



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



ENG 02298 TRABALHO DE DIPLOMAÇÃO

**OBTENÇÃO E AVALIAÇÃO DE REVESTIMENTOS DE SILANO E
TANINO PARA A SUBSTITUIÇÃO DA CROMATIZAÇÃO EM AÇOS
GALVANIZADOS**

Douglas Margarezzi Schmidt
00180677

Orientador: Prof. Dr. Álvaro Meneguzzi
Co-orientadores: Vitor Bonamigo Moreira
Bruno Pienis Garcia

Porto Alegre, Junho de 2016.

“Mis afanes y desvelos no tienen más objeto que el bien general y en esta inteligencia no hago caso de todos esos malvados que tratan de dividirnos. Así pues, trabajemos con empeño y tesón, que si las generaciones presentes nos son ingratas, las futuras venerarán nuestra memoria.”

Martín Miguel de Güemes

AGRADECIMENTOS

Acima de tudo, aos meus pais Jose e Graciela, e ao meu irmão Lucas, pelo sacrifício, amor e incentivo, por estarem sempre comigo compartilhando momentos de angústia e alegria em toda essa trajetória. A eles expressei o meu maior agradecimento.

Aos meus avós, Helma, Odete e Alcides, que sempre estiveram dispostos a ajudar quando eu mais precisei.

A UFRGS, por me dar a oportunidade de ampliar meus conhecimentos tanto dentro quanto fora do país. A todos os seus funcionários, que trabalham todos os dias para manter essa universidade erguida, apesar de todas as adversidades.

Ao pessoal do Laboratório de Corrosão, Proteção e Reciclagem de Materiais (LACOR), principalmente ao Vitor, ao Bruno e à Gabriela, por fornecerem seu tempo e conhecimento para que eu pudesse realizar esse trabalho.

A todos os professores, em especial ao meu orientador Dr. Álvaro Meneguzzi, pelas palavras e ensinamentos dignos de um grande mestre, não só durante a realização deste trabalho mas também me orientando durante a graduação. Não poderia deixar de agradecer também à professora Dra. Ruth Marlene Campomanes Santana, sua confiança e disponibilidade em toda a carreira acadêmica fizeram a diferença na minha vida.

Aos meus amigos e amigas, pelas histórias de todos esses anos e pelos momentos inesquecíveis que marcaram minha memória e meu coração. Se eu não tivesse dividido esse tempo com eles, grande parte desse caminho não teria sentido.

A todas as pessoas com quem troquei experiências e palavras que, de alguma forma, já não tenho mais contato.

SUMÁRIO

| | |
|--|------------------|
| <u>LISTA DE FIGURAS</u> | <u>6</u> |
| <u>LISTA DE TABELAS</u> | <u>8</u> |
| <u>RESUMO</u> | <u>9</u> |
| <u>1. INTRODUÇÃO</u> | <u>10</u> |
| <u>2. OBJETIVOS</u> | <u>12</u> |
| 2.1 OBJETIVO GERAL | 12 |
| 2.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS | 12 |
| <u>3. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA</u> | <u>13</u> |
| 3.1 CORROSÃO | 13 |
| 3.1.1 Métodos de proteção | 13 |
| 3.1.1.1 Proteção catódica | 14 |
| 3.1.1.2 Proteção anódica | 14 |
| 3.1.1.3 Proteção por barreira | 14 |
| 3.2 REVESTIMENTOS PROTETORES | 15 |
| 3.2.1 Revestimentos a base de cromatos | 15 |
| 3.2.2 Revestimentos a base de silanos | 16 |
| 3.2.2.1 Mecanismos de formação do revestimento | 16 |
| 3.2.2.2 Mecanismos de proteção do revestimento | 20 |
| 3.2.2.3 Viniltriétoxisilano (VTES) | 20 |
| 3.2.2.4 Silanos com inibidores | 21 |
| 3.3 INIBIDORES | 21 |
| 3.3.1 Taninos | 21 |
| 3.3.1.1 Taninos condensados | 22 |
| 3.4 TÉCNICAS ANALÍTICAS | 23 |
| 3.4.1 Polarização potenciodinâmica | 23 |
| 3.4.2 Impedância eletroquímica | 24 |

| | |
|---|-----------|
| 3.4.3 Espectroscopia no infravermelho | 25 |
| 3.4.4 Microscopia eletrônica | 26 |
| 3.4.5 Corrosão por exposição à atmosfera úmida saturada | 26 |
| 4. MATERIAIS E MÉTODOS | 27 |
| 4.1 MATERIAIS | 27 |
| 4.2 MÉTODOS | 27 |
| 4.2.1 Preparação das amostras com revestimento | 27 |
| 4.2.1.1 Soluções à base de silano | 27 |
| 4.2.1.2 Limpeza e desengraxe da superfície | 28 |
| 4.2.1.5 Imersão e cura | 29 |
| 4.2.1.4 Cromatização | 29 |
| 4.2.1.5 Nomenclatura das amostras | 30 |
| 4.2.2 Métodos de análise | 30 |
| 4.2.2.1 Ensaio eletroquímico | 30 |
| 4.2.2.2 Ensaio de corrosão acelerada em câmara úmida | 31 |
| 4.2.2.3 Microscopia eletrônica de varredura e energia dispersiva de raios X | 31 |
| 4.2.2.4 Espectroscopia de infravermelho por transformada de Fourier (FTIR) | 32 |
| 5. RESULTADOS E DISCUSSÃO | 33 |
| 5.1 Polarização potenciodinâmica | 33 |
| 5.2 Impedância eletroquímica | 35 |
| 5.3 Câmara úmida | 38 |
| 5.4 MEV/EDS | 40 |
| 5.5 FTIR | 47 |
| 6. CONCLUSÃO | 50 |
| 7. SUGESTÕES PARA FUTUROS TRABALHOS | 51 |
| 8. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS | 52 |

LISTA DE FIGURAS

| | |
|---|----|
| Figura 1. Estruturas químicas de: (a) um mono-silano; (b) um bi-silano. _____ | 16 |
| Figura 2. Taxas de hidrólise e condensação de um silano típico em função do pH. _____ | 17 |
| Figura 3. Revestimento de silano formado durante o processo de deposição, antes da condensação. _____ | 18 |
| Figura 4. Influência da temperatura de cura na espessura do filme de BTSE 5% depositado em alumínio. _____ | 19 |
| Figura 5. Influência do tempo de cura na espessura e no índice de refração de um revestimento de BTSE 5% sobre o alumínio. _____ | 19 |
| Figura 6. Mecanismo de proteção do silano. _____ | 20 |
| Figura 7. Monômero do silano VTES. _____ | 20 |
| Figura 8. Modelo estrutural de um tanino condensado. _____ | 22 |
| Figura 9. Curva de polarização de um material qualquer com as retas de Tafel. _____ | 23 |
| Figura 10. Modelo de descrição de uma célula eletroquímica. _____ | 24 |
| Figura 11. Diagrama de Nyquist hipotético e seu respectivo circuito elétrico. _____ | 25 |
| Figura 12. Soluções de silano VTES e Tanino: a) VTES puro; b) VTES e Tanino 2g/L; c) VTES e Tanino 10g/L. _____ | 28 |
| Figura 13. Esquema de desengraxe das chapas galvanizadas. _____ | 28 |
| Figura 14. Processo de imersão utilizado para as amostras. _____ | 29 |
| Figura 15. Célula utilizada para os ensaios eletroquímicos. _____ | 31 |
| Figura 16. Amostra confeccionada para o ensaio de FTIR. _____ | 32 |
| Figura 17. Curvas de polarização potenciodinâmica para as amostras TM 2, TM 10, e S após 1 hora de imersão em uma solução de NaCl 0,1 M. _____ | 33 |
| Figura 18. Curvas de polarização potenciodinâmica para as amostras TG 2, TG 10, e S após 1 hora de imersão em uma solução de NaCl 0,1 M. _____ | 34 |
| Figura 19. Curvas de polarização potenciodinâmica para as amostras TM 10, TG 2, B, C e S após 1 hora de imersão em uma solução de NaCl 0,1 M. _____ | 34 |
| Figura 20. Curvas de polarização potenciodinâmica para as amostras TM 2, TG 10, B e C após 1 hora de imersão em uma solução de NaCl 0,1 M. _____ | 35 |
| Figura 21. Diagramas de Nyquist para as amostras TG 2, TG 10, TM 2, TM 10, S e B após 3 horas de imersão em NaCl 0,1 M. _____ | 36 |
| Figura 22. Diagramas de Nyquist para as amostras TG 2, TG 10, TM 2, TM 10, S e B após 24 horas de imersão em NaCl 0,1 M. _____ | 36 |

| | |
|--|----|
| Figura 23. Diagramas de Nyquist para as amostras TG 2, TG 10, TM 2, TM 10, C, S e B após 1 semana da primeira imersão em NaCl 0,1 M exposta ao ar. _____ | 37 |
| Figura 24. Diagramas de Nyquist para as amostras TG 2, TG 10, TM 2, TM 10, S, C e B após 1 mês de imersão em NaCl 0,1 M. _____ | 37 |
| Figura 25. Diagramas de Nyquist para as amostras TG 2, TG 10, TM 2, TM 10, S e B após 1 mês da primeira imersão em NaCl 0,1 M e expostas ao ar. _____ | 38 |
| Figura 26. Amostras avaliadas no ensaio de câmara úmida após 15 dias. _____ | 40 |
| Figura 27. Micrografia obtida por MEV e espectro de EDS para o ponto demarcado na micrografia para a amostra B. _____ | 41 |
| Figura 28. Micrografia obtida por MEV e espectro de EDS para o ponto demarcado na micrografia para a amostra C. _____ | 41 |
| Figura 29. Micrografia obtida por MEV e espectro de EDS para o ponto demarcado na micrografia para a amostra S. _____ | 42 |
| Figura 30. Micrografia obtida por MEV e espectro de EDS para o ponto demarcado na micrografia para a amostra TG 10. _____ | 43 |
| Figura 31. Micrografia obtida por MEV e espectro de EDS para o ponto demarcado na micrografia para a amostra TM 10. _____ | 44 |
| Figura 32. Micrografia obtida por MEV e espectro de EDS para o ponto demarcado na micrografia para a amostra TG 2. _____ | 45 |
| Figura 33. Micrografia obtida por MEV e espectro de EDS para o ponto demarcado na micrografia para a amostra TM 2. _____ | 46 |
| Figura 34. Espectro no infravermelho para as amostras contendo silano e tanino (TM 2, TG 2, TM 10, TG 10) em comparação com uma branca (B). _____ | 49 |

LISTA DE TABELAS

| | |
|--|----|
| Tabela 1. Composição dos revestimentos e sua relação com as variáveis do processo de imersão. _____ | 30 |
| Tabela 2. Resultados obtidos a partir do ensaio em câmara úmida. _____ | 39 |
| Tabela 3. Elementos encontrados no ponto demarcado na micrografia para a amostra B. _____ | 41 |
| Tabela 4. Elementos encontrados no ponto demarcado na micrografia para a amostra C. _____ | 42 |
| Tabela 5. Elementos encontrados no ponto demarcado na micrografia para a amostra S. _____ | 42 |
| Tabela 6. Elementos encontrados no ponto demarcado na micrografia para a amostra TG 10. _____ | 43 |
| Tabela 7. Elementos encontrados no ponto demarcado na micrografia para a amostra TM 10. _____ | 44 |
| Tabela 8. Elementos encontrados no ponto demarcado na micrografia para a amostra TG 2. _____ | 45 |
| Tabela 9. Elementos encontrados no ponto demarcado na micrografia para a amostra TM 2. _____ | 47 |
| Tabela 10. Elementos encontrados nos respectivos pontos demarcados nas micrografias para as amostras contendo tanino (TM 2, TG 2, TM 10, TG 10), a amostra contendo silano (S) e o branco (B). _____ | 47 |
| Tabela 11. Identificação dos grupos funcionais para análise de FTIR. _____ | 48 |

RESUMO

O meio ambiente é uma das grandes preocupações do último século. Em todos os campos estão sendo desenvolvidas pesquisas sobre métodos e produtos que, de alguma forma, sejam ambientalmente favoráveis, e no campo de revestimentos não é diferente.

Os revestimentos à base de cromatos são altamente eficientes no tocante à corrosão, além de possuírem baixo custo na sua aplicação. Os íons presentes em tais revestimentos (Cr^{+6}) são tóxicos e cancerígenos, por isso a sua substituição é alvo de estudos. Os silanos apresentam propriedades de barreira quando aplicados como revestimentos, porém sua eficiência é pequena quando utilizado isoladamente. Devido a isto, o uso de inibidores nestes revestimentos vem ganhando força, por elevarem as propriedades originais do silano. Os taninos podem ser utilizados como inibidores, porém, o estudo de seu uso em conjunto com silanos ainda não foi muito explorado.

O objetivo deste trabalho é obter um revestimento à base de silano contendo tanino como inibidor e avaliar suas propriedades anticorrosivas no aço galvanizado. Utilizou-se duas concentrações de tanino na solução precursora (10g/L e 2g/L) e dois tempos de imersão (8 e 15 minutos) como variantes. Foram realizados ensaios de polarização potenciodinâmica, impedância eletroquímica, microscopia eletrônica de varredura (MEV), *energy dispersive spectroscopy* (EDS), corrosão acelerada em câmara úmida e *Fourier transform infrared spectroscopy* (FTIR).

Os resultados obtidos mostraram que o revestimento contendo tanino e silano foi obtido e apresentou propriedades melhores que o revestimento de silano isolado, porém ainda são inferiores quando comparadas com os revestimentos cromatizados. A amostra contendo 10 g/L de tanino na solução precursora do revestimento apresentou melhores propriedades na corrosão acelerada. O tempo de imersão também afetou o revestimento final formado.

1. INTRODUÇÃO

A corrosão é um tema de extrema importância e está associado à economia e segurança do setor industrial. As perdas econômicas geradas pela corrosão afetam setores vitais, tais como os petroquímico, agropecuário, civil, naval e o automotivo, que movimentam fortemente o fluxo de dinheiro no Brasil e no mundo. Além disso, os danos gerados pela corrosão podem afetar a segurança de estruturas metálicas podendo ocasionar acidentes graves através da redução das propriedades mecânicas dos materiais utilizados (1).

Grande parte dos equipamentos e estruturas utilizadas pelas indústrias é composta por materiais metálicos, que aliam excelentes propriedades mecânicas e baixo custo, o que proporciona versatilidade em seu uso (2). Em grande parte das aplicações, se torna importante o uso de revestimentos, tanto para evitar perdas significativas e aumentar a conservação dos materiais, quanto para aumentar a resistência à corrosão dos materiais metálicos. O processo de revestimento consiste em formar uma película protetora na superfície do metal que pode ser de origem metálica, cerâmica, orgânica ou inorgânica. Um exemplo de material revestido é o aço galvanizado, onde a camada de zinco atua como metal de sacrifício, impedindo a corrosão do metal base. Ainda assim, apesar de estar protegido, após o consumo total da camada de zinco, o aço pode vir a corroer. Por isso, para muitas aplicações é utilizado um sistema de pintura complementar com pré-tratamento quando o material é submetido a ambientes corrosivos, aumentando sua vida útil e a eficiência (3). A aplicação posterior de revestimentos de conversão confere excelentes propriedades de corrosão, como por exemplo a cromatização a base de cromo hexavalente, amplamente utilizada na indústria. Entretanto, o uso deste tipo de revestimento está sendo cada vez mais restringido por apresentar alta toxicidade e agressividade ao meio ambiente. Portanto a busca por alternativas efetivas e de baixo custo tem aumentado.

Uma alternativa para contornar os problemas da cromatização é a aplicação de revestimentos a base de silanos, compostos híbridos orgânicos-inorgânicos usados como agentes de acoplamento, capazes de atuarem como barreira à corrosão através do impedimento da passagem de eletrólito para a superfície do substrato. Apesar de causarem menor impacto ambiental, não possuem propriedades protetivas efetivas em caso de ruptura do filme formado ou se apresentarem falhas ou poros na estrutura,

por não apresentarem caráter inibidor se houver a penetração de eletrólito. Neste caso pode-se recorrer à adição de inibidores no processo de formação do filme de silano, o tanino por exemplo, ainda pouco explorado neste campo científico. O tanino é um composto natural de origem vegetal, biodegradável. Inclusive, o tanino é inofensivo ao meio ambiente e alguns autores discutem suas aplicações como inibidores de corrosão, conferindo propriedades anticorrosivas em metais (4).

Este trabalho tem como objetivo obter e avaliar filmes de silano VTES (Trietoxivinilsilano) na presença do tanino de acácia negra Weibull como inibidor de corrosão comparando com os resultados obtidos com o filme de silano puro, com o filme obtido a partir da cromatização e com a placa galvanizada sem revestimento.

2. OBJETIVOS

2.1 OBJETIVO GERAL

O Objetivo geral deste trabalho é obter um revestimento de silano VTES com a presença do tanino como inibidor sobre placas de aço galvanizado.

2.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS

Os objetivos específicos deste trabalho são os seguintes:

- I. Estudar o desempenho anticorrosivo do revestimento de silano VTES com a presença do tanino como inibidor sobre placas de aço galvanizado.
- II. Avaliar o desempenho do revestimento formado em diferentes tempos de imersão e diferentes concentrações de inibidor.
- III. Estudar as perdas de propriedades do revestimento de silano e tanino formado em função do tempo.
- IV. Comparar o revestimento de silano VTES e tanino com o revestimento cromatizado, com o revestimento de silano VTES puro e com a placa galvanizada sem revestimento.

3. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

3.1 Corrosão

A corrosão é um processo destrutivo ou de desgaste de um material causado pela ação do meio em que está disposto e que pode trazer serias consequências nos âmbitos técnico e econômico. Os materiais metálicos apresentam alta versatilidade de propriedades, entretanto, podem ser afetadas e diminuídas drasticamente se sofrerem corrosão. Em geral, a corrosão é espontânea e ocorre a partir de reações de oxirredução, nas quais ocorrem redução e oxidação entre os elementos deste sistema, formando compostos mais estáveis que os predecessores (1).

Um estudo realizado nos Estados Unidos aponta que a corrosão dos metais custa \$300 bilhões de dólares por ano para o país, considerando dados de 1995. De modo geral, procura-se reduzir os custos relacionados com corrosão, além de aumentar a vida útil de um determinado material (5).

A corrosão pode aparecer de diversas formas considerando-se a forma de ataque e os mecanismos de suas diferentes causas. Deve-se avaliar as condições em que se vai aplicar um dado material, estudando-se o meio e seus mecanismos de interação para buscar medidas adequadas de controle. Uma das saídas para essas questões é o uso de revestimentos de proteção à corrosão, através de métodos eficientes que aumentem a vida útil do material metálico.

3.1.1 Métodos de proteção

Para proteger um material de atividades corrosivas, se pode modificar o metal de uso por outro que não corroerá, ou mudar o meio através da adição de inibidores, por exemplo. As vezes estes métodos não podem ser aplicados e utilizam-se outros meios para buscar proteção à corrosão. Uma alternativa para evitar a corrosão de um material metálico é formar uma camada protetora sobre sua superfície, que possua aderência e resistência mecânica adequadas, além de evitar o contato do metal base com o meio corrosivo. De maneira geral, essa camada pode ser de vários tipos: metálica, cerâmica, inorgânica ou orgânica e pode ser aplicada de diferentes maneiras (6).

Os métodos de proteção à corrosão podem ser divididos em 3 classes amplas: catódica, anódica e por barreira.

3.1.1.1 Proteção catódica

A proteção catódica é uma técnica aplicada em vários campos, sendo especialmente utilizada para instalações metálicas enterradas ou submersas, quando estão em contato constante com algum eletrólito. O tempo de proteção que se obtém utilizando esta técnica é ilimitado, desde que a manutenção do ânodo seja constante e efetiva e que também não haja outra interferência no sistema montado, mesmo que não tenha sido aplicado algum revestimento protetor (1).

Essa proteção ocorre quando se conecta o metal base, a proteger, com um metal menos nobre, que se comporta como ânodo, sendo este consumido através de reações com o meio em vez do substrato (6).

O revestimento metálico fundamentado na proteção catódica que é mais utilizado é obtido no aço galvanizado, onde o metal base – aço – é imerso em zinco fundido para a obtenção da camada protetora, muito utilizado em estruturas para a indústria (7). O zinco possui potencial de oxidação maior que o do ferro contido no aço, portanto corroerá preferencialmente, atuando como ânodo no sistema se houver contato de todos os metais presentes com o meio corrosivo.

3.1.1.2 Proteção anódica

A proteção anódica é muito aplicada em ambientes extremamente corrosivos e também oferece meios de monitorar as taxas de corrosão desses sistemas em meios severos (5). Essa proteção é obtida através da passivação da superfície do metal, formando uma película protetora e aderente através da aplicação de uma corrente externa, que gera a polarização anódica. Porém, existe um número limitado de metais que podem atingir a passivação, devido a isso é utilizada em menor escala comparado com os outros sistemas de proteção (7).

3.1.1.3 Proteção por barreira

A proteção por barreira consiste em proteger o metal do meio ambiente através de um revestimento que atue como isolante e impeça a penetração de eletrólito existente no meio. Dentre os tipos de revestimento por barreira, há os orgânicos, inorgânicos, metálicos e cerâmicos (7).

Os revestimentos inorgânicos são constituídos de compostos depositados ou formados na superfície do metal. Os mais utilizados para este tipo de proteção são

vidros, porcelanas, óxidos, carbetos, nitretos e silicetos. Os principais processos que se utiliza para obter os revestimentos, através da reação entre o substrato e o meio, são a anodização, a fosfatização e a cromatização (1).

Os revestimentos orgânicos são os mais utilizados para a proteção do alumínio, do aço e do zinco frente à corrosão atmosférica, e o sistema mais utilizado é o de pintura (6). Uma vantagem destes revestimentos é a possibilidade de incorporação de inibidores na formação do revestimento, o que tarda ou inibe o processo corrosivo (7).

3.2 REVESTIMENTOS PROTETORES

Como já foi dito, uma das maneiras de proteção contra a corrosão é a aplicação de um revestimento protetor sobre a superfície do material metálico. Os metais como o aço utilizam um sistema de revestimento, um exemplo deste tipo de material é o aço galvanizado, que possui uma camada de zinco e ou ligas de Fe-Zn na superfície. Além disso, para que se aumente a efetividade da proteção contra a corrosão, se aplica um sistema de pré-tratamento sobre a camada de zinco, podendo este ser um revestimento de conversão, como por exemplo a cromatização. Porém tais revestimentos estão sendo gradativamente abolidos do meio industrial, abrindo espaço para novas tecnologias que afetem em menor grau o meio ambiente, como o uso de silanos (8).

3.2.1 Revestimentos a base de cromatos

A cromatização é um processo de conversão em que o revestimento é obtido através da imersão do metal em soluções contendo cromatos ou ácido crômico. Para o zinco, ele é aplicado especialmente para aumentar a resistência à corrosão. Possui alta eficiência quando comparado com outros sistemas que cumprem a mesma função e ainda é muito utilizada industrialmente. No entanto, o cromo hexavalente, presente nas soluções utilizadas para formar estes revestimentos, é tóxico, cancerígeno e afeta de outras maneiras todo o meio ambiente (9).

Tornou-se, então, necessário buscar outros sistemas para substituição. O cromo trivalente passou a ser utilizado, porém com desempenho não satisfatório quando comparado com o cromo hexavalente. Assim, sistemas sem o uso de cromo têm sido desenvolvidos em todo o mundo. Revestimentos a base de silanos vem

ganhando espaço no campo da pesquisa, inclusive com o uso de inibidores, como o tanino (10).

3.2.2 Revestimentos a base de silanos

Os silanos são alcóxidos de silício híbridos por apresentarem em sua estrutura grupos orgânicos e inorgânicos. Os grupos inorgânicos apresentam características de materiais cerâmicos, aumentando a resistência, durabilidade e adesão ao substrato, ao passo que os grupos orgânicos dão as características funcionais do revestimento (11).

Revestimentos com silano são basicamente a primeira camada de uma barreira híbrida orgânica-inorgânica em contato com a superfície de um metal. Os agentes de silano utilizados nestes tipos de revestimentos tem estrutura geral de $(RO)_3SiR'$, onde RO é um grupo alcoxi hidrolisável (etóxi ou metóxi) e R' um grupo organofuncional capaz de reagir com a película orgânica. Eles podem ser classificados em mono-silanos e bi-silanos. Basicamente, a diferença está na quantidade de grupos hidrolisáveis, presentes em dobro nos bi-silanos. A Figura 1 mostra as estruturas genéricas para um mono-silano e um bi-silano (12).

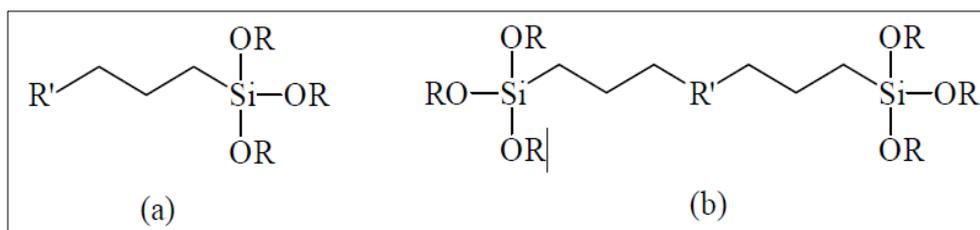


Figura 1. Estruturas químicas de: (a) um mono-silano; (b) um bi-silano.

3.2.2.1 Mecanismos de formação do revestimento

A formação de filmes de silano é baseada em três passos: hidrólise, deposição e cura. Geralmente utiliza-se uma solução de água e etanol para a hidrólise do silano, onde ocorre a geração de grupos silanois (SiOH), de acordo com a reação abaixo. (11) (13) (14).



A hidrólise ocorre antes da aplicação do revestimento, onde acontece a formação dos grupos silanois (Si-OH) e precede as reações de condensação

(polimerização ou cura). Nesta etapa é importante que a reação de condensação seja mínima, para que a eficiência da reação de formação do silanol seja alta. Desta maneira, aumenta-se a quantidade de grupos silanol ligados à superfície metálica, proporcionando um filme protetor mais homogêneo, compacto e denso (15). A formação de um revestimento adequado depende de vários fatores: composição, pH e temperatura da solução precursora; tempo de hidrólise; tempo de deposição; temperatura e tempo de cura (10) (12).

A composição da solução leva em consideração a quantidade de água, álcool e de silano presentes, uma vez que a preparação destas soluções utiliza tais produtos como precursores. A proposta de silanos é, principalmente, a substituição de compostos tóxicos. Assim, estudou-se o uso de etanol como solvente, com a utilização de água para reduzir sua inflamabilidade, ficando então, em proporções de 50% em massa para cada componente (12). A concentração de silano influencia diretamente a espessura da camada formada. Quanto maior a concentração de silano, maior será o filme formado e maior será a proteção à corrosão. Em contra partida, o filme formado pode não ser suficientemente aderente ao substrato, logo deve-se buscar a concentração ideal para certa aplicação. Para um silano bis-trietoxisililetano (BTSE), a concentração mínima de silano para que haja a formação do revestimento é de 2% (11).

O pH da solução precursora do revestimento determina a taxa de hidrólise e condensação da reação. Para a preparação da solução para o processo de hidrólise o pH deve ser ajustado onde a curva de hidrólise apresente seu máximo e a de condensação o seu mínimo (16). A Figura 2 mostra as taxas de hidrólise e condensação para um silano típico em função do pH.

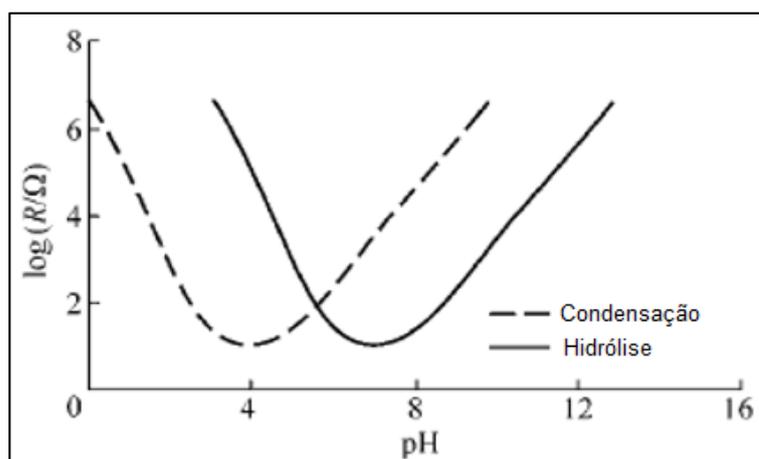


Figura 2. Taxas de hidrólise e condensação de um silano típico em função do pH.

O tempo de hidrólise de soluções com silano é extremamente importante para que o revestimento anticorrosivo tenha um bom desempenho. Dependendo do tipo de silano o tempo pode variar. Para silanos à base álcool a faixa de tempo de hidrólise é de 18 – 48 horas. (11)

O tempo de deposição é outro fator a ser considerado no processo. A deposição do filme, que é a segunda etapa de formação do revestimento, pode ser realizada tanto por deposição eletro assistida quanto por imersão. Geralmente ela é realizada a partir da imersão do metal base na solução hidrolisada de silano, por ser mais simples, rápida e barata. Estudos realizados mostram que o filme de silano, sem adição de outros componentes (inibidores), gerado a partir de diferentes tempos de imersão não varia fora da faixa de 30 segundos e 30 minutos. A adsorção do silano à superfície metálica é instantânea, através das ligações de hidrogênio entre o silanol e as hidroxilas presentes na superfície do metal. Os silanois que não estiverem ligados na superfície do metal se ligam entre si, formando um filme reticulado. A Figura 3 mostra a configuração de um revestimento de silano. (12) (17).

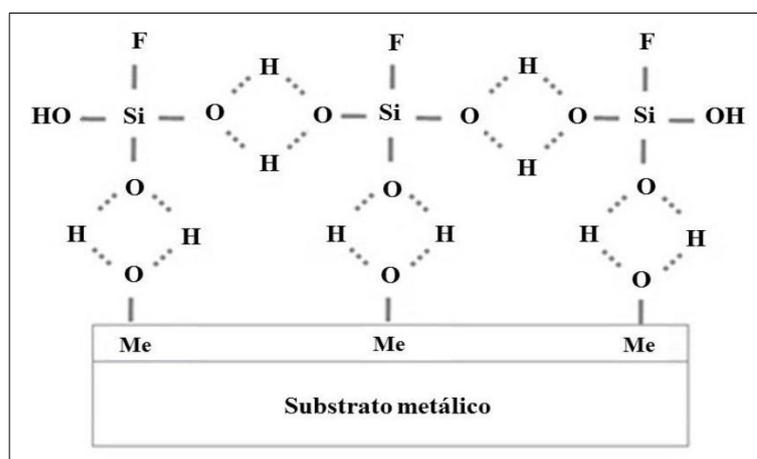


Figura 3. Revestimento de silano formado durante o processo de deposição, antes da condensação.

A letra F da figura acima representa os grupos organofuncionais de alguns silanos (11). A cura é o processo que sucede a imersão, onde ocorre o processo de reticulação da película de silano, ou seja, ocorre a formação de ligações covalentes metalo-siloxano e siloxano na superfície (12). Se a cura do silano ocorrer em um tempo ou temperatura baixos, o revestimento perde a eficiência pela não reticulação das ligações químicas. A Figura 4 mostra a influência da temperatura de cura na espessura do filme formado, evidenciando um aumento da compactação e redução da espessura do filme a partir de 100°C (linha azul). A linha rosa mostra a uniformidade

da camada formada em função da temperatura de cura em termos de porcentagem, que se mantém estável nesta faixa de temperatura de cura (18).

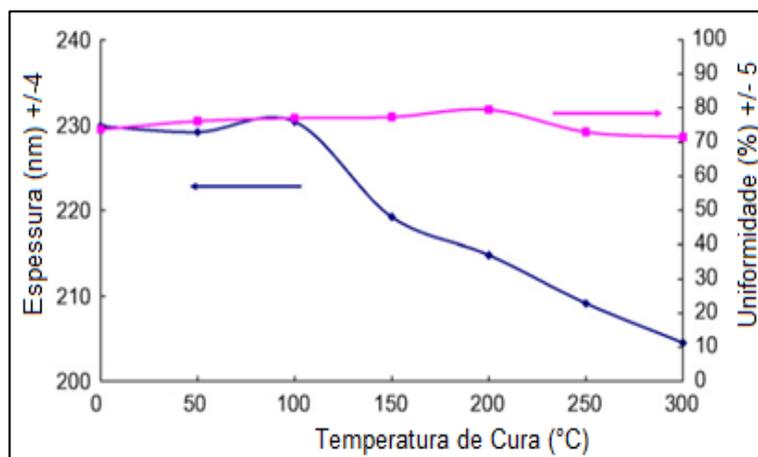


Figura 4. Influência da temperatura de cura na espessura do filme de BTSE 5% depositado em alumínio.

A Figura 5 mostra um estudo realizado sobre o efeito do tempo de cura do silano BTSE a 200°C na espessura e no índice de refração do filme sobre um substrato de alumínio. Ocorre um aumento do índice de refração com o tempo devido à maior densificação do filme, o que diminui a transparência, enquanto que a espessura do filme diminui, até um ponto que o processo se estabiliza, por volta de 60 minutos (19).

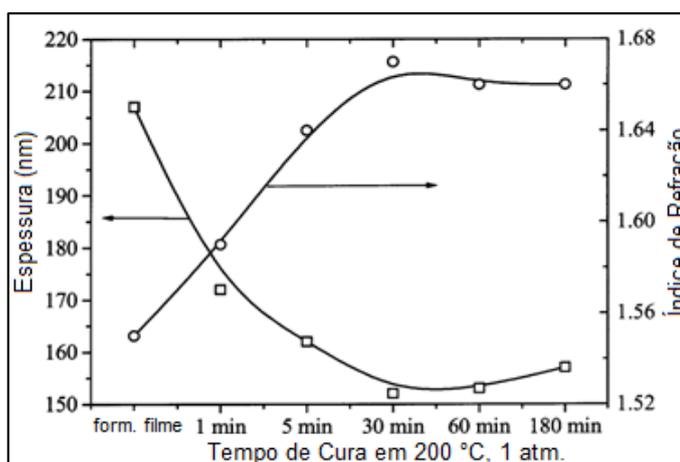


Figura 5. Influência do tempo de cura na espessura e no índice de refração de um revestimento de BTSE 5% sobre o alumínio.

3.2.2.2 Mecanismos de proteção do revestimento

A principal atuação do revestimento é como barreira física à entrada de eletrólitos que possam dar início ao processo de corrosão. (20) (16). A Figura 6 mostra o mecanismo de proteção por barreira do silano.



Figura 6. Mecanismo de proteção do silano.

Uma propriedade que confere a utilidade do silano como revestimento é a hidrofobicidade, que faz com o eletrólito não tenha contato com o substrato, impedindo que o processo de corrosão inicie. Tal propriedade se mantém ao longo do tempo (já em uso), até que ocorra a hidrólise das ligações siloxano pelo ataque da água. Então é importante que a molhabilidade seja extremamente baixa, para que o revestimento dure a maior quantidade de tempo possível. É fundamental, também, que não exista grupos funcionais hidrofílicos na estrutura molecular (16) (11).

3.2.2.3 Viniltriétoxisilano (VTES)

O silano VTES tem sido estudado e tem apresentado resultados satisfatórios em relação ao aumento da resistência à corrosão do substrato (21). O monômero correspondente ao silano VTES é mostrado na Figura 7. O silano VTES, como pode ser visto na figura, é monofuncional e estudos indicam que sua aplicação como revestimento tem resultados satisfatórios (11).

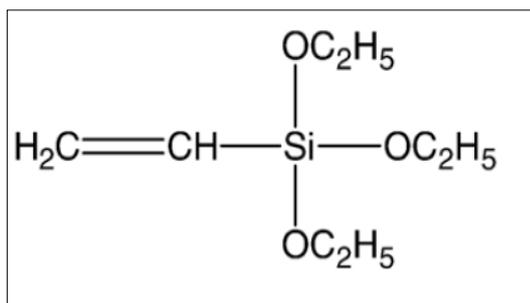


Figura 7. Monômero do silano VTES.

Estudos mostram que o silano VTES confere maior resistência à corrosão com um tempo de hidrólise de 24 horas (11).

3.2.2.4 Silanos com inibidores

Uma camada simples de silano perde o efeito de barreira rapidamente, o que gera a necessidade de um complemento, ou com o uso de outras barreiras, ou com a adição de inibidores (21). São vários os fatores que afetam o desempenho de filmes à base de silano. Filmes de silano podem apresentar micro trincas e poros que facilitam o contato do eletrólito com o substrato, aumentando a corrosão. O contato eletrólito-substrato é facilitado também se a espessura do filme formado for muito baixa, ou se não houver suficiente hidrofobicidade da película formada. Filmes muito finos atingem precocemente a saturação de suas moléculas. A reticulação que ocorre na cura também pode afetar o desempenho, além do número de ligações de metalo-siloxano, ambos que, se diminuïrem, afetam negativamente o revestimento (15) (16). Portanto, para aumentar a resistência à corrosão destas películas protetores, adiciona-se um inibidor à sua estrutura ou ao meio (12).

3.3 INIBIDORES

Inibidores são compostos químicos que reagem com a superfície do metal ou com o ambiente em que este metal está exposto. Têm a função de eliminar ou reduzir a corrosão de um determinado material quando presentes no meio corrosivo, em pequenas proporções (15). Estes diminuem a corrosão através do aumento do comportamento de polarização anódica e catódica (retas de Tafel), reduzindo o movimento dos íons presentes no eletrólito até a superfície do metal ou aumentando a sua resistência de polarização (5). Os inibidores são geralmente adicionados para conferir propriedades anticorrosivas ao longo do tempo a um dado material, ou a um revestimento, quando este não possui efeitos de auto cura, por exemplo, assim tornando-se importante em filmes a base de silanos.

3.3.1 Taninos

Taninos são uma mistura de extratos vegetais, encontrados nas plantas como o pinheiro e a acácia negra. Os taninos se dividem em duas classes: hidrolisáveis e condensados. Por possuir um alto poder antioxidante, baixo custo e não afetar

negativamente o meio ambiente e os seres vivos, a molécula de tanino vem sendo estudada no campo de proteção à corrosão (22) (23). Estudos mostraram que os taninos aumentam as propriedades anticorrosivas de materiais com revestimentos de zinco e não afetam a adesão de revestimentos posteriores (24).

3.3.1.1 Taninos condensados

Os taninos condensados podem ser encontrados na madeira e na casca dos vegetais, como a acácia e podem ou não serem solúveis em solventes orgânicos (25). Os taninos condensados são considerados os mais estáveis, a Figura 8 mostra o modelo estrutural de um tanino deste tipo.

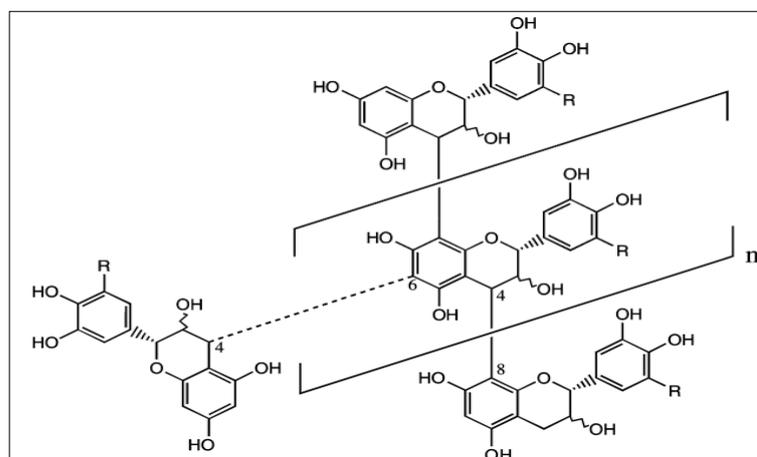


Figura 8. Modelo estrutural de um tanino condensado.

As aplicações e os estudos realizados com taninos mostraram que estes são eficientes na inibição da corrosão de aços de baixo carbono. São responsáveis pela redução de concentração do oxigênio em meios contendo ar, e formam um filme protetor na superfície do metal. O contato e interação entre o ferro e o tanino pode formar um produto inerte, estável e aderente à superfície, modificando o produto de corrosão do ferro. Este composto é chamado de ferro-tanato – formado através da reação dos íons Fe^{3+} com os polifenóis do tanino – que funciona como barreira, evitando o contato do eletrólito com o metal base (10) (25).

O tanino possui uma propriedade que varia com o pH da solução precursora do revestimento protetor. Ele pode funcionar como um inibidor catódico na corrosão do aço. Essa propriedade é elevada quanto menor for o pH desta solução (4).

3.4 TÉCNICAS ANALÍTICAS

Para avaliar as propriedades de materiais, utilizam-se técnicas analíticas adequadas que, com base em parâmetros pré-estipulados para a obtenção de resultados, permitam uma análise comparativa com a utilização destes materiais nas condições reais. A corrosão em materiais metálicos pode ser avaliada com a realização de vários ensaios analíticos, como por exemplo os ensaios eletroquímicos de impedância e polarização, ensaios de corrosão acelerada e análises de espectroscopia e microscopia.

3.4.1 Polarização potenciodinâmica

Um eletrodo está polarizado quando o seu potencial está deslocado em relação ao seu potencial de equilíbrio. A polarização é a diferença entre o potencial do eletrodo quando nele flui uma corrente e o potencial de equilíbrio, chamado de potencial de circuito aberto (OCP). É classificada da seguinte maneira: por concentração, ativação ou por resistência ôhmica. A cinética de corrosão de um metal em um dado meio é influenciada de maneira direta pela polarização e é extremamente importante para determinar a taxa de corrosão de um metal exposto a um eletrólito. A Figura 9 evidencia as curvas de polarização de um material qualquer, onde se apresentam as curvas anódicas e catódicas, que se interceptam no potencial de corrosão, onde existe um equilíbrio cinético e a corrente do sistema é zero (26) (27).

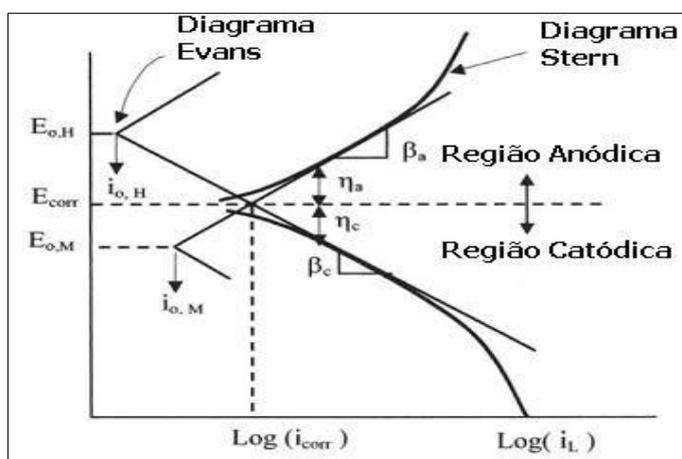


Figura 9. Curva de polarização de um material qualquer com as retas de Tafel.

As curvas de polarização são obtidas medindo-se a densidade de corrente em função do potencial, ou vice versa. Pode-se obter o potencial de corrosão e a

resistência à polarização através deste método, fatores importantes correlacionados com a corrosão.

A curva que relaciona o logaritmo da corrente com a polarização, conhecida por curva de Tafel, é bastante utilizada na determinação dos parâmetros cinéticos de corrosão. A extrapolação das retas de Tafel em relação ao potencial de corrosão possibilita a obtenção da corrente de corrosão (1).

3.4.2 Impedância eletroquímica

A técnica de espectroscopia de impedância eletroquímica (EIE) permite estudar os processos eletroquímicos que ocorrem na interface entre o eletrodo e a solução eletrolítica, através da aplicação de uma corrente alternada ou potencial alternado, variando-se a frequência. Neste método, a resistência de polarização e capacitância das camadas de metal e revestimento podem ser determinadas na mesma medida (20). Considerando os fenômenos físicos e químicos, a Figura 10 mostra uma célula eletroquímica onde R_e é a resistência do eletrólito, Z_1 uma impedância que contém sub elementos que relacionam efeitos na interface do filme (reações intermediárias, transferência de carga) com o eletrólito e uma impedância Z_2 que leva em consideração a passagem de elétrons até o substrato (28).

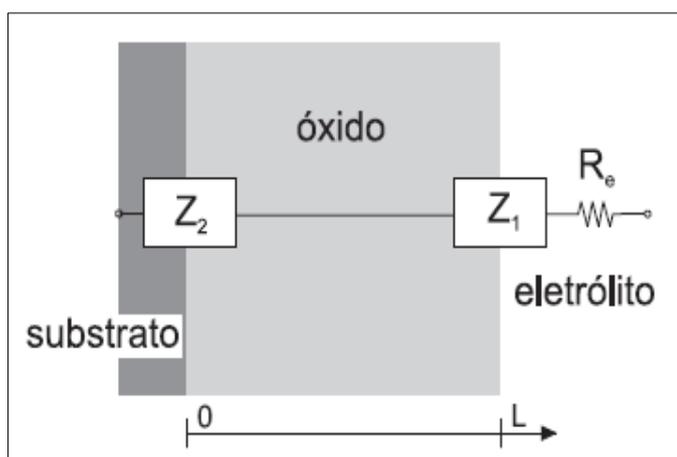


Figura 10. Modelo de descrição de uma célula eletroquímica.

Nas medidas de EIE obtém-se valores de Z em função da varredura de frequências, através de uma perturbação alternada no sistema, utilizando um sinal senoidal pequeno de excitação (27). Para visualizá-los são utilizados duas representações gráficas: a representação de Nyquist e a de Bode.

Na representação de Nyquist, os valores experimentais são representados em Z' real versus Z'' imaginário. A Figura 11 mostra um gráfico de representação de Nyquist para um processo corrosivo qualquer com seu respectivo circuito. Quanto maior o arco de impedância formado (A até B), maior a resistividade do sistema.

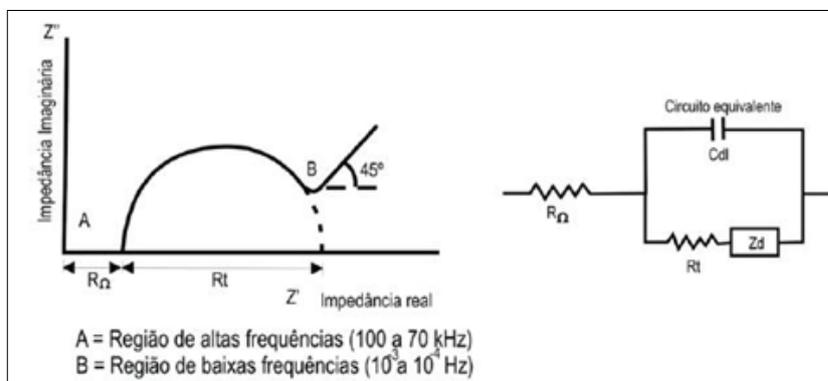


Figura 11. Diagrama de Nyquist hipotético e seu respectivo circuito elétrico.

3.4.3 Espectroscopia no infravermelho

A espectroscopia no infravermelho é considerada uma das mais importantes técnicas analíticas devido à facilidade em seu uso. Salienta-se que a técnica é extremamente fácil tendo em vista a amostragem, pois se pode obter resultados em qualquer estado físico. O processo de medição é baseado nas vibrações dos átomos em uma dada molécula. O espectro no infravermelho é obtido através da determinação da fração da radiação absorvida para cada frequência ou comprimento de onda estipulado a partir da incidência de radiação infravermelha (RI) através de uma amostra (29).

Cada frequência de absorção do espectro no infravermelho corresponde a uma frequência de vibração de uma parte de uma molécula da amostra, podendo-se assim apresentá-las em termos semi-quantitativos (30).

Os espectrofotômetros de infravermelho podem ser de dispersão ou com transformada de Fourier. Os espectrômetros mais modernos são chamados de espectrômetros de infravermelho por transformada de Fourier (FTIR). A ideia do método é obter um interferograma através da interferência resultante de dois feixes, que gera um padrão de onda que contém todas as frequências que compõem o espectro de infravermelho. Uma operação matemática é utilizada para separar as absorções individuais, chamada de transformada de Fourier. Quanto maior o pico característico para uma molécula, maior é a sua presença na estrutura (30) (31).

3.4.4 Microscopia eletrônica

A função de um microscópio é aumentar algo que for muito pequeno para a percepção do olho humano. Microscópios ópticos ficam limitados a aumento máximo de 2000 vezes devido à sua incapacidade de observar detalhes menores. Uma saída é utilizar uma radiação com comprimento de onda menor que a luz visível para iluminar o objeto, aumentando a resolução da imagem gerada. Microscópios eletrônicos cumprem esta função e um dos equipamentos mais utilizados neste campo é o MEV. Um MEV, basicamente, faz com que um feixe de elétrons incida sobre a superfície da amostra. Essa interação entre o feixe e a superfície gera elétrons que são coletados por detectores adequados, formando uma imagem, onde se observa a morfologia da superfície. Esta análise é de fácil realização, amplamente utilizada para uma ampla gama de materiais (32).

Ao MEV pode ser acoplado o sistema de energia dispersiva (EDS) que possibilita a determinação da composição qualitativa e semi-quantitativa das amostras a partir de raios X característicos emitidos. Consiste na análise da interação de um feixe eletrônico na amostra, com um detector que separa os diferentes raios X característicos de cada elemento presente na amostra, formando um espectro específico. É utilizado para encontrar a composição química de materiais na ordem de micrometros de espessura, o que o torna ideal na avaliação de revestimentos protetores (33).

Uma das vantagens do sistema MEV/EDS é a facilidade na preparação das amostras, podendo-se utilizar chapas com revestimento para determinação de sua morfologia e composição além de caracterizar sua corrosão.

3.4.5 Corrosão por exposição à atmosfera úmida saturada

Os ensaios acelerados de corrosão são utilizados para verificar o comportamento de produtos sob ação de um meio. A câmara úmida possibilita a realização de um ensaio deste tipo por promover uma simulação de uma atmosfera com umidade relativa de 100%, onde a avaliação é realizada de acordo com o avanço da corrosão na amostra em tempos e parâmetros determinados de acordo com a norma ASTM D2247-15 (34). Este ensaio possibilita comparar o comportamento de materiais metálicos revestidos quando expostos ao meio. Pode-se avaliar, então, a efetividade de revestimentos expostas à umidade intensa.

4. MATERIAIS E MÉTODOS

4.1 MATERIAIS

Os materiais utilizados para a confecção das amostras foram os seguintes:

- ❖ Chapas de aço galvanizado de área 100 cm² fornecido pela Companhia Siderúrgica Nacional obtidos por imersão a quente, com massa média de zinco nas duas faces analisadas em ensaio triplo de 275 g/m³, atendendo a NBR7008-1:2012;
- ❖ Viniltrietoxissilano (VTES) fornecido pela Sigma-Aldrich;
- ❖ Inibidor tanino de acácia negra Weibull fornecido pela TANAC S.A, situada em Montenegro, RS;
- ❖ Cromatizante hexavalente Surtec 674B Sólido, fornecido pela Surtec do Brasil;
- ❖ Desengraxante Saloclean 667N fornecido pela Klintex Insumos Industriais Ltda;
- ❖ Álcool etílico 99,5% P.A fornecido pela Dinâmica Química Ltda.

4.2 MÉTODOS

4.2.1 Preparação das amostras com revestimento

4.2.1.1 Soluções à base de silano

As soluções contendo silano e tanino foram preparadas com duas concentrações diferentes do inibidor, à temperatura ambiente. O tanino weibull foi dissolvido em água deionizada, nas concentrações de 2g/L e 10g/L com posterior adição de etanol e silano VTES. As concentrações de silano, água e etanol foram de 2%, 49%, 49% em volume, respectivamente. O pH das soluções foi ajustado para 4 pela adição de ácido acético 1 M. Para a solução de silano puro foi realizado o mesmo preparo, exceto por não conter tanino. O tempo de hidrólise estipulado para todas as soluções foi de 24 horas. A hidrólise para as soluções contendo tanino foi realizada com agitação para aumentar a dissolução do tanino e em sistema fechado, para evitar a perda de solvente. A Figura 12 apresenta as soluções preparadas.

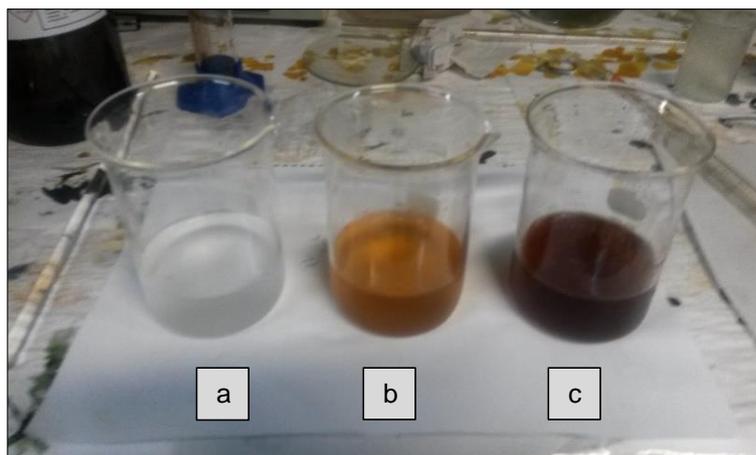


Figura 12. Soluções de silano VTES e Tanino: a) VTES puro; b) VTES e Tanino 2g/L; c) VTES e Tanino 10g/L.

4.2.1.2 Limpeza e desengraxe da superfície

As chapas de aço galvanizado foram limpas inicialmente com detergente e água, com o auxílio de uma esponja de poliuretano e em seguida imersas na solução de desengraxante alcalino a uma temperatura de 70°C por 10 minutos com agitação, com posterior lavagem em água deionizada. Após o processo, foi realizado o teste de quebra d'água para verificar a efetividade do desengraxe, com posterior secagem com ar comprimido. A Figura 13 mostra o esquema montado para o desengraxe das amostras.



Figura 13. Esquema de desengraxe das chapas galvanizadas.

4.2.1.5 Imersão e cura

O revestimento foi obtido através da imersão das amostras nas soluções preparadas após a hidrólise, à temperatura ambiente. O equipamento utilizado para a imersão foi um elevador de discos MA 765 Marconi. Os tempos de imersão variaram para as soluções preparadas com tanino. Os tempos utilizados foram de 8 e 15 minutos. O tempo de imersão para a obtenção do revestimento contendo somente silano foi de apenas 2 minutos. A velocidade de retirada das amostras no elevador foi de 420 mm/min. Para a cura, as amostras foram colocadas em estufa a 100°C por 60 minutos, em seguida as amostras foram armazenadas em um dessecador a vácuo. A Figura 14 mostra o sistema utilizado para a imersão das amostras.



Figura 14. Processo de imersão utilizado para as amostras.

4.2.1.4 Cromatização

O revestimento cromatizado hexavalente foi obtido por imersão das chapas de aço em solução cromatizante amarelo para zinco por 2 minutos. O equipamento utilizado para a imersão foi um elevador de discos MA 765 Marconi. A velocidade de retirada das amostras no elevador foi de 420 mm/min. A cura foi realizada à temperatura ambiente.

4.2.1.5 Nomenclatura das amostras

A Tabela 1 mostra as amostras confeccionadas com suas respectivas composições de revestimento. A amostra com revestimento de zinco foi considerada o branco, por não passar pelo tratamento posterior com silano.

Tabela 1. Composição dos revestimentos e sua relação com as variáveis do processo de imersão.

| Composição do Revestimento | Tempo de Imersão | Concentração de Tanino | Nomenclatura |
|-----------------------------------|-------------------------|-------------------------------|---------------------|
| Silano VTES + Tanino | 8 minutos | 2 g/L | TM 2 |
| Silano VTES + Tanino | 15 minutos | 2 g/L | TG 2 |
| Silano VTES + Tanino | 8 minutos | 10 g/L | TM 10 |
| Silano VTES + Tanino | 15 minutos | 10 g/L | TG 10 |
| Silano VTES | 2 minutos | - | S |
| Cromo Hexavalente | 2 minutos | - | C |
| Zinco (Branco) | - | - | B |

4.2.2 Métodos de análise

4.2.2.1 Ensaios eletroquímicos

Os ensaios eletroquímicos realizados foram o OCP, a polarização potenciodinâmica e a espectroscopia de impedância eletroquímica (EIE), todos realizados com um equipamento AUTOLAB PGSTAT 302 em uma célula convencional de três eletrodos. O eletrodo de referência utilizado foi de Ag/AgCl, o contra eletrodo utilizado foi o de platina e o substrato o eletrodo de trabalho. A solução utilizada como eletrólito foi de NaCl 0,1 M de pH 5,00. A área exposta do eletrodo foi de 0,63 cm². O OCP foi medido durante uma hora de imersão com intervalo de medida de um segundo. As medidas de polarização potenciodinâmica foram realizadas após o tempo de uma hora definido para a medida de OCP, com intervalo de varredura de -500 mV abaixo deste valor e 1000 mV acima, com velocidade de 1 mV.s⁻¹ com

incremento de potencial de 0,3 mV. As medidas de EIE foram realizadas no OCP, na temperatura ambiente, com amplitude de voltagem senoidal de 10 mV, na faixa de frequência de 10^5 a 10^{-2} Hz com 7 pontos por década. O comportamento do revestimento foi acompanhado durante 1 mês. Para as análises de impedância de uma semana e de 1 mês foram avaliados em outro ponto da amostra. A célula montada para os ensaios é mostra na Figura 15.

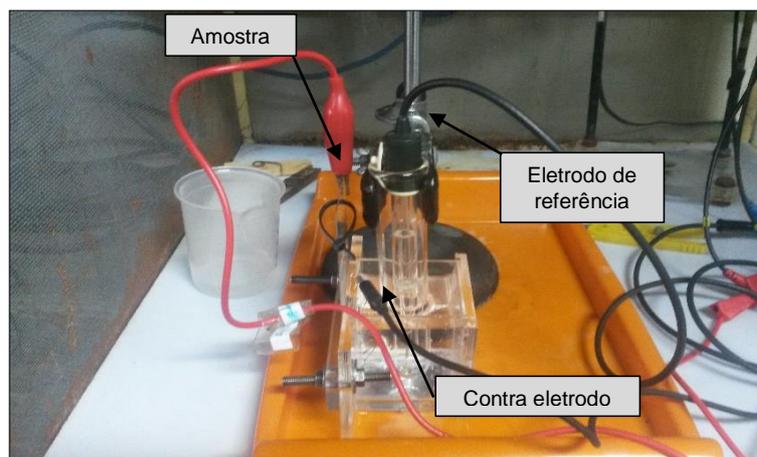


Figura 15. Célula utilizada para os ensaios eletroquímicos.

4.2.2.2 Ensaio de corrosão acelerada em câmara úmida

Os ensaios de corrosão acelerada foram realizados no Laboratório de Corrosão, Proteção e Reciclagem de Materiais (LACOR) da Universidade Federal do Rio Grande do Sul (UFRGS) em uma câmara simulando uma atmosfera com 100% de umidade e em temperatura de $40 \pm 2^\circ\text{C}$, seguindo o método descrito na norma ASTM D2247-15, sendo acompanhados por um período de 15 dias (360 horas) nos seguintes critérios de avaliação da corrosão definidos pelo laboratório: B0 (perfeito); B1 (pontos em áreas localizadas); B2 (pontos em geral); B3 (áreas localizadas); B4 (parcial – pontos e áreas) e B5 (total).

4.2.2.3 Microscopia eletrônica de varredura/energia dispersiva de raios X

A morfologia e a composição dos revestimentos foram avaliadas pelas técnicas de MEV e EDS, respectivamente. O equipamento utilizado foi o microscópio JEOL 5800 acoplado a um equipamento de análise por EDS do Laboratório de Design e Seleção de Materiais (LdSM) da UFRGS.

4.2.2.4 Espectroscopia de infravermelho por transformada de Fourier (FTIR)

As amostras foram inicialmente cortadas para que obtivessem uma área de 4 cm² para que fosse possível sua entrada no porta amostras. Após o corte, foi realizado o processo de imersão para a obtenção dos revestimentos. O equipamento utilizado foi uma Shimadzu modelo IRAffinity-1. A Figura 16 mostra a amostra confeccionada.



Figura 16. Amostra confeccionada para o ensaio de FTIR.

5. RESULTADOS E DISCUSSÃO

5.1 Polarização Potenciodinâmica

A polarização potenciodinâmica foi realizada para verificar a influência do tanino na resistência ôhmica dos revestimentos formados. A Figura 17 mostra as curvas de polarização potenciodinâmica para as amostras TM 2 (8 minutos, 2 g/L), TM 10 (8 minutos, 10 g/L), e S (só silano, 2 minutos) após 1 hora de imersão na solução eletrolítica. A partir das curvas obtidas, verifica-se que houve a influência da presença do tanino no revestimento, sendo que quanto maior a sua concentração na solução precursora, menor é a corrente de corrosão. A corrente de corrosão observada para um revestimento com silano puro foi um pouco menor que a dos revestimentos contendo tanino. Para o tempo de imersão de 8 minutos, a amostra TM 10 obteve o melhor resultado.

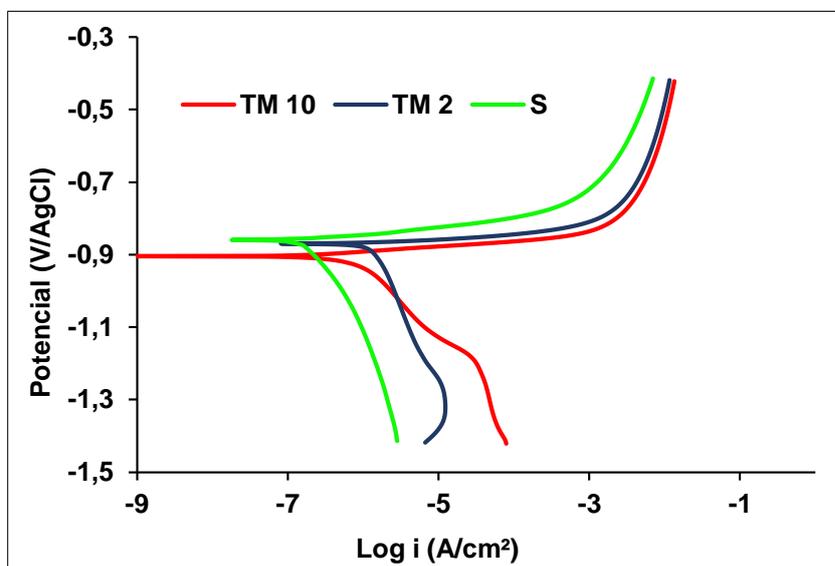


Figura 17. Curvas de polarização potenciodinâmica para as amostras TM 2, TM 10, e S após 1 hora de imersão em uma solução de NaCl 0,1 M.

A Figura 18 mostra as curvas de polarização potenciodinâmica para as amostras TG 2 (15 minutos, 2 g/L), TG 10 (15 minutos, 10 g/L), e S após 1 hora de imersão na solução eletrolítica. Comparando-se com a figura anterior, verifica-se que quanto maior o tempo de imersão, menor é a corrente de corrosão observada nos revestimentos contendo tanino em relação à amostra contendo somente silano. Para a amostra TG 10, a corrente de corrosão observada foi inferior comparada com a

amostra revestida com silano puro, indicando uma sinergia maior nesta concentração de tanino.

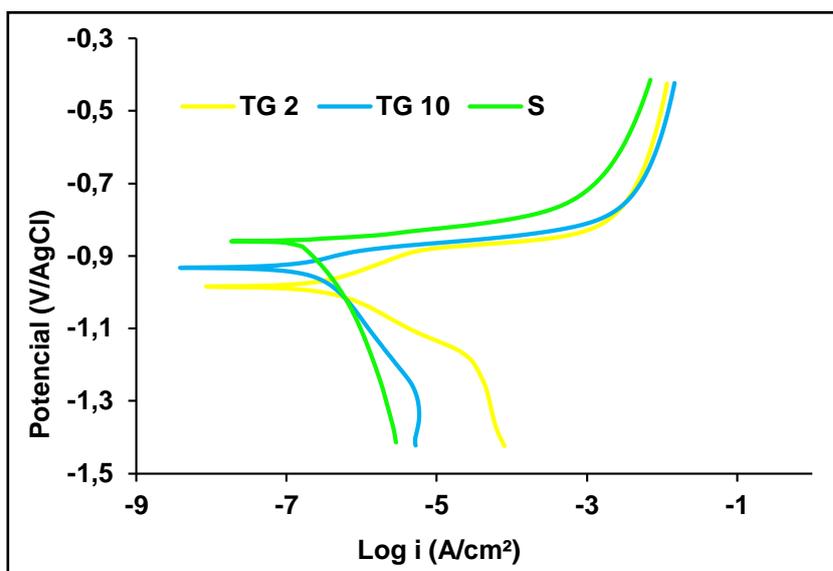


Figura 18. Curvas de polarização potenciodinâmica para as amostras TG 2, TG 10, e S após 1 hora de imersão em uma solução de NaCl 0,1 M.

A Figura 19 mostra as curvas de polarização potenciodinâmica para as amostras TM 2, TG 2, B (branco) e C (cromatizado) após 1 hora de imersão na solução eletrolítica. É possível observar que um revestimento de silano contendo tanino na concentração de 2g/L na solução precursora já diminui consideravelmente a corrente de corrosão da amostra sem revestimento em comparação com amostra cromatizada.

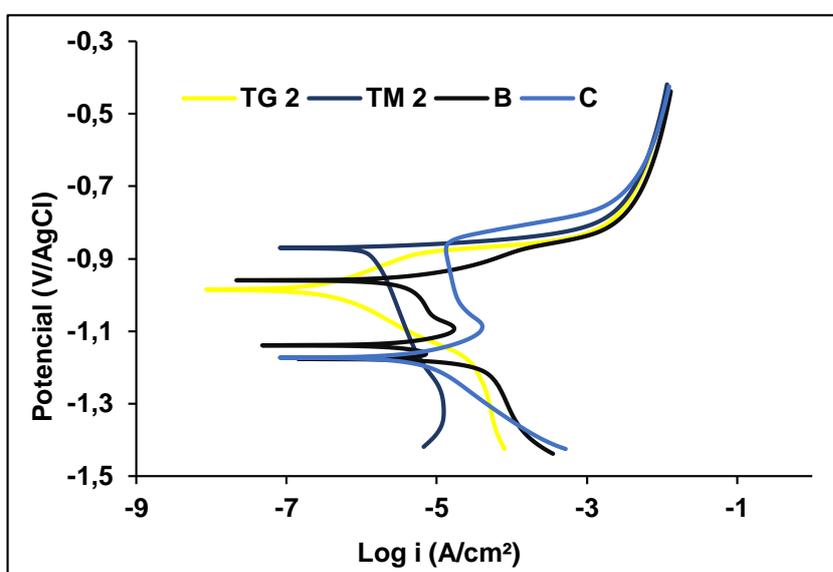


Figura 19. Curvas de polarização potenciodinâmica para as amostras TM 10, TG 2, B, C e S após 1 hora de imersão em uma solução de NaCl 0,1 M.

A Figura 20 mostra as curvas de polarização potenciodinâmica para as amostras TM 10, TG 10, B e C após 1 hora de imersão na solução eletrolítica. Dentre as amostras com tanino, as amostras TM 10 e TG 10 obtiveram os melhores resultados. Observa-se que a corrente de corrosão diminuiu drasticamente para essas duas amostras quando comparadas com a branca (B) e com a cromatizada (C), indicando as propriedades inibidoras de corrosão do tanino.

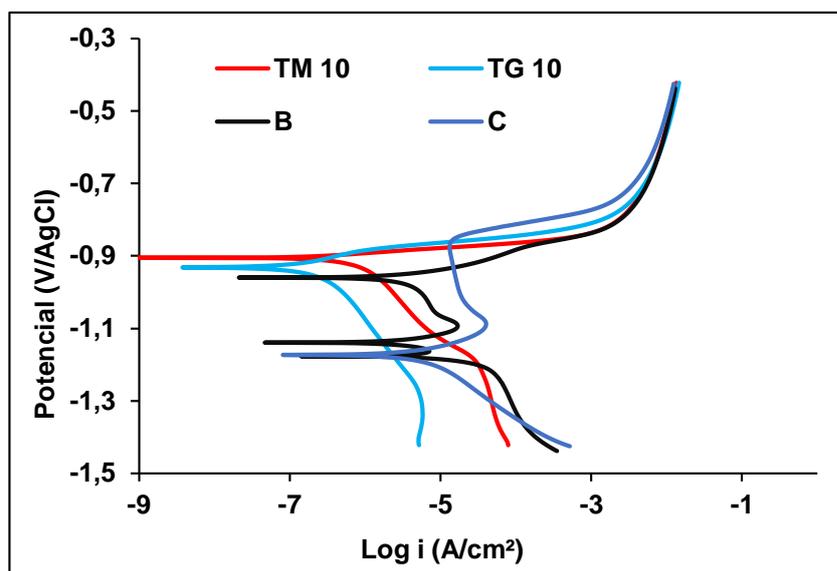


Figura 20. Curvas de polarização potenciodinâmica para as amostras TM 2, TG 10, B e C após 1 hora de imersão em uma solução de NaCl 0,1 M.

5.2 Impedância eletroquímica

A Figura 21 mostra os diagramas de Nyquist para as amostras TG 2, TG 10, TM 2, TM 10, S e B após 3 horas de contato com o eletrólito. Nota-se que os arcos de impedância das amostras contendo tanino são maiores que os arcos mostrados pelo branco e somente com silano, indicando que o tanino age como inibidor de corrosão no filme formado. As amostras que foram imersas durante 15 minutos obtiveram melhores resultados (TG 10 e TG 2) e a amostra com menor tempo de imersão obteve melhor resultado para uma concentração maior de tanino (TM 10) para esta condição.

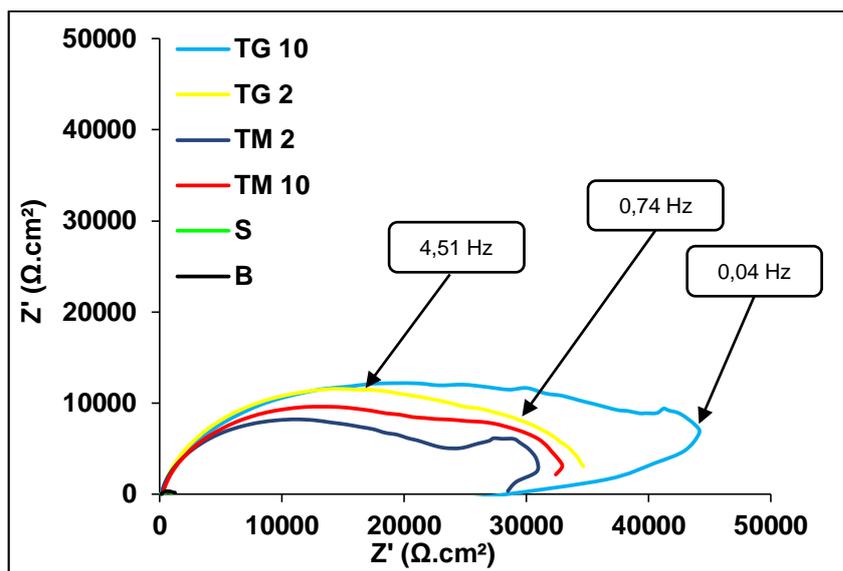


Figura 21. Diagramas de Nyquist para as amostras TG 2, TG 10, TM 2, TM 10, S e B após 3 horas de imersão em NaCl 0,1 M.

A Figura 22 mostra os diagramas de Nyquist para as amostras TG 2, TG 10, TM 2, TM 10, S e B após 24 horas de contato com o eletrólito. As amostras TG 2 e TM 10 mostraram melhores resultados quando comparadas com as outras amostras com exceção da cromatizada, sendo que a TG 2 foi a que manteve a maior resistividade. A amostra TG 10 apresentou uma significativa redução da impedância real quando comparado com o resultado anterior. O ensaio foi realizado em triplicata e o resultado foi similar para as 3 amostras nesta condição.

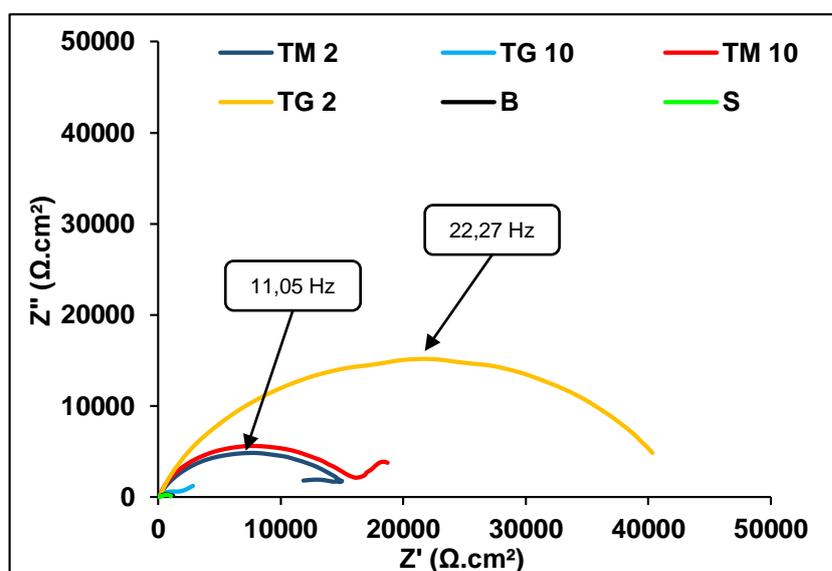


Figura 22. Diagramas de Nyquist para as amostras TG 2, TG 10, TM 2, TM 10, S e B após 24 horas de imersão em NaCl 0,1 M.

A Figura 23 mostra os diagramas de Nyquist para as amostras TG 2, TG 10, TM 2, TM 10, C, S e B após 1 semana da primeira imersão e expostas ao ar. A análise foi realizada em outro ponto da amostra, até o OCP estabilizar, o que levou cerca de 15 minutos. O resultado obtido mostra que as amostras TG 10 e TM 10 apresentam melhores resultados quando comparados com as demais, indicando que a concentração de tanino em 10 g/L é mais eficiente após uma semana de exposição.

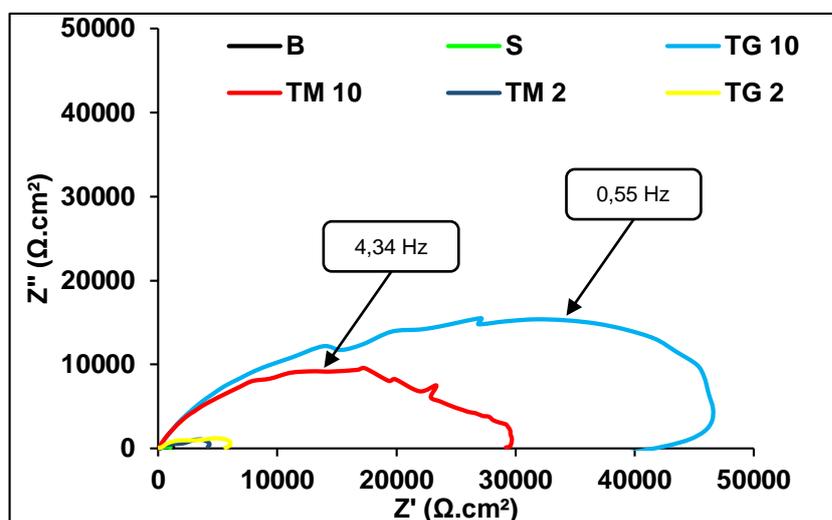


Figura 23. Diagramas de Nyquist para as amostras TG 2, TG 10, TM 2, TM 10, C, S e B após 1 semana da primeira imersão em NaCl 0,1 M exposta ao ar.

A Figura 24 mostra os diagramas de Nyquist para as amostras TG 2, TG 10, TM 2, TM 10, C, S e B após 1 mês da primeira imersão e expostas ao ar. A análise foi realizada na mesma condição que a anterior. A amostra cromatizada obteve o melhor resultado comparado com todas as outras amostras, o que já era esperado.

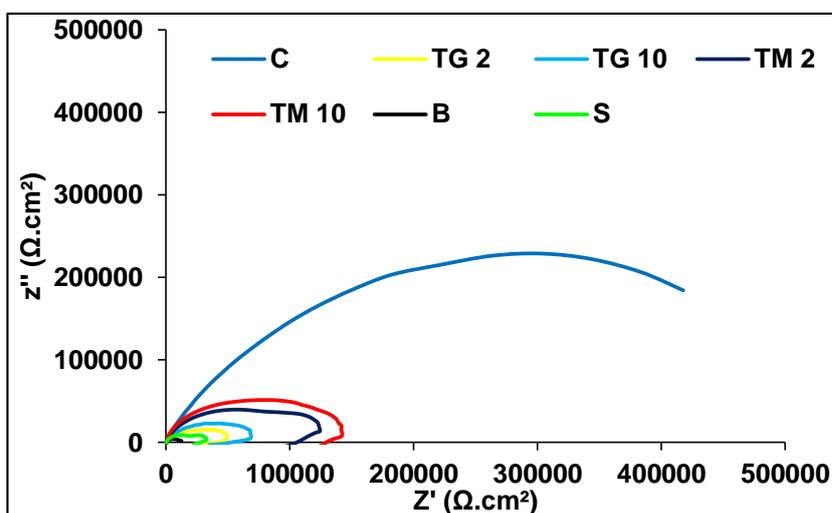


Figura 24. Diagramas de Nyquist para as amostras TG 2, TG 10, TM 2, TM 10, S, C e B após 1 mês de imersão em NaCl 0,1 M.

A Figura 25 mostra os diagramas de Nyquist para as amostras TG 2, TG 10, TM 2, TM 10, S e B após 1 mês da primeira imersão e expostas ao ar. A análise foi realizada na mesma condição que a anterior. É possível verificar que o arco de impedância para a amostra TM 10 é maior em comparação com todas as outras, indicando que sua resistividade é maior para esta condição do ensaio. Como a amostra não ficou imersa durante algumas horas na solução eletrolítica, os valores de impedância em z'' e z' são altos quando comparados com os resultados anteriores de impedância. Este resultado indica que o tanino mantém sua atividade no substrato apesar do longo período exposto ao ar. Houve uma inversão no resultado para a amostra TG 10, que perdeu parte da sua eficiência ao longo do tempo.

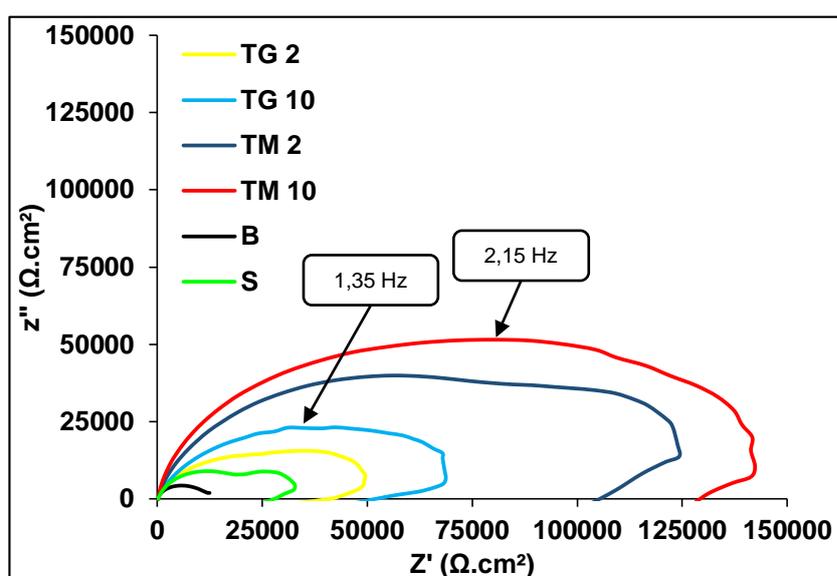


Figura 25. Diagramas de Nyquist para as amostras TG 2, TG 10, TM 2, TM 10, S e B após 1 mês da primeira imersão em NaCl 0,1 M e expostas ao ar.

5.3 Câmara úmida

Realizou-se o ensaio de câmara úmida para verificar o comportamento dos revestimentos em uma situação mais próxima do real. A Tabela 2 mostra os resultados obtidos através do ensaio de câmara úmida para todas as amostras durante o período de 15 dias.

Tabela 2. Resultados obtidos a partir do ensaio em câmara úmida.

| Amostra | 72 horas | | 168 horas | | 336 horas | | 360 horas | |
|----------------|-----------------|-----------|------------------|-----------|------------------|-----------|------------------|-----------|
| B | V0 | B0 | V0 | B4 | V0 | B5 | V0 | B5 |
| C | V0 | B0 | V0 | B0 | V0 | B1 | V0 | B1 |
| S | V0 | B3 | V0 | B3 | V0 | B4 | V0 | B5 |
| TG 2 | V0 | B3 | V0 | B3 | V0 | B4 | V0 | B5 |
| TM 2 | V0 | B3 | V0 | B3 | V0 | B4 | V0 | B4 |
| TG 10 | V0 | B3 | V0 | B3 | V0 | B4 | V0 | B4 |
| TM 10 | V0 | B3 | V0 | B3 | V0 | B3 | V0 | B3 |

B0 (perfeito); B1 (pontos em áreas localizadas); B2 (pontos em geral); B3 (áreas localizadas); B4 (parcial – pontos e áreas) e B5 (total).

Os resultados obtidos mostram que há variação do comportamento das diferentes amostras ao longo do tempo. Em 72 horas as amostras apresentam pontos de corrosão, com exceção do branco (B) e cromatizada (C). A partir deste tempo, verifica-se que o branco apresenta corrosão total em 336 horas, enquanto que a corrosão é iniciada na amostra cromatizada e segue no mesmo nível até o fim da análise. A amostra contendo somente silano (S) e a contendo tanino em concentração de 2 g/L na solução precursora com tempo de imersão de 15 minutos (TG 2) apresentaram corrosão total no final da análise. As outras amostras contendo tanino e silano variaram entre si, apresentando diferentes níveis de corrosão a partir de 336 horas. A amostra com o menor tempo de imersão (8 minutos) contendo a maior concentração de tanino na solução precursora (10 g/L), apresentou o melhor resultado entre elas, apresentando corrosão em áreas localizadas da amostra. As amostras TG 2 e TM 10 apresentaram resultados superiores à amostra contendo somente silano e em relação ao branco.

Na comparação entre as amostras contendo tanino e silano verifica-se que existe uma relação ótima de sinergia entre o tempo de imersão e a concentração de tanino. Quanto maior a concentração de tanino na solução precursora, melhores são as propriedades anticorrosivas do revestimento para um tempo menor de imersão nesta solução. Já para as amostras com maior tempo de imersão – 15 minutos – os resultados foram inferiores, possivelmente pela obtenção de um revestimento mais espesso e com menor aderência à superfície do substrato.

A Figura 26 mostra as imagens dos corpos de prova utilizados no ensaio de corrosão acelerado em câmara úmida no final do ensaio apresentado na Tabela 2. Percebe-se que a amostra cromatizada apresenta maior homogeneidade de formação de produto de corrosão dentre todas. A amostra TM 10 apresentou o segundo melhor resultado, sendo o melhor revestimento quando comparado com as restantes.

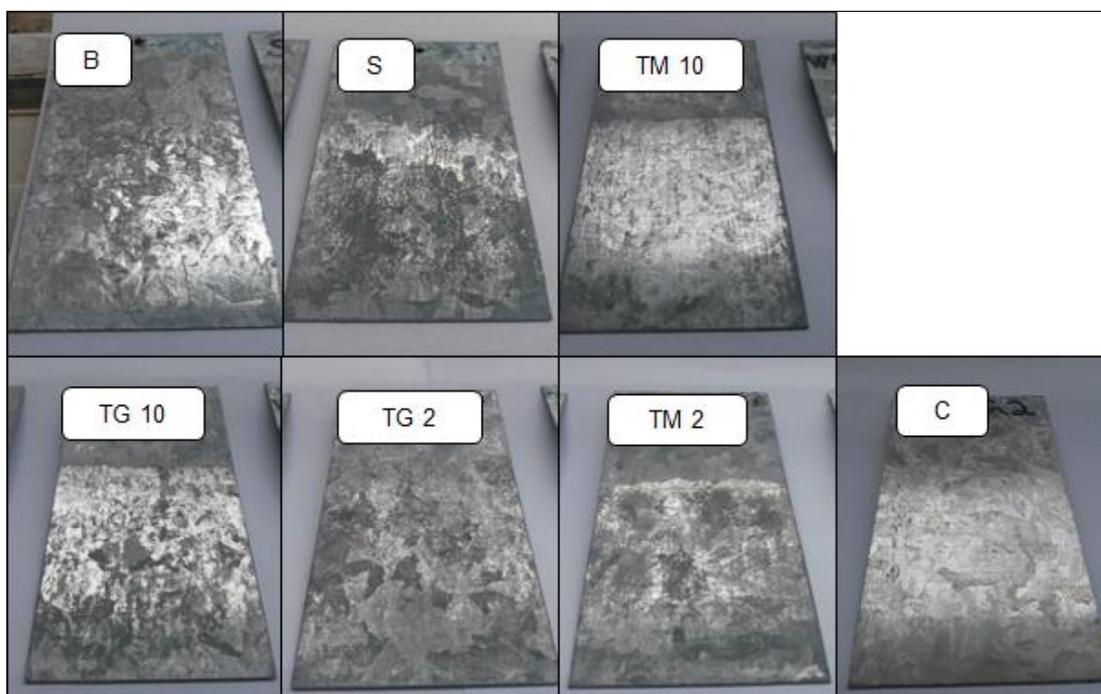


Figura 26. Amostras avaliadas no ensaio de câmara úmida após 15 dias.

5.4 MEV/EDS

O MEV e o EDS foram utilizados para verificar a influência do tanino na confecção do revestimento de silano em comparação com as outras amostras que não continham inibidor. Não foi possível quantificar exatamente o carbono na amostra devido a uma limitação do equipamento. Porém, pelo espectro é possível verificar a altura desse pico, se presente. A representação feita para este elemento é a seta vermelha presente no espectro de EDS.

A Figura 27 mostra a micrografia e o espectro de EDS do branco (B).

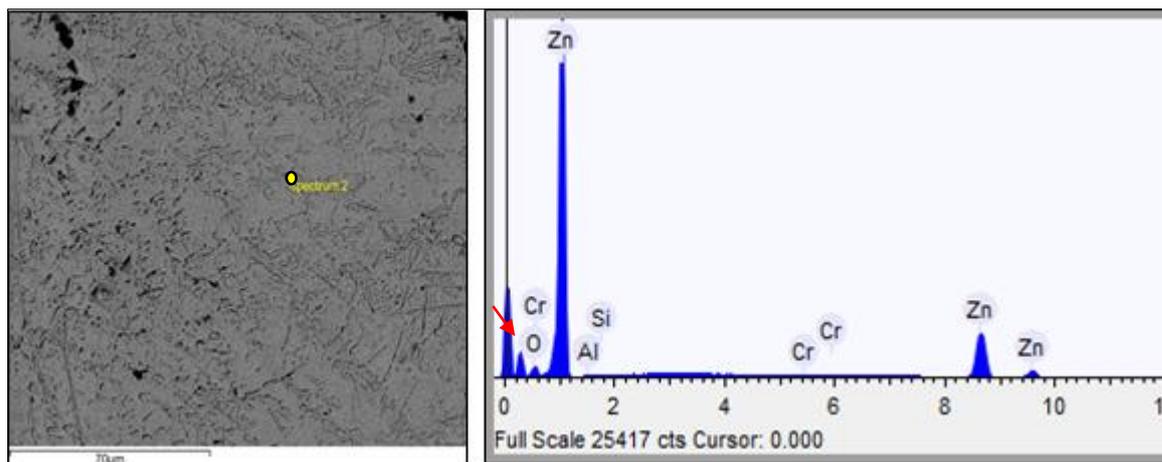


Figura 27. Micrografia obtida por MEV e espectro de EDS para o ponto demarcado na micrografia para a amostra B.

Como esperado, é possível verificar a presença de zinco em grandes proporções. A Tabela 3 mostra os elementos presentes e seus percentuais atômicos e em massa para a amostra branca.

Tabela 3. Elementos encontrados no ponto demarcado na micrografia para a amostra B.

| Elemento | Peso % | Atômico % |
|----------|--------|-----------|
| Oxigênio | 5.669 | 19.586 |
| Silício | 0.272 | 0.536 |
| Zinco | 93.434 | 78.999 |

A Figura 28 mostra a micrografia e o espectro de EDS da amostra cromatizada.

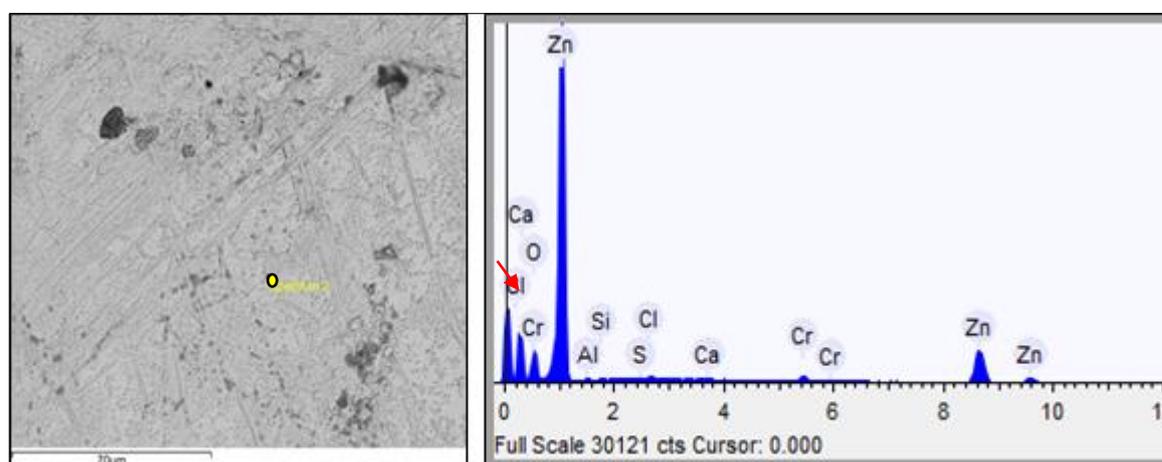


Figura 28. Micrografia obtida por MEV e espectro de EDS para o ponto demarcado na micrografia para a amostra C.

A partir deste resultado verifica-se que há um pico de cromo no espectro, comprovando sua presença no substrato. A Tabela 4 mostra os elementos presentes e seus percentuais atômicos e em peso para a amostra cromatizada.

Tabela 4. Elementos encontrados no ponto demarcado na micrografia para a amostra C.

| Elemento | Peso % | Atômico % |
|----------|--------|-----------|
| Oxigênio | 12.860 | 37.004 |
| Cromo | 2.226 | 1.971 |
| Zinco | 83.069 | 58.500 |

A Figura 29 mostra a micrografia e o espectro de EDS da amostra contendo silano puro (S).

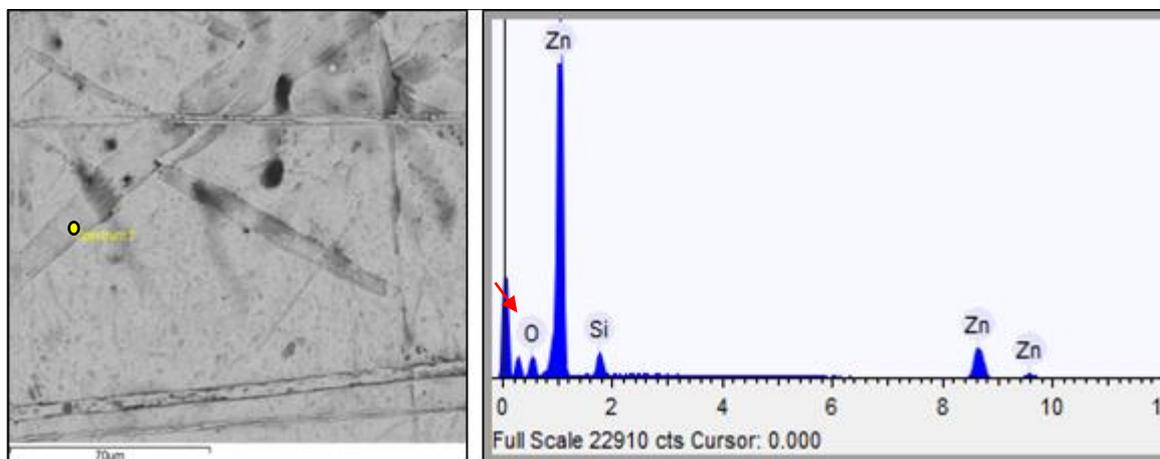


Figura 29. Micrografia obtida por MEV e espectro de EDS para o ponto demarcado na micrografia para a amostra S.

Pelo espectro obtido e comparando com as amostras anteriores pode-se concluir que o revestimento de silano foi obtido, a partir de uma solução sem inibidor. A Tabela 5 mostra os elementos presentes e seus percentuais atômicos e em massa para a amostra S.

Tabela 5. Elementos encontrados no ponto demarcado na micrografia para a amostra S.

| Elemento | Peso % | Atômico % |
|----------|--------|-----------|
| Oxigênio | 10.562 | 30.837 |
| Silício | 5.540 | 9.213 |
| Zinco | 83.898 | 59.950 |

A Figura 30 mostra a micrografia e o espectro de EDS da amostra contendo silano e tanino (TG 10). Observa-se que o revestimento contendo silano também foi obtido com êxito.

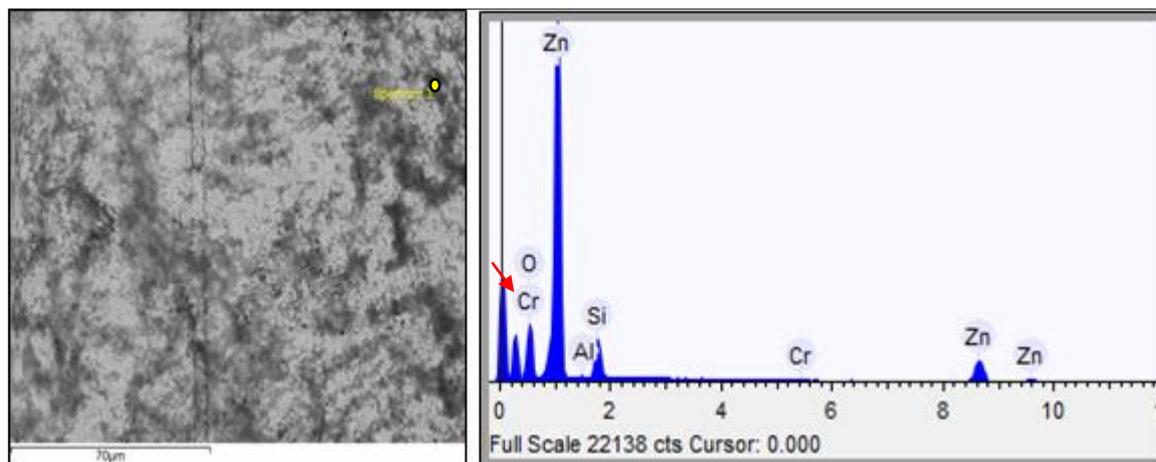


Figura 30. Micrografia obtida por MEV e espectro de EDS para o ponto demarcado na micrografia para a amostra TG 10.

Na imagem obtida por MEV verifica-se a presença de mais regiões negras, indicando a diferença de revestimento formado quando comparado com o branco e S. Por utilizar-se um tempo de imersão maior, a quantidade de silício também aumentou. Verifica-se também o aumento na altura do pico de carbono, o que sugere a presença do tanino no revestimento. A Tabela 6 mostra os elementos presentes e seus percentuais atômicos e em peso para a amostra TG 10.

Tabela 6. Elementos encontrados no ponto demarcado na micrografia para a amostra TG 10.

| Elemento | Peso % | Atômico % |
|----------|--------|-----------|
| Oxigênio | 19.600 | 47.128 |
| Silício | 6.830 | 9.356 |
| Zinco | 73.141 | 43.044 |

A Figura 31 mostra a micrografia e o espectro de EDS da amostra que contém silano e tanino TM 10.

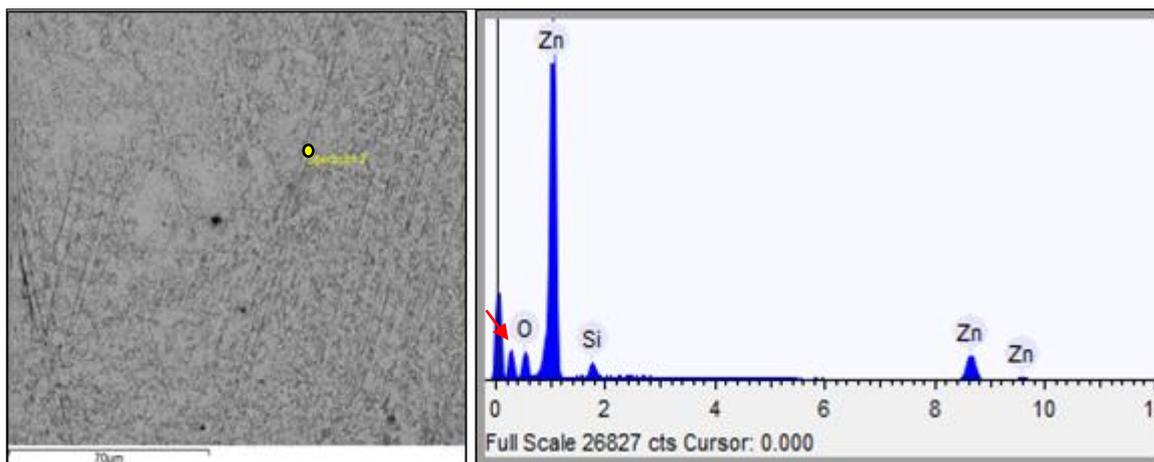


Figura 31. Micrografia obtida por MEV e espectro de EDS para o ponto demarcado na micrografia para a amostra TM 10.

Observa-se que o revestimento contendo silano também foi obtido com êxito. Por utilizar-se um tempo de imersão menor que a amostra TG 10, a quantidade de silício diminui. Essa quantidade ficou menor também que a amostra revestida somente com silano, apesar de ter sido revestida em um tempo maior, verifica-se também o aumento na altura do pico de carbono, o que sugere a presença do tanino no revestimento, interferindo na camada formada. A Tabela 7 mostra os elementos presentes e seus percentuais atômicos e em massa para a amostra TM 10.

Tabela 7. Elementos encontrados no ponto demarcado na micrografia para a amostra TM 10.

| Elemento | Peso % | Atômico % |
|----------|--------|-----------|
| Oxigênio | 12.758 | 36.201 |
| Silício | 3.482 | 5.628 |
| Zinco | 83.760 | 58.170 |

A Figura 32 mostra a micrografia e o espectro de EDS da amostra contendo silano e tanino TG 2. É possível verificar pela imagem do MEV que existem regiões negras como na amostra TG 10, em menor proporção, sugerindo que o revestimento de silano com tanino também foi obtido.

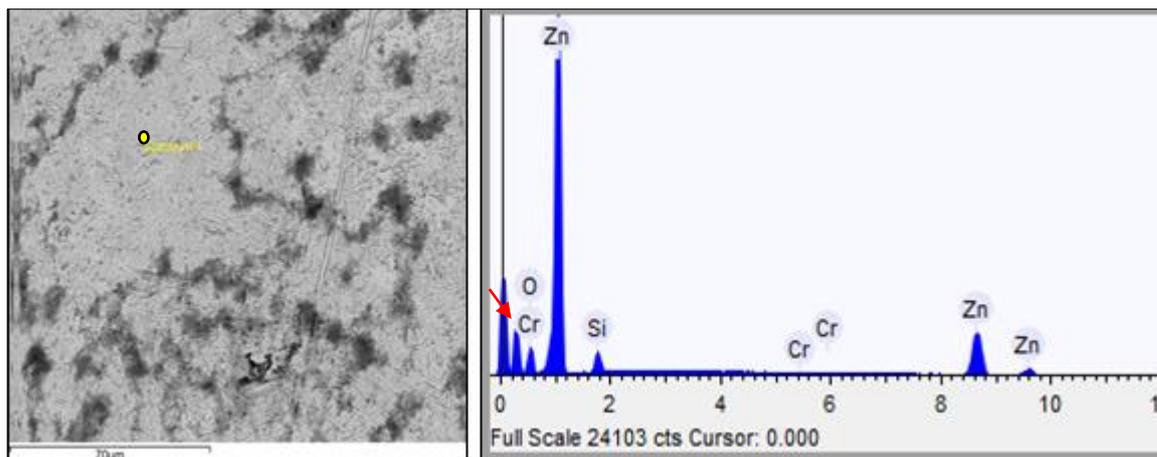


Figura 32. Micrografia obtida por MEV e espectro de EDS para o ponto demarcado na micrografia para a amostra TG 2.

A Tabela 8 mostra os elementos presentes e seus percentuais atômicos e em massa para a amostra TG 2. A partir destes valores é possível verificar também que o silício está em menor proporção que a amostra contendo silano puro e também em relação à TG 10, apesar do tempo de imersão ser o mesmo para esta última e 7,5 vezes maior que a primeira. Esse resultado sugere que o tanino nessa concentração pode afetar negativamente o revestimento obtido. A câmara úmida apresenta resultados similares.

Tabela 8. Elementos encontrados no ponto demarcado na micrografia para a amostra TG 2.

| Elemento | Peso % | Atômico % |
|----------|--------|-----------|
| Oxigênio | 11.838 | 33.881 |
| Silício | 4.619 | 7.532 |
| Zinco | 83.181 | 58.268 |

A Figura 33 mostra a micrografia e o espectro de EDS da amostra contendo silano e tanino TM 2.

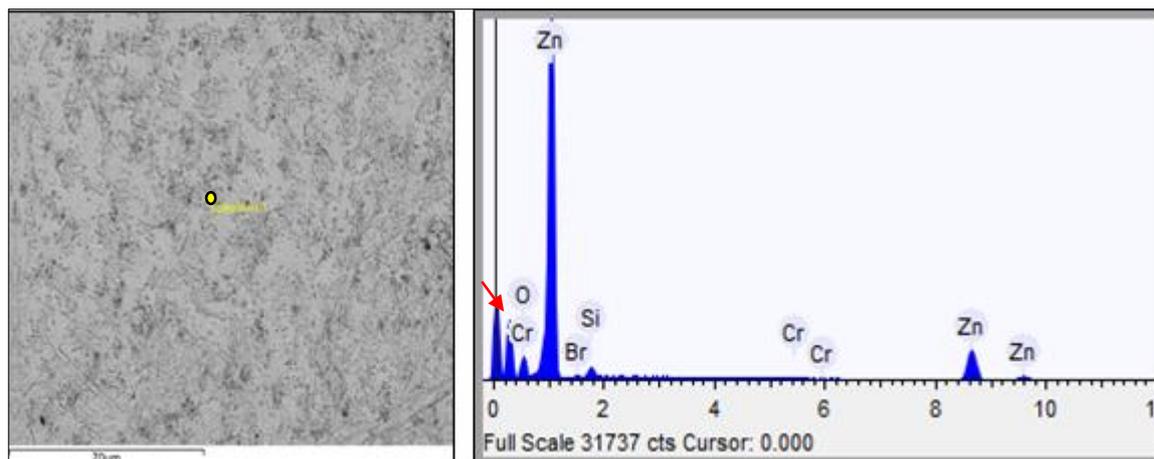


Figura 33. Micrografia obtida por MEV e espectro de EDS para o ponto demarcado na micrografia para a amostra TM 2.

É possível perceber que a quantidade de silício é a menor dentre as amostras com revestimento de silano, mostrando a diferença dos revestimentos obtidos a partir de diferentes tempos de imersão e comprovando o resultado obtido para a amostra TG 2. O pico de carbono, por sua vez, aumentou em relação à amostra somente com silano. É possível que ele esteja presente devido à presença do tanino neste revestimento.

A É possível perceber que a quantidade de silício é a menor dentre as amostras com revestimento de silano, mostrando a diferença dos revestimentos obtidos a partir de diferentes tempos de imersão e comprovando o resultado obtido para a amostra TG 2. O pico de carbono, por sua vez, aumentou em relação à amostra somente com silano. É possível que ele esteja presente devido à presença do tanino neste revestimento.

Tabela 9 mostra os elementos presentes e seus percentuais atômicos e em peso para a amostra TM 2. É possível perceber que a quantidade de silício é a menor dentre as amostras com revestimento de silano, mostrando a diferença dos revestimentos obtidos a partir de diferentes tempos de imersão e comprovando o resultado obtido para a amostra TG 2. O pico de carbono, por sua vez, aumentou em relação à amostra somente com silano. É possível que ele esteja presente devido à presença do tanino neste revestimento.

Tabela 9. Elementos encontrados no ponto demarcado na micrografia para a amostra TM 2.

| Elemento | Peso % | Atômico % |
|-----------------|---------------|------------------|
| Oxigênio | 10.412 | 31.376 |
| Silício | 2.689 | 4.616 |
| Zinco | 85.769 | 63.253 |

A Tabela 10 mostra os elementos encontrados e seu percentual em peso para as amostras contendo tanino (TM 2, TG 2, TM 10, TG 10), a amostra contendo silano (S) e o branco (B). Nota-se que a porcentagem de silício varia entre as amostras que têm o mesmo tempo de imersão com diferentes concentrações de tanino. Com o aumento da quantidade tanino na solução precursora, também aumenta a quantidade de silício, indicando uma possível sinergia na formação do revestimento protetor.

Tabela 10. Elementos encontrados nos respectivos pontos demarcados nas micrografias para as amostras contendo tanino (TM 2, TG 2, TM 10, TG 10), a amostra contendo silano (S) e o branco (B).

| Elemento | Peso % | | | | | |
|-----------------|---------------|----------|-------------|-------------|--------------|--------------|
| | B | S | TM 2 | TG 2 | TM 10 | TG 10 |
| Oxigênio | 5.669 | 10.562 | 10.412 | 11.838 | 12.758 | 19.600 |
| Silício | - | 5.540 | 2.689 | 4.619 | 3.482 | 6.830 |

5.5 FTIR

Para verificar a existência das moléculas de carbono do silano e do tanino na superfície das amostras foi realizado o ensaio de FTIR pelo método de reflexão total atenuada (ATR). A Tabela 11 mostra os grupos funcionais associados com seus picos referentes ao interferograma obtido no infravermelho.

Tabela 11. Identificação dos grupos funcionais para análise de FTIR.

| Banda (cm⁻¹) | Grupo Funcional |
|--------------------------------|--|
| 3442 | Deformação axial do -OH |
| 3064 | Estiramento assimétrico (CH ₂) |
| 3026 | Grupo vinil (Si-CH-CH ₂) |
| 2960 | Estiramento assimétrico (CH ₂) |
| 1603 | Estiramento simétrico (C=C) |
| 1600 | C=C aromático |
| 1580 | C=C aromático |
| 1500 | C=C aromático |
| 1450 | C=C aromático |
| 1411 | Deformação no plano (CH ₂) |
| 1278 | Dobramento no plano (CH) |
| 1130 | Estiramento assimétrico (Si-O-Si) |
| 1043 | Estiramento assimétrico (Si-O-Si) |
| 966 | Dobramento assimétrico (Si-OH) |
| 766 | Estiramento (Si-C) |
| 695 | Estiramento (Si-C) |
| 544 | Estiramento (CH) |
| 444 | Dobramento (C-Si-O) |

A Figura 34 mostra o espectro no infravermelho para as amostras contendo tanino e silano em comparação com o branco obtidas através do ATR. A partir dos resultados obtidos não se pode ter uma resposta conclusiva quanto à presença de tanino quando comparadas ao branco. O branco apresentou comportamento muito similar às amostras contendo um revestimento. Em outras palavras, os picos referentes às ligações químicas do carbono não deveriam estar presentes na amostra branca, o que não era esperado. O espectro obtido também apresentou muito ruído na região indicativa da presença de tanino (entre os números de onda 1450 e 1600 cm⁻¹), impossibilitando a caracterização. A técnica de ATR foi escolhida principalmente devido à possibilidade de analisar a deposição de tanino em função do tempo de imersão, inviável para uma análise de FTIR convencional disponível com deposição do revestimento sobre o substrato metálico. Por ser uma análise onde se mede a reflexão do feixe emitido pela amostra através de vários espelhos até chegar ao detector, ela possui algumas desvantagens.

Possivelmente, houve interferência entre os feixes emitidos até chegar ao detector. O zinco não interferiu pois o detector utilizado não avalia a presença de metais.

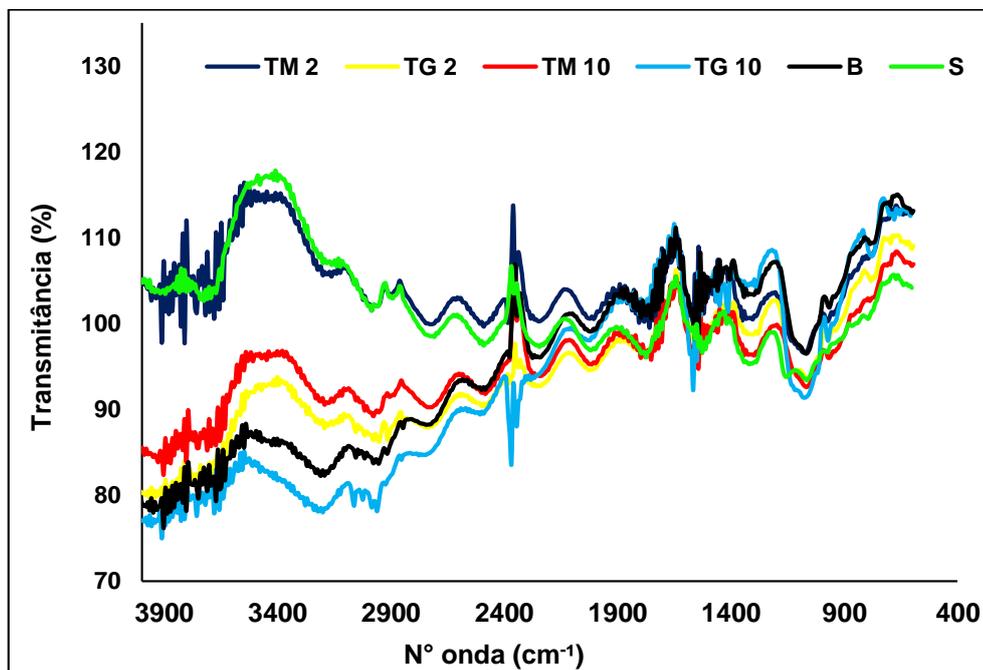


Figura 34. Espectro no infravermelho para as amostras contendo silano e tanino (TM 2, TG 2, TM 10, TG 10) em comparação com uma branca (B).

6. CONCLUSÃO

A partir dos resultados obtidos de MEV/EDS, câmara úmida e polarização conclui-se que o revestimento à base de silano contendo tanino foi obtido.

Um revestimento de silano VTES contendo tanino como inibidor tem maiores propriedades anticorrosivas que um revestimento somente com silano, mas menores que um revestimento cromatizado. Quanto maior for a concentração de tanino na solução precursora do revestimento, maior é a efetividade do revestimento frente à corrosão, como indicam os ensaios de polarização potenciodinâmica e impedância eletroquímica.

Um revestimento com menor tempo de imersão e maior concentração de tanino para este silano tem melhores propriedades de barreira quando comparados com as demais amostras contendo silano e tanino com tempo de imersão e concentração de inibidor distintos, a partir dos resultados obtidos em câmara úmida e impedância eletroquímica.

7. SUGESTÕES PARA FUTUROS TRABALHOS

- I. Estudar a influência da temperatura da solução de silano VTES e um tanino condensado durante o processo de imersão.
- II. Comparar as propriedades de revestimentos obtidos pelo processo de imersão com o processo de eletrodeposição para a solução de silano VTES e tanino condensado.
- III. Estudar a influência de uma mistura de silanos com o uso do inibidor tanino.
- IV. Avaliar as propriedades do revestimento com pós tratamento de pintura.
- V. Verificar a influência de faixas de pH ácidas e alcalinas nas propriedades anticorrosivas e mecânicas do revestimento de silano VTES com um tanino condensado.
- VI. Utilizar um tanino hidrolisável como inibidor de corrosão no revestimento de silano VTES.

8. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

1. Gentil, V. Corrosão. 3ª Edição. Rio de Janeiro : s.n., 1996.
2. Callister, W. D. Ciência e Engenharia dos Materiais: Uma Introdução. 7ª Edição. s.l. : LTC, 2008.
3. Ribbe, A. P. Corrosão e Tratamentos Superficiais dos Metais. São Paulo : s.n., 1971.
4. Rahim, A. A. e Kassim, J. Recent Development of Vegetal Tannins in Corrosion Protection of Iron and Steel. 2008. pp. 223-231. Vol. 1.
5. Roberge, P. R. Handbook of Corrosion Engineering. s.l. : McGraw-Hill, 1999.
6. Gellings, P. J. Introduction to Corrosion Prevention and Control. s.l. : Delft University Press, 1985.
7. ASM Metals Handbook: Corrosion. 9ª. 1987. Vol. 13.
8. Ooij, W. J. V. e Puomi, P. Environmental and Solubility Issues Related to Novel Corrosion Control. 2007.
9. Banczek, E. T. Study of an alternative phosphate sealer for replacement of hexavalent chromium. Surface and Coating Technology. 2010, pp. 2503-2510.
10. Bastos, L. L. Revestimento de Silano com Inibidor a Base de Tanino para o Aço Galvanizado. 2013.
11. Sacilotto, D. G. Influência da Modificação Superficial Sobre a Resistência à Corrosão do Aço Inoxidável AISI 204 com Revestimento Hidrofóbico. Tecnologia em Metalurgia Materiais e Mineração. 2016, pp. 201-208.
12. Maisonnave. Revestimentos à Base de Silanos para Proteção Anticorrosiva de Superfícies Metálicas. 2010.
13. Hintze, P. E. e Calle, L. M. Electrochemical Properties and Corrosion Protection of Organosilane Self-Assembled Monolayers on aluminum 2024-T3. Electrochimica Acta. 2006, pp. 1761-1766.
14. Araujo, Y. C. e Toledo, P. G. Wettability of Silane-Treated Glass Slides as Determined from X-Ray Photoelectron Spectroscopy. Journal of Colloid and Interface Science. 1995, pp. 485-490.
15. Gabbardo, A. D. Revestimento Silano BTSE com Adição de Inibidores (Ce e La) para Substituição da Cromatização em Aço Galvanizado. Porto Alegre : s.n., 2011.

16. Van Ooij, W.J., et al. Corrosion Protection Properties of Organofunctional Silanes - An Overview. Tsinghua Science & Technology. 2005.
17. D. Zhu, W. J. e V. Ooij, W. J. Progress in Organic Coating. 2004, pp. 42-53.
18. De Graeve, I., et al. Complementary use of Electrochemical, Optical and Thermal Analysis for the Evaluation of Film Properties. AETOC. 2005.
19. Franquet, A., et al. Effect of Bath Concentration and Curing Time on the Structure of Non-Functional Thin Organosilane Layers on Aluminium. Eletromochimica Acta. 2003.
20. Wolyneć, S. Técnicas de Impedância Eletroquímica . 2003 : EDUSP.
21. Wei-Gang, J. e Ji-Ming, H. Improving the Corrosion Performance of Epoxy Coatings by Chemical Modification with Silane Monomers. Surface & Coatings Technology. 2007, pp. 4789-4795.
22. Costa, J. S. Avaliação do Revestimento de Conversão à Base de Zircônio e Tanino Sobre Aço Zincado por Eletrodeposição. Porto Alegre : s.n., 2014.
23. Agnoli, R. D. Influência da Ativação Superficial e Envelhecimento dos Revestimentos de Nanocerâmico com Posterior Tanino e de Cromo em Substratos de Zinco. Porto Alegre : s.n., 2014.
24. Peres, R. S., et al. Black wattle tannin as a zinc phosphating. Surface and Interface Analysis. 2013.
25. Peres, R. S. Propriedades Anticorrosivas de Camadas de Conversão à Base de Taninos como Pré-Tratamento para o Aço Carbono 1020 .
26. De Souza, R. E. A. Corrosão de Liga com Memória de Forma de Cu-Al-Ni em Fluido Produzido de Campo Terrestre de Petróleo. Aracaju : s.n., 2007.
27. Melo, R. L. Eletrodeposição, Caracterização e Estudos de Corrosão de Camadas de Ni-Mo-P. Fortaleza : s.n., 2009.
28. De Carvalho, L. A. e De Andrade, A. R. Espectroscopia de Impedância Eletroquímica Aplicada ao Estudo das Reações Heterogêneas em Ânodos Dimensionalmente Estáveis. 2006.
29. Haack, M. S. Análise de Materiais por Espectroscopia no Infravermelho Dentro do Sistema de Gestão de Qualidade Conforme ABNT NBR ISO/IEC 17025. Porto Alegre : s.n., 2010.
30. Stuart, B. H. Infrared Spectroscopy: Fundamentals and Applications. s.l. : Wiley, 2004.

31. Pavia, D. L., Lampman, G. M. e Kriz, G. S. Introduction to Spectroscopy. s.l. : Thomson Learning, 2001.
32. Dedavid, B. A., Gomes, C. I. e Machado, G. Microscopia Eletrônica de Varredura: Aplicações e preparação de amostras. Porto Alegre : EDIPUCRS, 2007.
33. Noran Instruments. Energy-Dispersive X-Ray Microanalysis: An Introduction. 1999.
34. ASTM. Standard Practice for Testing Water Resistance of Coating in 100% Relative Humidity. ASTM D2247-15. 2015.