - Escola Politécnica, Universidade de São Paulo, São Paulo, 2006.

---

[83] W. J. V. Ooij, T. F. Child, *Improved service life of coated metals by engineering the Polymer-Metal interface*, **Am Chem Soc.** **51** (1999) 354-377.

[84] W. Yuan, W. J. V. Ooij, *Characterization of organofunctional silanes films on zinc substrates*, **J Colloid Interf Sci.** **185** (1997) 197-207.

[85] T. Child, W. J. V. Ooij, *Application of silane technology to prevent corrosion of metals improve paint adhesion*, **Trans IMF.** **77** (1999) 64-70.

[ 86 ] A. Najari, P. Lang, P. C. Lacaze, D. Mauer, *Adsorption of  $\gamma$ -mercaptopropyltrimethoxysilane on zinc: A study of the competition between thiol and silanol functions related to the age of the siloxane solution, its pH and the oxidation state of the surface*, **Surf Sci** **606** (2012) 137-145.

[87] D. Zhu, *Corrosion protection of metals by silane surface treatment*, **Dissertation – Doctor of Philosophy**. Department of Materials and Engineering – University of Cincinnati, Ohio, **2005**.

[88] R. Supplit, T. Koch, U. Schubert, *Evaluation of the anti-corrosive effect of acid pickling and sol–gel coating on magnesium AZ31 alloy*, **Corros Sci.** **49** (2007) 3015-3023.

[89] F. Deflorian, S. Rossi, L. Fedrizzi, *Silane Pre-Treatments on Copper and Aluminium*, **Electrochim. Acta** **51** (2006) 6097-6103.

[90] A. Franquet, C. L. Pen, H. Therryn, J. Vereecken, *Determination of the thickness of thin silanes films on aluminium surfaces by means of spectroscopy ellipsometry*, **Thin Solid Films** **384** (2001) 37-45.

[91] A. Franquet, C. L. Pen, H. Therryn, J. Vereecken, *IRSE study on effect of thermal curing on the chemistry and thickness of organosilane films coated on aluminium*, **Appl Surf Sci.** **211** (2003) 259-269.

---

[92] A. Franquet, C. L. Pen, H. Therryn, J. Vereecken, *Composition and thickness of non-functional films coated on aluminum studied by means of infra-red spectroscopy ellipsometry*, **Thin Solid Films** 441 (2003) 76-84.

[93] A. P. Romano, M. Fedel, F. Deflorian, M. G. Olivier, *Silane sol-gel film as pretreatment for improvement of barrier properties and filiform corrosion resistance of 6016 aluminium alloy covered by cathoretic coating*, **Prog. Org. Coat.** 72 (2011) 695-702.

[94] H. Rahimi, R. Mozaffarinia, A. H. Najafabadi, *Corrosion and Wear Resistance Characterization of Environmentally Friendly Sol-gel Hybrid Nanocomposite Coating on AA5083*, **J. Mater. Sci. Technol.** 29 (2013) 603-608.

[95] Dow Corning - *A guide to silane solutions from Dow Corning*, Disponível em: <http://www.dowcorning.com>. Acessado em 05/03/2014.

[96] V. Subramarian, *silane coupling agents for corrosion protection*, **Dissertation - Doctor of Philosophy**, Department of materials Science and Engineering University of Cincinnati, Ohio, 1999.

[97] J. I. Iribarren-Mateos, I. Buj-Corral, J. Vivancos-Calvet, C. Alemán, J. Ignacio Iribarren, E. Armelin, *Silane and epoxy coatings: A bilayer system to protect AA2024 alloy*, **Prog. Org. Coat.** 81 (2015) 47-57.

[98] To Thi Xuan Hang, Ngo Thanh Dung, Trinh Anh Truc, Nguyen Thuy Duong, Bui Van Truoc, Pham Gia Vu, Thai Hoang, Dinh Thi Mai Thanh, Marie-Georges Olivier, *Effect of silane modified nano ZnO on UV degradation of polyurethane coatings*, **Prog. Org. Coat.** 79 (2015) 68-74

[99] M. Mohseni, S. Bastani, A. Jannesari, *Influence of silane structure on curing behavior and surface properties of sol-gel based UV-curable organic-inorganic hybrid coatings*, **Prog. Org. Coat.** 77 (2014) 1191-1199.

---

[100] F. Bauer, U. Decker, S. Naumov, C. Riedel, *Photoinitiator-free UV curing and matting of acrylate-based nanocomposite coatings: Part 3*, **Prog. Org. Coat.** 77 (2014) 1085-1094.

[101] G. M. O. Daikos, K. Heymann, U. Decker, T. Scherzer, C. Sommerer, B. Genest, C. Steckert, *In-line monitoring of printing processes in an offset printing press by NIR spectroscopy: Correlation between the conversion and the content of extractable acrylate in UV-cured printing inks*, **Prog. Org. Coat.** 77 (2014) 1682-1687.

[102] C. R. M. Yamasaki, *A Cura de Tintas, Vernizes e Revestimentos por Ultravioleta e Feixe de Elétrons*, Associação Técnica Brasileira de Cura por Radiação, Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares, São Paulo, **1997**.

[103] G. M. O. Daikos, K. Heymann, U. Decker, T. Scherzer, C. Sommerer, B. Genest, C. Steckert, *In-line monitoring of the conversion in UV-cured printed layers by NIR spectroscopy in an offset printing press*, **Prog. Org. Coat.** 77 (2014) 719-724.

[104] F. A. Buzeto, J. S. C. Campo, *Modificação do ângulo de contato de amostras de borracha natural submetida a tratamento por descarga corona*. Congresso Conamet/SAM **2009**.

[105] J. Fliz, M. Kanoza, *Electrochemical and surface analytical study of vinyl-triethoxy silane films on iron after exposure to air*, **Electrochim. Acta** 51 (2006) 2338-2345.

[106] L. G. Pacheco. *Análise de viabilidade de implantação da técnica de Espectroscopia de Impedância Eletroquímica para controle de processos de tratamento de superfície no setor aeroespacial*. **Dissertação (mestrado em engenharia)** – Escola de Engenharia de Lorena da Universidade de São Paulo, **2007**.

[107] G. Wypych, *Handbook of plasticizers*. 2nd Edition. Editor Chemtec Publishing, **2012**, 800 pgs.

[108] L. B. Weisfeld, J. T. Lutz, R. F. Grossman. *Polymer Modifiers and Additives*, Marcel Dekker, Inc., New York, **2001**.

---

[109] McGraw-hill. *Modern plastics encyclopedia*, Vol. **77**, No. 12, Co., Inc., New York, Nov. **2000**.

[110] L. Krauskopf, W. Arndt, J. Edenbaum, ed., *Plastics Additives and Modifiers Handbook*, Van Nostrand Reinhold Co., Inc., New York, **1992**.

[111] S. N. Magonov, V. Elings, M. H. Whangbo, *Phase Imaging and Stiffness in Tapping-Mode Atomic Force Microscopy*, **Surf Sci.** 375 (**1997**) 385.

[112] Garcia, S. J.; Markley, T. A.; Mol, J. M. C.; Hughes, A. E. Unravelling the Corrosion Inhibition Mechanisms of Bi-Functional Inhibitors by EIS and SEM-EDS. *Corros. Sci.* **2013**, 69, 346.

[113] S. R. Kunst, G. A. Ludwig, J. F. Matos, C. F. Malfatti, *Estudio morfológico y electroquímico de la influencia del tiempo de hidrólisis en la obtención de una película híbrida con adición de iones cerio para la protección contra la corrosión de aceros galvanizados*, **Revista Facultad de Ingeniería Universidad de Antioquia** 69 (**2013**) 124-135.

[114] W. J. V. Ooij, T. F. Child, *Protecting metals with silanes coupling agents*, **Chemtech** (**1998**) 26-35.

[115] Acessado no site:

[http://www.gaeta.eng.br/e107\\_files/downloads/acabamentosempinturasKaiLohvol2.pdf](http://www.gaeta.eng.br/e107_files/downloads/acabamentosempinturasKaiLohvol2.pdf).  
Em **04/02/2013**.

[116] R. Hiratsuka, C. Santilli, S. Pulcinelli, *O processo sol-gel: uma visão físico-química*, **Quím. Nova** 18 (**1995**) 171-180.

[117] T.W.G. Solomons, *Organic chemistry*, 10th ed, Wiley, Hoboken, NJ, **2011**.

[118] P.H. Suegama, V.H.V. Sarmiento, M.F. Montemor, A.V. Benedetti, H.G. de Melo, I.V. Aoki, *Effect of cerium (IV) ions on the anticorrosion properties of siloxane-poly(methyl methacrylate) based film applied on tin coated steel*, **Electrochim. Acta** 55 (**2010**) 5100-5109.

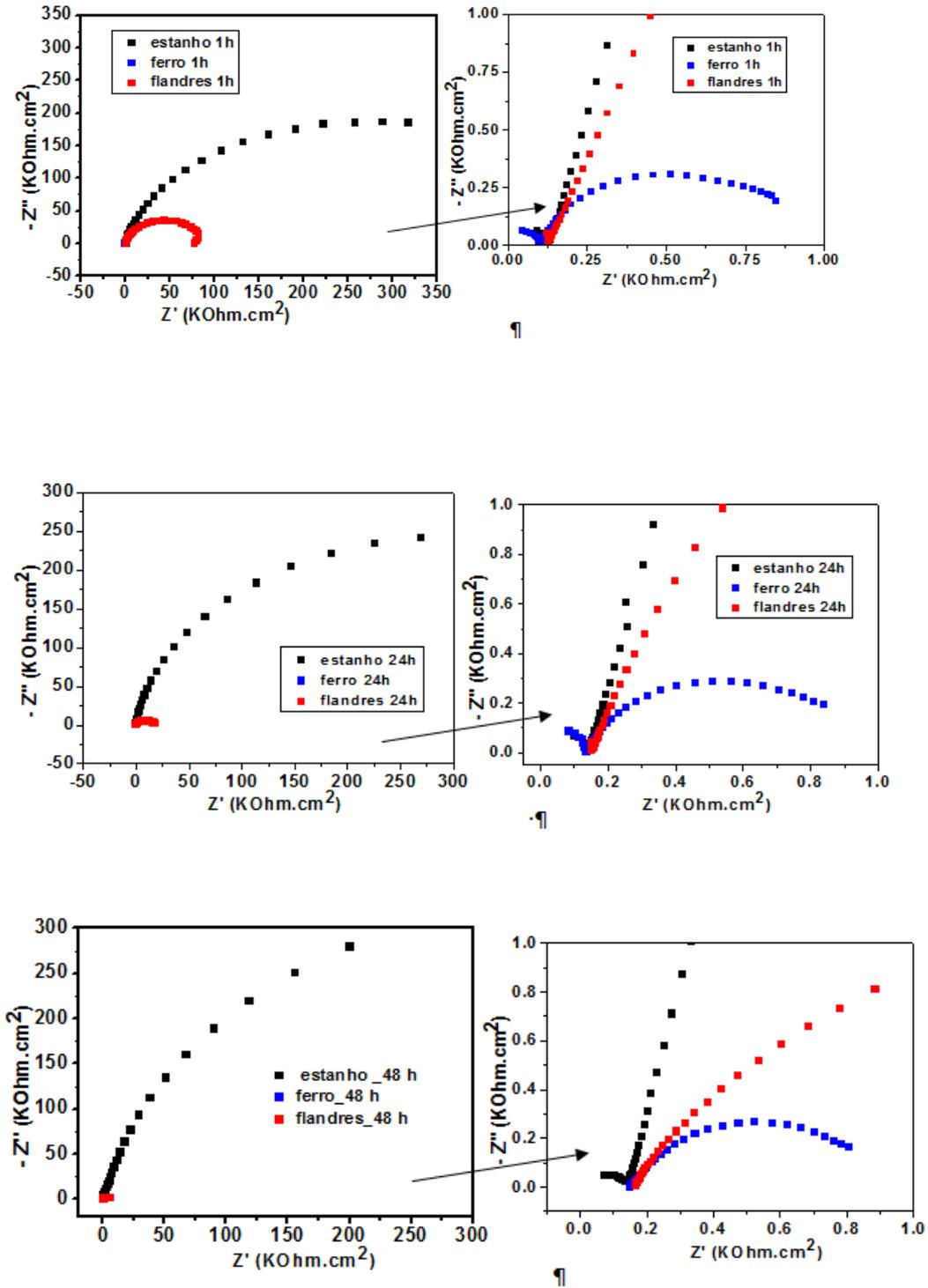
- 
- [119] Y. H. Han, A. Taylor, M.D. Mantle, K.M. Knowles, *UV curing of organic–inorganic hybrid coating materials*, **J. Sol-Gel Sci. Technol.** 43 (2007) 111-123.
- [120] J.-B. Cambon, J. Esteban, F. Ansart, J.-P. Bonino, V. Turq, S.H. Santagneli, *Effect of cerium on structure modifications of a hybrid sol–gel coating, its mechanical properties and anti-corrosion behavior*, **Mater. Res. Bull.** 47 (2012) 3170-3176.
- [121] T.C. Chang, Y.T. Wang, Y.S. Hong, Y.S. Chiu, *Organic–inorganic hybrid materials. V. Dynamics and degradation of poly(methyl methacrylate) silica hybrids*, **J. Polym. Sci. Part Polym. Chem.** 38 (2000) 1972-1980.
- [122] M. Mohseni, S. Bastani, A. Jannesari, *Influence of silane structure on curing behavior and surface properties of sol–gel based UV-curable organic–inorganic hybrid coatings*, **Prog. Org. Coat.** 77 (2014) 1191-1199.
- [123] Y. Y. Yu, C.-Y. Chen, W.-C. Chen, *Synthesis and characterization of organic–inorganic hybrid thin films from poly(acrylic) and monodispersed colloidal silica*, **Polymer** 44 (2003) 593-601.
- [124] B. Stuart, *Infrared Spectroscopy: Fundamentals and Applications*, John Wiley & Sons Ltd., Chichester, **West Sussex**, 2004.
- [125] F. Pardal, V. Lapinte, J. J. Robin, *Modification of Silica Nanoparticles by Grafting of Copolymers Containing Organosilane and Fluorine Moities*, **HAL Archives-Ouvertes** (2009) HAL Id: hal-00412444.
- [126] M. E. P. Souza, E. Ariza, M. Ballester, I. V. P. Yoshida, L. A. Rocha, C. M. A. Freire, *Characterization of organic-inorganic hybrid coatings for corrosion protection of galvanized steel and electroplated ZnFe steel*, **Mater. Res.** 9 (2006) 59–64.
- [127] J. B. Bajat, I. Milošev, Ž. Jovanović, R. M. Jančić-Heinemann, M. Dimitrijević, V. B. Mišković-Stanković, *Corrosion protection of aluminium pretreated by vinyltriethoxysilane in sodium chloride solution*, **Corros. Sci.** 52 (2010) 1060–1069.

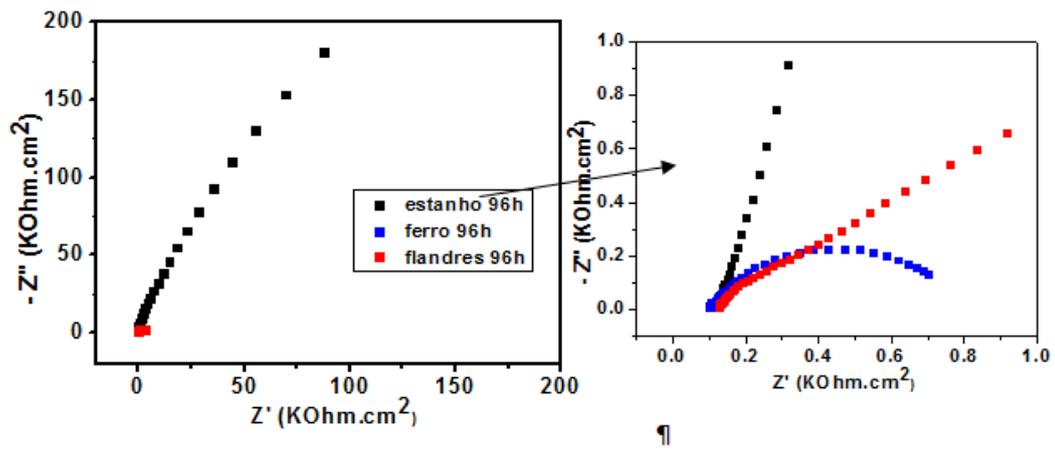
- 
- [128] P. C. R. Varma, J. Colreavy, J. Cassidy, M. Oubaha, C. McDonagh, B. Duffy, *Corrosion protection of AA 2024-T3 aluminium alloys using 3, 4-diaminobenzoic acid chelated zirconium–silane hybrid sol–gels*, **Thin Solid Films** 518 (2010) 5753–5761.
- [129] M. F. Montemor, R. Pinto, M. G. S. Ferreira, *Chemical composition and corrosion protection of silane films modified with CeO<sub>2</sub> nanoparticles*, **Electrochim. Acta** 54 (2009) 5179–5189.
- [130] R. Zandi Zand, K. Verbeken, A. Adriaens, *Influence of the cerium concentration on the corrosion performance of Ce-doped silica hybrid coatings on hot dip galvanized steel substrates*, **Int. J. Electrochem. Sci.** 8 (2013) 548–563.
- [131] R. Zandi Zand, K. Verbeken, A. Adriaens, *Evaluation of the corrosion inhibition performance of silane coatings filled with cerium salt-activated nanoparticles on hot-dip galvanized steel substrates*, **Int. J. Electrochem. Sci.** 8 (2013) 4924–4940.
- [132] G. He, Y. Li, Z. Li, L. Nie, H. Wu, X. Yang, *Enhancing water retention and low-humidity proton conductivity of sulfonated poly(ether ether ketone) composite membrane enabled by the polymer-microcapsules with controllable hydrophilicity–hydrophobicity*, **J. Power Sources** 248 (2014) 951–961.
- [133] E. Certhoux, F. Ansart, V. Turq, Jean-Pierre Bonino, J. M. Sobrino, J. Garcia, J. Reby, *New sol–gel formulations to increase the barrier effect of a protective coating against the corrosion of steels*, **Prog Org Coat.** 76 (2013) 165–172.
- [134] C. R. Tomachuk, C. I. Elsner, A. R. D. Sarli, O. B. Ferraz, *Morphology and corrosion resistance of Cr(III)-based conversion treatments for electrogalvanized steel*, **J. Coat. Technol. Res.** 7 (2010) 493–502.
- [135] P. C. R. Varma, J. Colreavy, J. Cassidy, *Corrosion protection of AA 2024-T3 aluminium alloys using 3, 4-diaminobenzoic acid chelated zirconium–silane hybrid sol–gels*, **Thin Solid Films** 518 (2010) 5753–5761.

---

## **APÉNDICE**

Análise da folha de flandres, Fe e Sn puro: espectroscopia de impedância eletroquímica em NaCl 0,05 M em 1, 24, 48 e 96 horas de imersão.





---

### **Propostas para trabalhos futuros**

Analisar menores concentrações de PEG, como por exemplo, 5, 10 e 15 g.L<sup>-1</sup> na formulação do sol.

Avaliar com outro precursor silano como por exemplo TMOS (tetrametóxisilano) a fim de minimizar a fragilidade do filme após a reticulação necessitando uma menor concentração de plastificante/flexibilizante.

---

## LISTA DE ARTIGOS PUBLICADOS E ACEITOS

1. Kunst, S. R.; Matos, J. F.; Silva, E. L.; Malfatti, C. F., Tratamiento superficial del acero galvanizado con películas híbridas constituidos por TMSPPMA y TEOS, *Información Tecnológica*, v. 23, p. 89-98, 2012.
2. Kunst, S. R.; Oliveira, C. T.; Santos, R. F; Bonino, J. P.; Ansart, F.; Malfatti, C. F., Hybrids Films Obtained on ZnNi Substrates: effect of Withdrawal Speed, *Materials Science Forum*, v. 727-728, p. 1769-1774, 2012.
3. Kunst, S. R.; Oliveira, C. T.; Santos, R. F; Müller, I. L.; Malfatti, C. F., The Behavior of Galvanized Steel Coated with a Double and Triple Layer of Hybrid Films, *Materials Science Forum*, v. 727-728, p. 1604-1609, 2012.
4. Kunst, S. R.; Oliveira, C. T.; Santos, R. F; Vieira, D.; Sarmiento, V. H. V.; Malfatti, C. F., Elaboration and Characterization of Siloxane-PMMA Hybrid Films on Tinplate Substrates, *Materials Science Forum*, v. 727-728, p. 1610-1615, 2012.
5. Kunst, S. R.; Antonini, L. M.; Matos, J. F.; Malfatti, C. F., Galvanized Steel Pre-treated with hybrid film cured by UV: Influence of photoinitiator concentration on the corrosion resistance, *Journal of the Chilean Chemical Society*, v. 57, p. 1199-1203, 2012.
6. Kunst, S. R.; Matos, J. F.; Malfatti, C. F., Obtención y caracterización de revestimientos protectores a base de silanos para la protección de aceros galvanizados, *Información Tecnológica*, v. 22, p. 67-76, 2011.
7. Kunst, S. R.; Korb, M. A.; Menezes, T. L; Tessaro G.; Malfatti, C. F., Influência do processo de cura sobre as propriedades de filmes híbridos obtidos por sol-gel, *REM. Revista Escola de Minas*, 66(3), p. 305-312, 2013.
8. Kunst, S. R.; Santana, J. A.; Ludwig G. A.; Oliveira, C. T.; Matos, J. F.; Muller, I. L.; Sarmiento, V. H. V.; Malfatti, C. F., Corrosion resistance of hybrid films applied on tin

---

plate: precursor solution acidified with hydrochloric acid, *Materials Science Forum*, v. 775-776, p. 370-374, 2014.

9. Kunst, S. R.; Cardoso, H. R. P.; Santana, J. A.; Sarmiento, V. H. V.; Muller, I. L.; Malfatti, C. F., Corrosion resistance of siloxane-poly(methyl methacrylate) hybrid films modified with acetic acid on tin plate substrates: Influence of tetraethoxysilane addition, *Applied Surface Science*, v. 298, p. 1-11, 2014.

10. Kunst, S. R.; Ludwig, G. A.; Santana, J. A.; Sarmiento, V. H. V.; Bertoli, P.; Menezes, T. L.; Ferreira, J. Z.; Malfatti, C. F., Elaboração e caracterização de filmes híbridos siloxano-PMMA preparados pelo processo sol-gel sobre folhas de flandres: influência do pH do sol, *Ciência e Tecnologia dos Materiais*, v. 26, p. 33-38, 2014.

11. Kunst, S. R.; Ludwig, G. A.; Cardoso, H. R. P.; Santana, J. A.; Sarmiento, V. H. V.; Malfatti, C. F., Hybrid films with (trimethoxysilylpropyl) methacrylate (TMSM), poly (methyl methacrylate) PMMA and tetraethoxysilane (TEOS) applied on tinplate, *Materials Research (São Carlos)*, v. 17, p. 75-81, 2014.

12. Murillo-Gutié; Ansart, F.; Bonino, Jean-pierre; Kunst, S. R.; Malfatti, C. F., Architectural optimization of an epoxy-based hybrid sol-gel coating for the corrosion protection of a cast Mg-Nd-Gd-Zr-Zn alloy, *Applied Surface Science*, v. 309, p. 62-73, 2014.

13. Kunst, S. R.; Beltrami, L. V. R.; Cardoso, H. R. P.; Vega, M. R. O.; Menezes, T. L.; Malfatti, C. F., The effects of curing temperature on bilayer and monolayer hybrid films: mechanical and electrochemical properties, *Journal of Applied Electrochemistry*, v. 44, p. 759-771, 2014.

14. Kunst, S. R.; Beltrami, L. V. R.; Cardoso, H. R. P.; Vega, M. R. O.; Baldin, E. K. K.; Menezes, T. L.; Malfatti, C. F., Effect of curing temperature and architectural (monolayer and bilayer) of hybrid films modified with polyethylene glycol for the corrosion protection on tinplate. *Materials Research (São Carlos)*, v. 17, p. 1071-1081, 2014.

- 
15. Kunst, S. R.; Beltrami, L. V. R.; Cardoso, H. R. P.; Menezes, T. L.; Malfatti, C. F., UV curing paint on hybrid films modified with plasticizer diisodecyl adipate applied on tinplate: the effects of curing temperature and the double layer, *Industrial & Engineering Chemistry Research*, p. 141122102744007, 2014.
16. Kunst, S. R.; Cardoso, H. R. P.; Oliveira, C. T.; Silva Filho, C. I.; Sarmiento, V. H. V.; Menezes, T. L.; Muller, I.L.; Malfatti, C. F., Influence of tetraethoxysilane addition in siloxane-poly (methyl methacrylate) hybrid films applied on galvanized steel, *International Journal of Electrochemical Science*, v. 8, p. 11984-12004, 2013.
17. Kunst, S. R.; Ludwig, G. A.; Vega, M. R. O.; Malfatti, C. F., The influence of adding corrosion inhibitor and pH on the electrochemical properties of hybrid films applied to galvanised steel, *Ingenieria e Investigacion*, v. 33, p. 17-21, 2013.
18. Kunst, S. R.; Ludwig, G. A.; Matos, J. F.; Malfatti, C. F., Estudio morfológico y electroquímico de la influencia del tiempo de hidrólisis en la obtención de una película híbrida con adición de iones cerio para la protección contra la corrosión de aceros galvanizados, *Revista Facultad de Ingeniería Universidad de Antioquia*, v. 69, p. 25, 2013.
19. Kunst, S.R.; Matos, J. F.; Ludwig, G. A.; Antonini, L. M.; Fuhr, L. T.; Malfatti, C. F., Acero galvanizado pre-tratado con películas híbridas obtenido por recubrimiento por inmersión: influencia de la velocidad de retirada del substrato del sol, *Avances en Ciencias e Ingeniería*, v. 4, p. 97-107, 2013.
20. Kunst, S.R.; Ludwig, G. A.; Vega, M. R. O.; Oliveira, C. T.; Malfatti, C. F., Corrosion resistance of hybrid films applied on tin plate: Precursor solution acidified with nitric acid (pH=3) STEEL, *Revista DYNA (Medellín)*, V. 81, n. 188, p. 11-19, Dezembro de 2014.
21. Kunst, S. R. ; Cardoso, H. R. P. ; Beltrami, L. V. R. ; Oliveira, C. T. ; Menezes, T. L.; Ferreira, J. Z. ; Malfatti, C. F., New sol-gel formulations to increase the barrier effect of a protective coating against the corrosion and wear of galvanized steel, *Materials Research (São Carlos)*, 2015.

---

22. Kunst, S. R.; Cardoso, H. R. P. ; Beltrami, L. V. R. ; Santana, J. A.; Sarmiento, V. H. V.; Muller, I. L.; Malfatti, C. F., Characterization of siloxane-poly(methyl methacrylate) hybrid films obtained on a tinplate substrate modified by the addition of organic and inorganic acids. *Materials research (são carlos. Impresso)*, 2015.