



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

DISSERTAÇÃO DE MESTRADO

**ESTUDO DA INFLUÊNCIA DO TETRAETOXISILANO (TEOS) NO REVESTIMENTO
DE NANOZIRCÔNIO NA PROTEÇÃO CONTRA CORROSÃO EM AÇO
GALVANIZADO**

Daniela Bertol

Porto Alegre

2019



UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO SUL

Escola de Engenharia

Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Minas, Metalúrgica e de Materiais

PPGE3M

**ESTUDO DA INFLUÊNCIA DO TETRAETOXISILANO (TEOS) NO REVESTIMENTO
DE NANOZIRCÔNIO NA PROTEÇÃO CONTRA CORROSÃO EM AÇO
GALVANIZADO**

Daniela Bertol

Engenheira de Materiais

Trabalho realizado no Departamento de Materiais da Escola de Engenharia da UFRGS, dentro do Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Minas, Metalúrgica e de Materiais (PPGE3M), como parte dos requisitos para obtenção do título de Mestre em Engenharia.

Área de Concentração: Ciência e Tecnologia dos Materiais

Porto Alegre

2019

Esta dissertação foi julgada adequada para obtenção do título de Mestre em Engenharia, área de concentração em Ciência e Tecnologia dos Materiais e aprovada em sua forma final, pelo Orientador e pela Banca Examinadora do Curso de Pós-Graduação.

Orientadora: Prof^a. Dr^a. Jane Zoppas Ferreira – PPGE3M – UFRGS

Banca Examinadora:

Prof^a. Dr^a. Lisete Cristine Scienza – PPGE3M – UFRGS

Dr^a. Alessandra Baldissera – DEMAT – UFRGS

Dr. Alexandre Giacobbo – DEMAT – UFRGS

Porto Alegre

2019

AGRADECIMENTOS

A realização deste trabalho contou com o apoio de algumas pessoas muito especiais e, ainda que este espaço de agradecimento fosse de inúmeras páginas, não seria suficiente para expressar meu carinho e gratidão. Primeiramente, agradeço à querida orientadora e professora Jane, pelos infinitos ensinamentos desde as aulas de graduação. Serás sempre a rainha da corrosão! Estendo os agradecimentos ao LACOR e à CAPES pelo suporte para a realização de todo experimental.

Aos meus pais e irmã, pelo apoio incondicional em todos os momentos da vida, na maré alta e na baixa, longe ou perto, obrigada por se fazerem presentes, sempre. Ao Maurício, meu parceiro e amigo de todas as horas, pela compreensão, amor e por me incentivar a ir mais longe e acreditar em mim. Meu amor por vocês não cabe em palavras.

Por fim, aos amigos que estiveram desde o começo comigo, Rafa, Dillan, Jéssica e Bruno e aos amigos que o LACOR me presenteou na sala 105, em especial Júlia e Eduardo, por toda ajuda ao longo do trabalho, seja com aulas de autolab, impedância, origin ou com boas risadas e chimarrão. Obrigada a todos, de coração!

*“We can experience nothing but the present moment, live in no other second of time,
and to understand this is as close as we can get to eternal life.”*

The Children of Men, P. D. James

RESUMO

O uso de revestimentos de conversão como fosfatos e cromatos mostrou-se durante longo período como um método muito eficiente na indústria para o tratamento anticorrosivo de substratos metálicos. No entanto, apesar de seu excelente desempenho na proteção contra corrosão e sua ampla utilização, o revestimento de conversão a partir do cromo hexavalente (Cr^{6+}) vem sendo banido devido a recentes estudos que apresentam este como um componente carcinogênico, assim como os fosfatos, que causam eutrofização de águas. Nesse contexto, novas tecnologias em revestimentos vêm sendo exploradas, como os revestimentos nanocerâmicos e os silanos que, além de não envolverem o uso de metais pesados, formam-se por processos mais simples, com menos etapas e com menor geração de efluentes. Contudo, poucos trabalhos avaliam a influência na proteção à corrosão destes revestimentos quando combinados. Este trabalho teve como objetivo o estudo da influência do revestimento de tetraetoxisilano (TEOS) quando combinado com o revestimento de conversão nanocerâmico a partir do ácido hexafluorzircônio sobre aço galvanizado na proteção contra corrosão do substrato. Foram avaliados os revestimentos quando depositado primeiramente nanozircônio seguido de TEOS, em etapas distintas de imersão, e quando ambos foram depositados em uma única etapa, com 24 horas de hidrólise da solução precursora. O comportamento eletroquímico das amostras foi analisado através dos ensaios de espectroscopia de impedância eletroquímica (EIE) e polarização potenciodinâmica. Também foram realizados ensaios acelerados de corrosão em câmara úmida e de névoa salina, além do estudo da molhabilidade dos revestimentos e sua caracterização por microscopia eletrônica de varredura (MEV) associada à espectroscopia por dispersão de energia (EDS), à fim de determinar o melhor revestimento combinado obtido. A partir dos resultados obtidos notou-se que as amostras de etapa única, ou seja, combinando o silano com nanocerâmico na mesma solução precursora, tiveram melhor desempenho, especialmente após 48 h e 72 h em NaCl 0,1 M, demonstrando que o TEOS influencia positivamente na proteção do substrato de aço galvanizado quando combinado com o nanozircônio.

ABSTRACT

The use of conversion coatings such as phosphates and chromates has proved to be a very efficient method in industry for the anticorrosive treatment of metal substrates. However, despite its excellent performance in corrosion protection and its wide use, conversion coating from hexavalent chromium (Cr^{6+}) has been banned due to recent studies that present this as a carcinogenic compound, as well as phosphates, that cause eutrophication of resources. In this context, new technologies in coatings are being explored, such as nanoceramic coatings and silanes that, besides not involving the use of heavy metals, are formed by simpler processes, with less steps and less effluent generation. However, few papers evaluate the influence on the corrosion protection of these coatings when combined. This work aimed to study the influence of the tetraethoxysilane (TEOS) coating when combined with the nanoceramic conversion coating from hexafluorozirconium acid on galvanized steel in the protection against corrosion of the substrate. The coatings were evaluated when first deposited nanozirconium followed by TEOS, in different steps of immersion, and when both were deposited in a single step with 24 hours of hydrolysis of the precursor solution. The electrochemical behavior of the samples was analyzed by electrochemical impedance spectroscopy (EIS) and potentiodynamic polarization. Accelerated corrosion tests were carried out in the wet and saline chamber, as well as the wettability study of the coatings and their characterization by scanning electron microscopy (SEM) associated with energy dispersive spectroscopy (EDS), in order to determine the best combined coating. From the results obtained, it was observed that the single-step samples, that is, combining the silane with nanoceramic in the same precursor solution, had better performance, especially after 48 h and 72 h in 0.1 M NaCl, demonstrating that TEOS had a positive influence in the protection of the substrate of galvanized steel when combined with nanozirconium.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 – Micrografia da seção transversal de um aço galvanizado e respectivas camadas intermetálicas formadas no processo de galvanização (10).	20
Figura 2 – Tempo até a primeira manutenção até que o aço galvanizado apresente 5% de corrosão na sua superfície (12).	21
Figura 3 – Esquematização do processo de fosfatização (22).	23
Figura 4 – Mecanismo de formação da camada de nano Zr sobre aço galvanizado.	27
Figura 5 – Curvas de polarização de amostras de aço laminado a frio tratadas com ácido hexafluorzircônio por 60, 90, 120 e 180s de imersão na solução de conversão e uma amostra sem o revestimento nanocerâmico, em solução teste 3,5% em peso de NaCl a temperatura ambiente (36).	28
Figura 6 – Curvas de Nyquist do ensaio de EIE para o aço sem e com revestimento, em diferentes tempos de imersão (60 s, 90 s, 120 s e 180 s) na solução de conversão em 25°C e pH 4 (36).	29
Figura 7 – Micrografias de varredura eletrônica de aço laminado a frio em diferentes tempos de imersão na solução de conversão em pH 4,0 e temperatura ambiente: a) 0s, b) 30s, c) 60s, d) 90s, e) 120s e f) 180s (37).	29
Figura 8 – Influência do pH e do pF ($pF = -\log [F^-]$) na quantidade de Zr na camada de conversão obtida (39).	30
Figura 9 – Curvas de Nyquist de EIE para amostras de aço tratadas em solução de conversão de ácido hexafluorzircônio em pH 3,5, 4,5 e 5,5 (37).	31
Figura 10 – Curvas de polarização e diagramas de Nyquist para amostras em diferentes pH em comparação com a amostra branco (33).	32
Figura 11 – Curva de Nyquist de ensaio de EIE para amostras de aço em soluções de conversão com 90 s de imersão, pH 4,0 e diferentes temperaturas de imersão (a) e curva da variação do potencial em função do tempo antes do ensaio de EIE (b) (37).	33
Figura 12 – Curvas de polarização de amostras de aço tratadas com solução de conversão por 90 s, pH 5,0 em diferentes temperaturas imersas em NaCl 3,5% (36). ...	33
Figura 13 – Esquematização do método sol-gel (46).	35
Figura 14 – Estrutura química do tetraetoxisilano (TEOS).	35

Figura 15 – Reações envolvendo o processo sol-gel.....	36
Figura 16 – Estrutura genérica de um (a) monosilano e de um (b) bisilano.	36
Figura 17 – Esquema de ligação de um bisilano na superfície metálica.	37
Figura 18 – Esquema do revestimento formado de (a) bisilano e (b) monosilano (51). .	38
Figura 19 – Taxa de reação de hidrólise e condensação em função do pH, adaptado de (53).	39
Figura 20 – Diagrama de Nyquist, com seu circuito equivalente, mostrando o efeito da impedância difusional (64).	42
Figura 21 – Diagrama de Bode representando a impedância (módulo e ângulo de fase) de um sistema eletroquímico de corrosão em função da frequência angular (64).	42
Figura 22 – Etapas envolvendo a preparação das amostras.	45
Figura 23 – Solução de silano em hidrólise com agitação.	46
Figura 24 – Aplicação do revestimento por dip-coating.....	47
Figura 25 – Potenciostato e célula eletroquímica utilizados nos ensaios.	49
Figura 26 – Célula de ensaio de três eletrodos.	50
Figura 27 – Equipamento para medição do ângulo de contato.	51
Figura 28 – Gráficos das amostras com 2 h em imersão representados pelas curvas de Nyquist (a) e de Bode (b) e (c).	54
Figura 29 – Gráficos das amostras com 24 h em imersão representados pelas curvas de Nyquist (a) e de Bode (b) e (c).	55
Figura 30 – Gráficos das amostras com 48 h em imersão representados pelas curvas de Nyquist (a) e de Bode (b) e (c).	56
Figura 31 – Gráficos das amostras com 72 h em imersão representados pelas curvas de Nyquist (a) e de Bode (b) e (c).	57
Figura 32 – Resistências dos revestimentos em função do tempo de imersão no eletrólito (maior Z' na menor f).	59
Figura 33 – Perfil das capacitâncias ao longo do tempo de imersão.	60
Figura 34 – Curvas de polarização potenciodinâmica de todas as amostras em eletrólito 0,1M de NaCl.	62
Figura 35– Ângulo de contato após 1 mês das amostras (a) Branco; (b) Cr (III); (c) NanoZr; (d) Nano + TEOS 2'; (e) Nano + TEOS 5'; (f) NanoTEOS 2'; e (g) NanoTEOS 5'.....	64

Figura 36 – Ângulo de contato após 6 meses das amostras (a) Branco; (b) Cr (III); (c) NanoZr; (d) Nano + TEOS 2'; (e) Nano + TEOS 5'; (f) NanoTEOS 2'; e (g) NanoTEOS 5'.	64
Figura 37 – Micrografia da amostra branco.....	66
Figura 38 – Micrografia da amostra NanoZr.....	67
Figura 39 – Micrografia da amostra Nano + TEOS 2'	67
Figura 40 – Micrografia da amostra Nano + TEOS 5'	68
Figura 41 – Micrografia da amostra NanoTEOS 2'.....	68
Figura 42 – Micrografia da amostra NanoTEOS 5'.....	69
Figura 43 – Micrografia da amostra Cr(III).	69
Figura 44 – Amostras após finalizado o ensaio de câmara úmida por 696 h.	74
Figura 45 – Amostras após finalizado o ensaio de câmara de névoa salina por 528 h.	74

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 – Taxa média de corrosão em aço galvanizado em diferentes atmosferas (4).	21
Tabela 2 – Resistência à corrosão em névoa salina em aço com e sem revestimento (4).	23
Tabela 3 – Aço galvanizado Usiminas fornecido pela Bruning.....	44
Tabela 4 – Nomenclatura das amostras.....	48
Tabela 5 – Valores medidos de resistências totais a partir das curvas de Nyquist em função do tempo de imersão no eletrólito.	59
Tabela 6 – Capacitância dos revestimentos após 2, 24, 48 e 72 h de imersão em NaCl.	60
Tabela 7 – Densidades de corrente de corrosão das amostras.	63
Tabela 8 – Ensaio de câmara úmida e análise da corrosão branca nos critérios LACOR.	71
Tabela 9 – Ensaio de câmara úmida e análise da corrosão vermelha nos critérios LACOR.	71
Tabela 10 – Ensaio de névoa salina e análise da corrosão branca nos critérios LACOR.	72
Tabela 11 – Ensaio de névoa salina e análise da corrosão vermelha nos critérios LACOR.	72

LISTA DE SÍMBOLOS E ABREVIATURAS

TEOS – Tetraetoxisilano

EIE – Espectroscopia de Impedância Eletroquímica

MEV – Microscopia Eletrônica de Varredura

EDS – Espectroscopia por Dispersão de Energia

ZrO₂ – Óxido de Zircônio

H₂ZrF₆ – Ácido Hexafluorzircônio

DI – Deionizada

E_{corr} – Potencial de corrosão

I_{corr} – Densidade de corrente de corrosão

Ag/AgCl – Eletrodo de prata e cloreto de prata

mV/s – milivolt por segundo

Ω.cm² – Ohm centímetro quadrado

kΩ.cm² – kilo ohm centímetro quadrado

|Z| – módulo de impedância

Z' – parte imaginária de impedância

f – frequência

θ – ângulo de fase

C – capacitância

μF/cm² – micro Faraday por centímetro quadrado

μA/cm² – micro ampere por centímetro quadrado

TRABALHOS PUBLICADOS

Anais de Congressos

Revestimento à base de nanozircônio e tetraetoxisilano (TEOS) como alternativa aos revestimentos à base de cromatos em aço galvanizado. Daniela Bertol; Jane Zoppas Ferreira. 6º Congresso Internacional de Tecnologia para o Meio Ambiente, FIEMA, Bento Gonçalves – RS, Brasil, 10 a 12 de abril de 2018.

Avaliação da influência do revestimento de nanozircônio depositado com tetraetoxisilano (TEOS) em aço galvanizado na proteção contra corrosão. Daniela Bertol; Jane Zoppas Ferreira. INTERCORR 2018, São Paulo – SP, Brasil, 14 a 18 de maio de 2018.

Avaliação do revestimento de nanozircônio depositado com tetraetoxisilano (TEOS) em aço galvanizado na proteção contra corrosão. Daniela Bertol; Jane Zoppas Ferreira. 16º Encontro e Exposição Brasileira de Tratamentos de Superfície (EBRATS), São Paulo – SP, Brasil, 12 a 15 de setembro de 2018.

SUMÁRIO

1. INTRODUÇÃO.....	15
2. OBJETIVOS.....	17
3. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	18
3.1 Corrosão dos metais	18
3.2 Revestimentos protetores	18
3.2.1 Galvanização do aço por imersão à quente.....	19
3.2.2 Fosfatização.....	22
3.2.3 Cromatização.....	23
3.2.4 Nanocerâmicos	26
3.2.5 Silanos	34
3.2.5.1 Revestimentos à base de silanos	34
3.2.5.2 Obtenção pelo método sol-gel.....	34
3.2.5.3 Formação do revestimento de silano.....	36
3.3 Ensaio Eletroquímico.....	41
4. MATERIAIS E MÉTODOS	44
4.1 Metodologia de preparação das amostras	44
4.1.1 Preparação da superfície.....	45
4.1.2 Preparação das soluções.....	46
4.2 Aplicação do revestimento	47
4.3 Caracterização dos revestimentos	48
4.3.1 Ensaio eletroquímico.....	48
4.3.2 Medição do ângulo de contato	50
4.3.3 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV/EDS).....	51

4.3.4	Ensaio acelerado de corrosão.....	52
5.	RESULTADOS E DISCUSSÃO	53
5.1	Espectroscopia de Impedância Eletroquímica (EIE)	53
5.2	Polarização Potenciodinâmica	61
5.3	Ângulo de Contato.....	63
5.4	Microscopia Eletrônica de Varredura	66
5.5	Ensaio acelerado de câmara úmida e névoa salina	70
6.	CONCLUSÕES.....	75
7.	TRABALHOS FUTUROS.....	77
8.	REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	78

1. INTRODUÇÃO

Os processos corrosivos, em suas diversas formas, estão presentes em nossa realidade e ocorrem por inúmeras causas e em vários meios, apresentando-se como a principal causa de falhas em peças e equipamentos metálicos, gerando perdas e prejuízos. A corrosão consiste basicamente na degradação do metal devido à sua reatividade com o meio no qual está inserido, ocasionando a perda de propriedades do material (1).

O aço galvanizado, como outros metais, requer o uso de revestimentos adicionalmente à camada de zinco. Dentre as opções protetivas, destacam-se os revestimentos de conversão, sendo a cromatização hexavalente o revestimento de melhor desempenho anticorrosivo majoritariamente devido à sua propriedade autocurável, e um dos processos mais utilizados na indústria, principalmente na automobilística e de linha branca. No entanto, estudos apontam que os compostos de cromo hexavalente (Cr^{6+}) são carcinogênicos, mutagênicos e bioacumuláveis, motivos pelo qual seu uso vem sendo banido e substitutos são cada vez mais explorados (2). Ainda no grupo dos cromatos, o cromo trivalente (Cr^{3+}) pode ser usado como inibidor da corrosão, porém seu desempenho é bastante inferior ao do hexavalente de tal maneira que seu uso não é justificado pois, apesar de não ser tóxico, seu processo de cromatização envolve um consumo ainda elevado de água e, portanto, acaba por gerar também um volume grande de efluentes que demandam tratamento.

Nesse contexto, revestimentos ambientalmente mais amigáveis, como os nanocerâmicos à base de zircônio e os silanos, têm crescido exponencialmente como atrativos processos mais limpos. Estes revestimentos alternativos destacam-se por não fazer uso de metais pesados, envolverem menor demanda de água, menor número de etapas, gerarem efluente em menor quantidade e de fácil tratamento, além de possuírem desempenho anticorrosivo competitivo para o mercado e boa compatibilidade com tintas e demais revestimentos orgânicos. A formação de revestimentos com nanozircônio e silano juntos acaba por promover um efeito sinérgico, aumentar ainda mais a resistência

à corrosão e inclusive proporcionar maior proteção em meios básicos quando comparado com o silano sem a incorporação de Zr (3).

No presente trabalho é apresentado um estudo do revestimento de nanocerâmico à base de zircônio com tetraetoxisilano sobre o aço galvanizado objetivando avaliar a influência destes revestimentos, quando realizados em etapas distintas e em etapa única, na proteção contra a corrosão do substrato. Para tal análise, foram realizados os ensaios de espectroscopia de impedância eletroquímica (EIE), polarização potenciodinâmica, microscopia eletrônica de varredura (MEV), medição do ângulo de contato dos revestimentos e ensaios de corrosão acelerada em câmara úmida e névoa salina, avaliando o grau de corrosão.

2. OBJETIVOS

O presente trabalho tem por objetivo estudar o comportamento de revestimentos nanocerâmicos de zircônio combinados com silanos e avaliar a sua influência na resistência à corrosão quando depositados em uma única etapa e em etapas distintas, com diferentes tempos de imersão.

Não obstante, este estudo visa comparar o desempenho como proteção à corrosão dos revestimentos de conversão à base de zircônio e silano com o desempenho obtido pelo processo de cromatização trivalente.

3. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

3.1 Corrosão dos metais

A corrosão dos materiais metálicos pode ser definida como um processo de deterioração química ou eletroquímica do meio no qual o material está inserido, associada ou não a esforços mecânicos, ocasionando algumas alterações indesejáveis no metal e muitas vezes tornando-o inadequado para uso (4). Problemas de corrosão são frequentes e críticos, ocorrendo nas indústrias petroquímica, naval, construção civil, automobilística e medicina, entre outras, gerando perdas econômicas diretas e indiretas (4).

Este processo ocorre por meio de duas reações simultâneas, sendo elas uma redução (no cátodo) e uma oxidação (no ânodo), trocando elétrons (5). O meio corrosivo apresenta grande importância no fenômeno de corrosão, pois cada material possui comportamento característico em cada ambiente. Portanto, o conhecimento prévio de corrosão de cada material é fundamental para sua respectiva aplicação.

Existem diversas formas de apresentação do processo corrosivo nos materiais e, através da aparência deste, pode-se classificar nos variados tipos, como por exemplo corrosão uniforme, galvânica, por frestas, etc. A seleção correta dos materiais e dos métodos de proteção adequados são os meios mais comuns de conter o processo corrosivo (5). Algumas formas de proteção por revestimentos serão revisadas a seguir.

3.2 Revestimentos protetores

O método mais comum de prevenção à corrosão é através do uso de revestimentos protetores, incluindo filmes orgânicos, como as tintas, revestimentos metálicos e não-metálicos inorgânicos, como nanocerâmicos, vidros e revestimentos de conversão (6). Tais métodos protegem o substrato metálico basicamente por três

mecanismos: proteção por barreira, inibição química e proteção galvânica, também chamada de proteção por sacrifício (6).

A proteção por barreira ocorre quando o substrato é completamente isolado do ambiente pelo revestimento. Inibição química é obtida basicamente pela adição de inibidores de corrosão, como os pigmentos na formulação de tintas, por exemplo. Proteção por sacrifício dá-se quando o substrato é revestido com um metal mais ativo, fazendo com que o substrato atue como cátodo na célula de corrosão, ficando protegido.

Ao utilizar metais como revestimento contra corrosão, a proteção acontece pela formação de películas de óxidos aderentes na superfície do substrato, sendo os mais comuns de alumínio, cromo, estranho e principalmente zinco, pelos processos de galvanização. Já nos revestimentos inorgânicos não-metálicos a proteção ocorre por mecanismos mais individuais, sendo os mais utilizados a anodização, a cromatização e a fosfatização, que servem também como pré-tratamentos para a aplicação de tintas, aumentando a adesão do revestimento, além da maior resistência à corrosão (5).

Devido aos problemas ambientais gerados pelos tratamentos de fosfatização, com grande geração de efluentes, e pela cromatização, devido ao íon Cr(VI) ser altamente tóxico e cancerígeno, novas tecnologias mais limpas começaram a surgir para substituir tais técnicas, sendo o uso de nanocerâmicos e a silanização duas das principais alternativas (7)(8).

3.2.1 Galvanização do aço por imersão à quente

A galvanização é um processo de zincagem do aço, no qual este é completamente imerso em um banho de zinco fundido, protegendo toda superfície da peça, aumentando a vida útil do aço em três a cinco vezes e reduzindo os custos de manutenção nas diversas aplicações do aço. Trata-se de um processo rápido, simples e compatível com outros revestimentos que possam vir a ser empregados na peça (9).

Durante essa imersão ocorrem reações entre o zinco e o ferro, resultando em um revestimento composto por algumas camadas intermediárias e intermetálicas de liga de Fe-Zn e resistentes à corrosão (Figura 1), sendo elas (9):

- Eta – 100% Zn
- Zeta – 93,7 a 94,3% Zn
- Delta – 89 a 93% Zn
- Gamma – 73 a 80% Zn

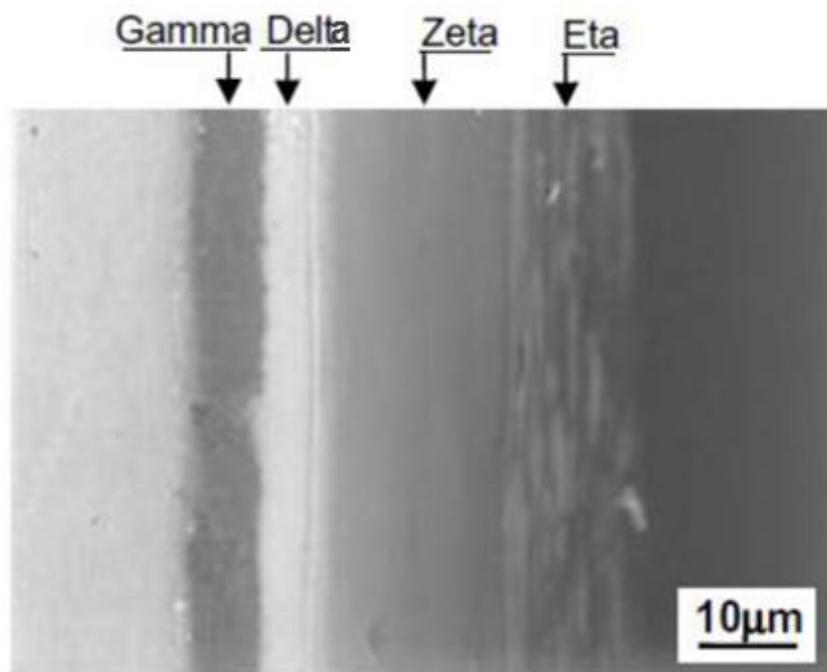


Figura 1 – Micrografia da seção transversal de um aço galvanizado e respectivas camadas intermetálicas formadas no processo de galvanização (10).

A durabilidade do revestimento obtido por zincagem por imersão a quente está relacionada com a espessura da camada de zinco, que depende de alguns fatores de controle simples, tais como tempo de imersão, velocidade de imersão e estado superficial do metal base (11). Contudo, a vida útil do material revestido também depende do meio no qual será inserido, variando consideravelmente conforme apresentado na Tabela 1 e na Figura 2.

Tabela 1 – Taxa média de corrosão em aço galvanizado em diferentes atmosferas (4).

Atmosfera	Penetração média ($\mu\text{m}/\text{ano}$)
Industrial	6,3
Marinha	1,5
Rural	1,1
Árida	0,2

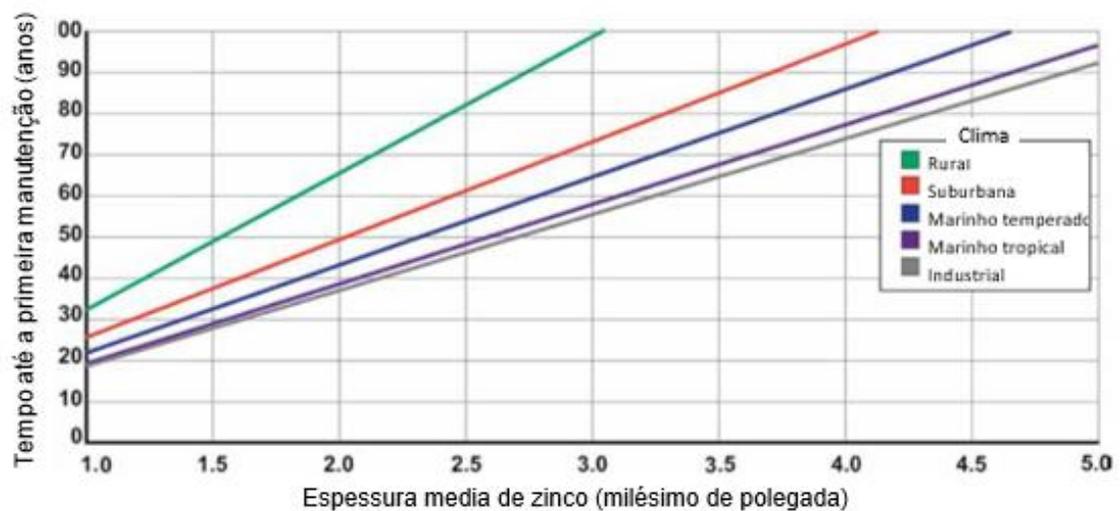


Figura 2 – Tempo até a primeira manutenção até que o aço galvanizado apresente 5% de corrosão na sua superfície (12).

A fim de obter-se propriedades anticorrosivas ainda maiores, é comum o emprego de outros revestimentos sobre o aço galvanizado, principalmente para ambientes ou aplicações em locais onde a manutenção seja de difícil acesso ou inviável.

Uma excelente combinação de propriedades, como por exemplo boa resistência à corrosão, boa soldabilidade e ductilidade, fazem do aço galvanizado um protagonista na indústria automobilística (13). É bastante comum, porém, observar peças de aço galvanizado que foram pintadas recentemente apresentando descascamento, pois a oxidação do zinco forma sais alcalinos que acabam por saponificar a tinta. Para aumentar a aderência de tintas e outros revestimentos a serem aplicados sobre as peças e estender

a vida útil das mesmas, o aço galvanizado ainda passa por uma etapa de tratamento de superfície, usualmente com revestimentos de conversão (14).

Os revestimentos de conversão são responsáveis por formar uma camada protetiva sobre o substrato metálico que, além de promover um retardo no processo corrosivo por atuar como barreira contra o meio, também proporciona um aumento na aderência de tintas e *primers* utilizados na indústria (15). Após a etapa de conversão, o metal deixa de ser um sítio ativo, pois se torna passivo e protegido (16). Os revestimentos deste tipo mais conhecidos no mercado são a fosfatização e a cromatização, porém novas técnicas vêm sendo estudadas como alternativas potenciais mais limpas e tão eficientes quanto em proteção (17)(18)(19).

3.2.2 Fosfatização

A fosfatização é o revestimento mais utilizado nas indústrias eletrodomésticas e automobilísticas, e visa proteger o metal pela deposição de uma camada de fosfato metálico insolúvel, com estrutura semelhante ao substrato, o que favorece para sua ótima aderência na superfície (20). Os revestimentos de fosfato são duros, contínuos, insolúveis, eletricamente não condutores e são usados em inúmeras aplicações nos setores automotivo, agrícola e de eletrodomésticos (19).

Embora o uso deste revestimento seja mais empregado para proteger os metais contra a corrosão, sabe-se que este não é eficaz quando empregado sozinho, pois a camada de fosfato é bastante porosa. Porém, ao utilizar-se o revestimento de fosfatização, pode-se obter maior adesão da superfície para posterior aplicação de outros revestimentos e ainda apresenta ganhos em resistência a deformação (21).

Para selar a grande porosidade do revestimento fosfatizado, é necessária a aplicação de um procedimento posterior de cromatização para passivar a camada. Assim, a fosfatização, mais comumente feita por imersão, é composta pelas seguintes etapas, ilustradas na Figura 3. A Tabela 2 mostra o efeito do revestimento na proteção à corrosão.

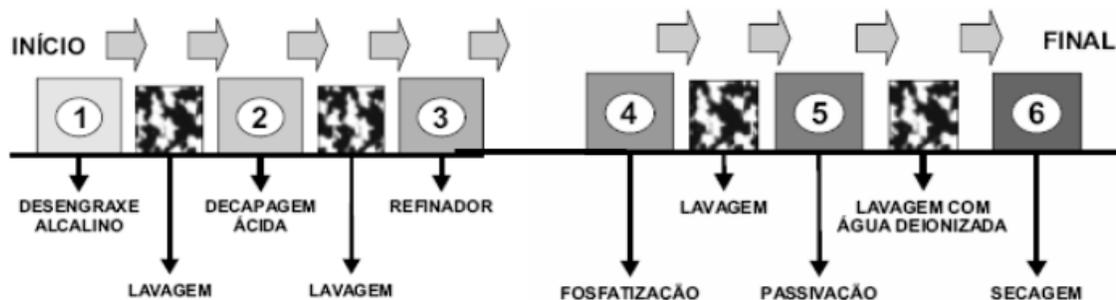


Figura 3 – Esquematização do processo de fosfatização (22).

Tabela 2 – Resistência à corrosão em névoa salina em aço com e sem revestimento (4).

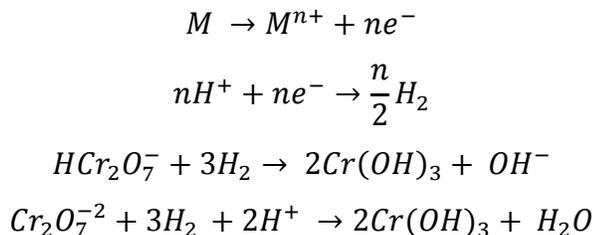
Condição	Resistência à corrosão (horas)
Aço sem proteção	1/10
Aço fosfatizado	1/2
Aço niquelado	10-13
Aço cromado	23-24
Aço fosfatizado com camada de óleo protetivo	60
Aço recoberto com duas demãos de tinta	70
Aço fosfatizado com duas demãos de tinta	>500

A composição dos banhos de fosfatização consiste em ácido fosfórico e sais de fosfato, variando entre fosfato de ferro, manganês, zinco e zinco-cálcio, sendo frequentemente aplicado em temperaturas altas (50 - 80°C) por, em média, 30 minutos, por imersão ou jateamento. Contudo, este revestimento tem algumas desvantagens, entre elas a grande geração de lodo e resíduos e o fato de ser um processo que requer muitas etapas.

3.2.3 Cromatização

Os revestimentos à base de cromatos podem ser obtidos sobre o próprio substrato metálico ou também sobre camadas de óxidos e após o processo de fosfatização, onde atua selando os poros deste revestimento, fortalecendo a proteção. São amplamente utilizados sobre aço galvanizado, alumínio, cobre, estanho, zinco, magnésio, níquel, prata

e cádmio, entre outros substratos. Na reação de conversão da cromatização hexavalente, as seguintes etapas podem ocorrer (4):



A espessura da camada de cromato varia conforme a composição do banho precursor e a técnica de aplicação do revestimento (imersão ou jato), sendo que este processo pode ser realizado em qualquer meio (ácido ou básico), com curtos tempos de aplicação. A coloração do revestimento à base de cromo varia conforme a espessura da camada de cromato obtida, estando entre 0,1µm e 2,5µm, podendo ficar incolor, azul, amarelo ou verde escuro (23).

Após a aplicação do revestimento, a camada deve ser lavada com água corrente, porém evita-se a lavagem em excesso para não remover os compostos de cromo. A peça cromatizada deve ainda ser seca à temperatura ambiente ou através do uso de estufa em temperaturas inferiores a 60°C, para que não ocorram fissuramentos, insolubilização dos compostos de cromo e conseqüentemente perda das propriedades anticorrosivas. Deve-se atentar, contudo, para secagens muito lentas, pois podem acarretar em um aumento da porosidade do revestimento e, portanto, diminuir sua aderência no substrato.

O efetivo mecanismo de inibição da corrosão promovido pelos cromatos, conhecido como *self-healing*, deve-se ao fato de que os compostos de cromo hexavalente formados ($Cr_2O_7^{-2}$ ou CrO_4^{-2}) serem bastante solúveis, podendo reduzir-se para formas de valência menor formando compostos insolúveis (Cr_2O_3 ou $Cr(OH)_3$) (24). Portanto, quando o revestimento é exposto em um meio aquoso corrosivo, por exemplo, o Cr(VI) dissolvido se reduz a Cr(III) e forma um filme protetivo sobre os defeitos da camada onde se deu início a corrosão, selando os poros. Outro fator importante na proteção dos revestimentos cromatizados deve-se à inibição da reação de redução do

oxigênio nos sítios catódicos promovidos pelas partículas intermetálicas do substrato (25).

Os resíduos provenientes do processo de cromatização são de complexo tratamento e geram efluentes altamente tóxicos, poluentes e cancerígenos, devido aos íons Cr(VI). Ao ter contato por inalação, o cromo hexavalente pode causar câncer de pulmão, dermatite pelo contato com tecidos tingidos com cromatos, irritações e até úlceras no estômago e intestino quando ingerido (26). Portanto, devido aos conhecidos impactos ambientais e à saúde humana, o uso de revestimentos com base no Cr(VI) vem sendo limitado, e a busca por substituintes tornou-se assunto de grande interesse.

Tratamentos de conversão à base de Cr(III) ganharam espaço comercialmente desde os anos 1980 devido ao seu potencial de substituição do Cr(VI) e também principalmente pelas recentes mudanças nas legislações, como na comunidade europeia por exemplo que, de acordo com as leis 2002/95/CE e 2000/53/CE, prevê que o uso de cromatos seja banido nas indústrias eletrônicas e automobilísticas (27). Assim como no processo convencional de cromatização, o processo a partir do cromo trivalente também envolve uma reação redox: a superfície metálica é oxidada enquanto que o agente oxidante presente no banho é reduzido (28). A redução do agente oxidante neutraliza os íons de hidrogênio, promovendo um aumento localizado do pH e possibilitando a precipitação de um hidróxido de cromo trivalente insolúvel (29). Para que o revestimento seja efetivo, o tempo de imersão da amostra na solução precursora é um parâmetro importante para que a camada formada seja eficiente, onde tempos muito curtos geram camadas muito finas a ponto de não ser eficiente e tempos muito longos podem formar trincas na camada de Cr(III), comprometendo o substrato (30).

Contudo, apesar de satisfatório e comercialmente aceito para diversas aplicações, o desempenho de revestimentos com Cr(III) ainda não atinge o do Cr(VI) (31). Estudos de Zhang *et al* (29) evidenciaram que, em solução aquosa salina, os revestimentos com cromo trivalente foram inferiores aos de cromo hexavalente mesmo quando estes apresentavam trincas, tanto devido à espessura obtida quanto pela menor disponibilidade de espécies móveis oxidantes de Cr(VI). Assim, novas tecnologias alternativas aos cromatos vêm crescendo, destacando-se entre elas os nanocerâmicos e os silanos.

3.2.4 Nanocerâmicos

A nanotecnologia, basicamente, envolve a fabricação e a aplicação de materiais com estruturas, propriedades e características diferenciadas devido ao seu arranjo atômico em escala de 1 a 100 nanômetros. A ciência em escala nanométrica revolucionou todos os campos de pesquisa, permitindo enfatizar e criar as propriedades desejadas e suprimir as indesejadas nos materiais, o que se mostra muito oportuno também para a proteção contra a corrosão dos materiais (32).

Tal tecnologia já é aplicada nas diversas áreas e o seu estudo aplicado aos revestimentos de conversão surge como uma alternativa livre de metais pesados e de íons cromato e fosfatos (responsáveis pela eutrofização das águas), oferecendo uma diminuição significativa nos riscos operacionais, ambientais e nos custos envolvendo o descarte e tratamento de efluentes dos processos convencionais, além de poder ser realizada em menos etapas e em temperatura ambiente (33). A primeira geração destes revestimentos nanocerâmicos à base de Zr foi introduzida na indústria automotiva por volta de 2005 e rapidamente reduções de custos operacionais de até 30% sem sacrificar proteção anticorrosiva e a adesão de tintas foram atingidos (34).

A camada nanocerâmica é obtida basicamente por um processo simples em comparação com os processos de fosfatização e cromatização, pois consiste em um desengraxe alcalino para limpeza, lavagem com água deionizada, formação da camada de nanocerâmico e posterior lavagem com água deionizada. Os revestimentos nanocerâmicos para tratamentos superficiais combinam a nanoestrutura cerâmica com metais como zircônio e/ou titânio, permitindo a obtenção de finas camadas em curtos tempos, geralmente atingindo um platô já nos primeiros 20 a 30 segundos de deposição (33).

Na última década foi introduzido o uso de óxido de zircônio (ZrO_2) como pré-tratamento das superfícies metálicas como ferro, zinco e alumínio, pelo método sol-gel e por imersão em banhos de ácido hexafluorzircônio (H_2ZrF_6), obtendo-se revestimentos contínuos, amorfos, com espessura entre 18 e 30 nm e com resistência à corrosão

comparável aos cromatizados industrialmente e superior aos fosfatos sobre aço comum (19). No presente trabalho usa-se o método por imersão em H_2ZrF_6 .

A formação desses revestimentos ocorre a partir de banhos aquosos de ácido hexafluorzircônio, sendo a concentração de fluoretos e o pH do banho parâmetros importantes nessa reação, incorporando Zr no revestimento na forma de vários complexos, com ZrO_2 ocorrendo majoritariamente. A formação do filme se inicia através da precipitação de complexos de zircônio da solução devido à dissolução do Zn presente no aço galvanizado, dando origem a um gradiente de pH, sendo este maior na superfície do substrato também em consequência da reação de redução catódica da água. Uma vez que é formada uma camada de conversão inicial de óxido de zircônio homogênea, este gradiente de pH formado anteriormente na interface do substrato não é mais sustentado, consequentemente, o crescimento de camada só continuará com baixas taxas de conversão pelo transporte de massa via nanoporos da camada de óxidos (14). A reação de formação está esquematizada na Figura 4.

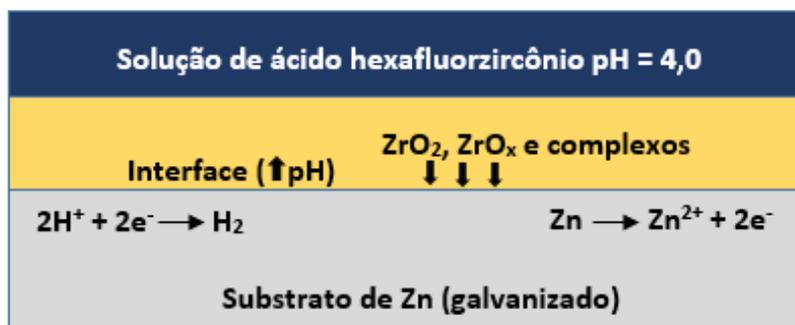


Figura 4 – Mecanismo de formação da camada de nano Zr sobre aço galvanizado.

O revestimento de nanocerâmico pode ser depositado sobre diversos substratos, entre eles aço galvanizado, alumínio e magnésio, e alguns parâmetros influenciam na sua formação como o tempo de imersão na solução precursora, temperatura, concentração de ácido e pH da solução.

A morfologia, a resistência e a estrutura do revestimento estão diretamente relacionadas com o tempo com que o substrato fica em contato com a solução de ácido hexafluorzircônio. Trabalhos anteriores evidenciaram que o revestimento de

nanocerâmico pode não ser uniforme devido ao fato de começar sua formação nos sítios catódicos e compostos intermetálicos para em seguida se espalhar pela superfície após tempo suficiente de imersão, de tal forma que os revestimentos podem ter maior espessura nessas regiões (35). Isso é diferente dos revestimentos de cromato, que são formados pela reação redox de cromo hexavalente na superfície e são mais espessos na matriz e mais finos na região intermetálica (35).

De acordo com Mohammadloo *et al*, Tempos ótimos de imersão na solução ocorrem entre 60 e 90 segundos, comprovado tanto pela morfologia do revestimento quanto por ensaios eletroquímicos. Em seus estudos, ainda ficou evidenciado que com 30s de imersão a camada de conversão ainda se encontra muito fina, sendo os melhores resultados de resistência à corrosão em 90s de imersão deve-se à formação de uma camada de revestimento estável e compacta. Para tempos maiores de imersão observa-se a formação de microtrincas no revestimento, principalmente devido à tensão presente na camada espessa formada de nanocerâmico ou ainda pelo processo de desidratação e contração dos óxidos, conforme mostram as Figuras 5, 6 e 7 (36)(37).

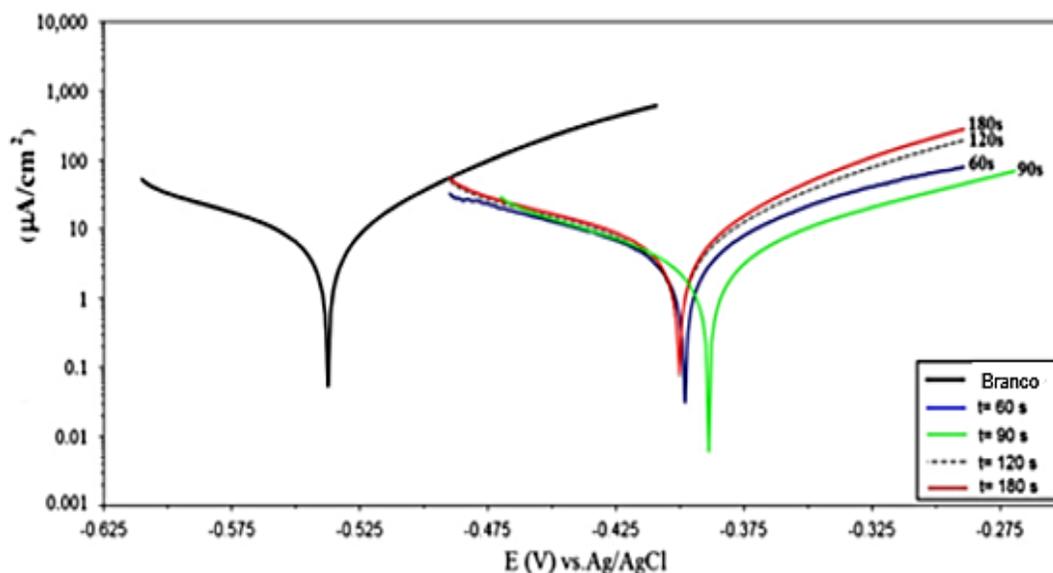


Figura 5 – Curvas de polarização de amostras de aço laminado a frio tratadas com ácido hexafluorzircônio por 60, 90, 120 e 180s de imersão na solução de conversão e uma amostra sem o revestimento nanocerâmico, em solução teste 3,5% em peso de NaCl a temperatura ambiente (36).

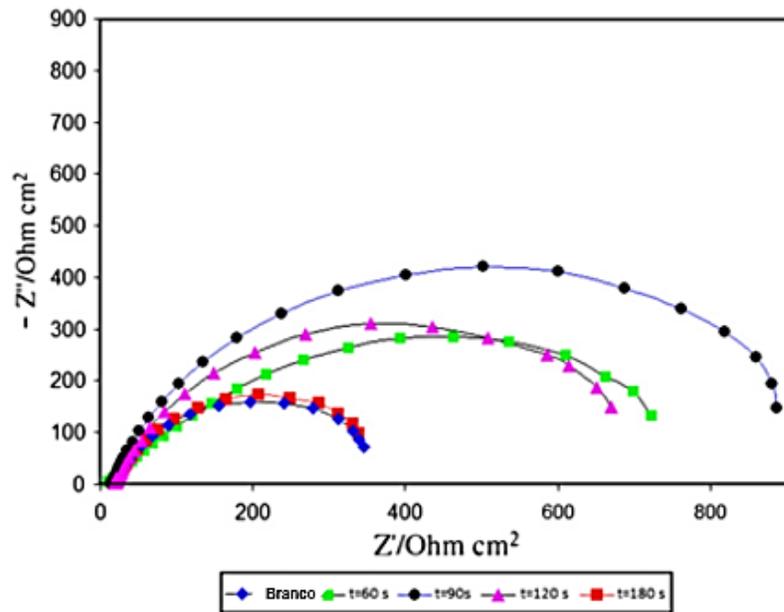


Figura 6 – Curvas de Nyquist do ensaio de EIE para o aço sem e com revestimento, em diferentes tempos de imersão (60 s, 90 s, 120 s e 180 s) na solução de conversão em 25°C e pH 4 (36).

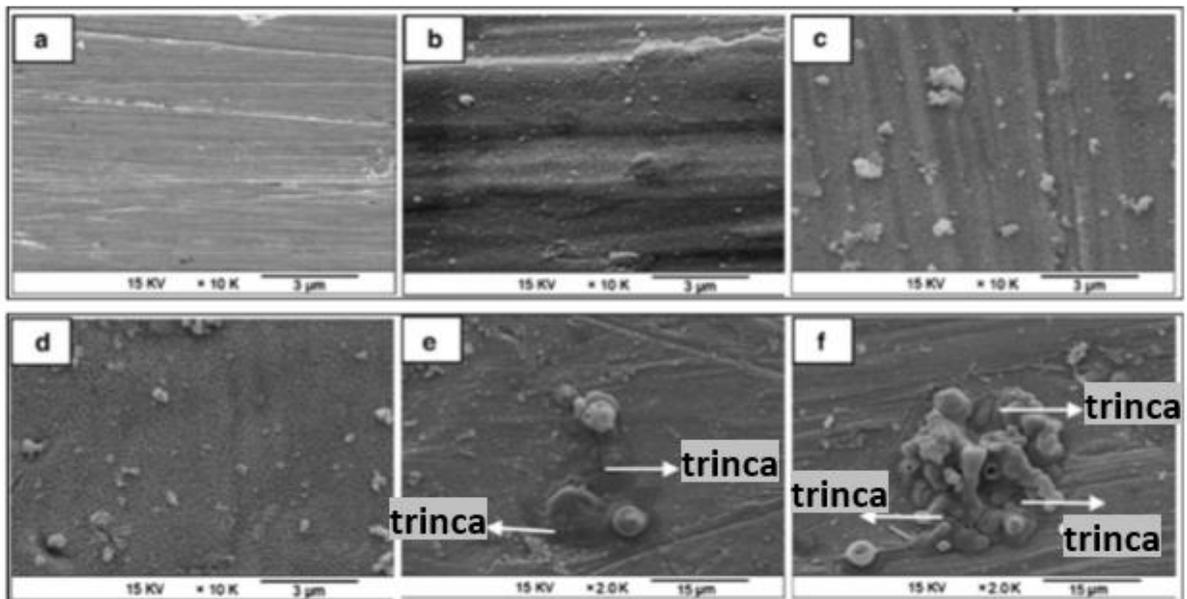


Figura 7 – Micrografias de varredura eletrônica de aço laminado a frio em diferentes tempos de imersão na solução de conversão em pH 4,0 e temperatura ambiente: a) 0s, b) 30s, c) 60s, d) 90s, e) 120s e f) 180s (37).

Stromberg *et al* demonstraram em seus estudos por análises eletroquímicas que camadas formadas de nanozircônio de aproximadamente 40 nm, em torno de 90 segundos de imersão, já são suficientes para suprimir a transferência de carga na interface metal/camada de conversão, originada inicialmente devido à presença de oxigênio. Por análises de impedância eletroquímica foi observado ainda que a resistência do arco aumenta rapidamente à medida que nanocamadas de conversão à base de Zr são formadas, atingindo o máximo quando a espessura é em torno de 60 nm em tempos de conversão intermediários (14).

Devido ao fato das soluções de conversão conterem o íon fluoreto, que pode prejudicar a formação do filme e é agressivo ao substrato, concentrações baixas são geralmente mais eficazes do que concentrações altas, na ordem de 10^{-3} M (38). A concentração de zircônio na camada formada diminui conforme a concentração de íons fluoreto na solução precursora aumenta, conforme representado na Figura 8.

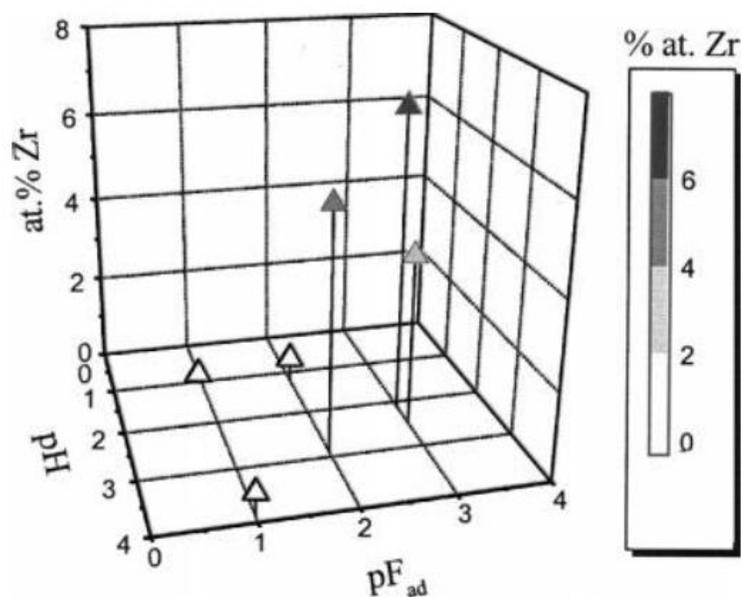


Figura 8 – Influência do pH e do pF ($pF = -\log [F^-]$) na quantidade de Zr na camada de conversão obtida (39).

O pH, por sua vez, também possui um papel importante na conversão da camada, de forma que está relacionado diretamente com a precipitação e deposição de determinados óxidos de Zr. O pH deve ser mantido abaixo do valor limite no qual ocorre a precipitação de Zr na solução, e acima do valor suficiente para promover uma interface de difusão alcalina ideal. Cerezo *et al*/apontaram em seus estudos a existência de um pH ótimo para a formação da camada de nanozircônio, sendo este em torno de 4, à medida que neste pH favorece o crescimento de uma camada de difusão em torno de intermetálicos (40).

Não obstante, amostras obtidas em pH 4,5 apresentaram menores densidades de corrente de corrosão quando ensaiadas eletroquimicamente, o que indica que foram formadas camadas mais protetivas, conforme apontam as Figuras 9 e 10 (33)(36).

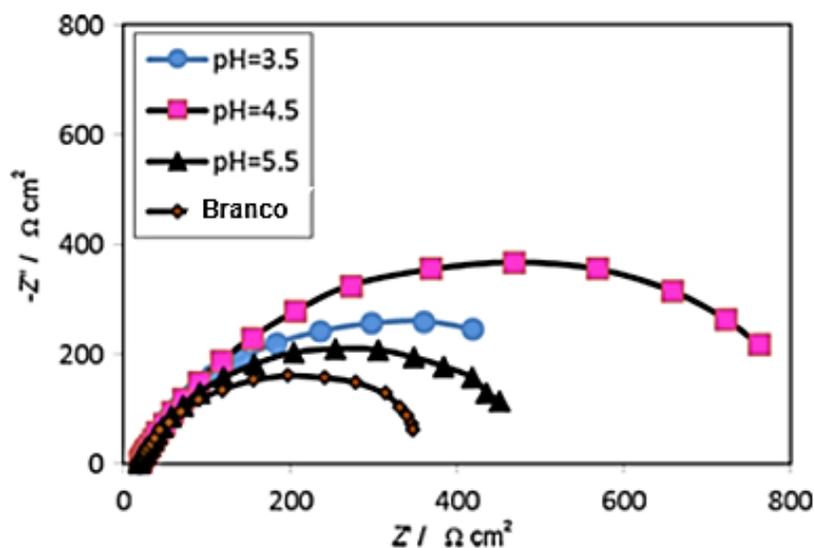


Figura 9 – Curvas de Nyquist de EIE para amostras de aço tratadas em solução de conversão de ácido hexafluorzircônio em pH 3,5, 4,5 e 5,5 (37).

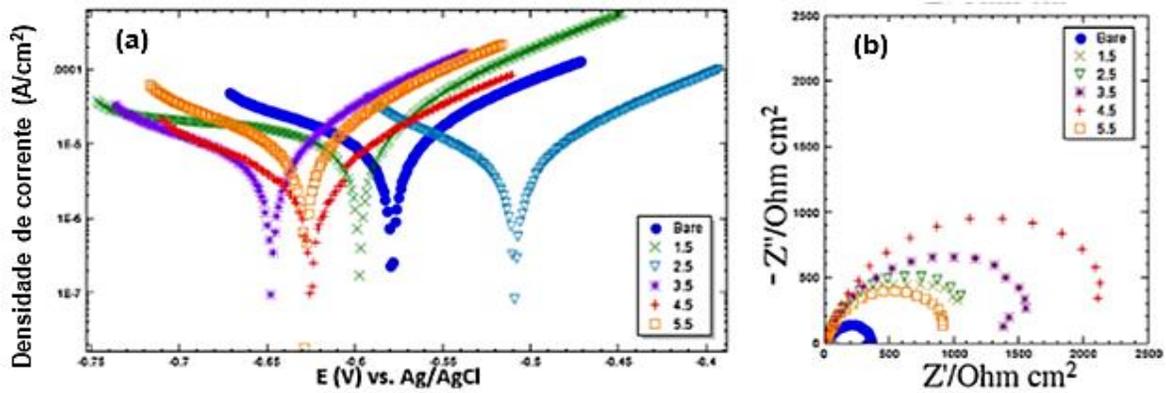


Figura 10 – Curvas de polarização e diagramas de Nyquist para amostras em diferentes pH em comparação com a amostra branco (33).

Além dos parâmetros citados anteriormente, a temperatura da reação de conversão também surge como um fator importante para a formação da camada de nanocerâmico. A literatura aponta que existe uma faixa ideal de temperatura para obter-se o revestimento, sendo que esta varia levemente em relação a diferentes substratos. Para pesquisas em aço comum e em galvanizado, menores correntes de corrosão foram obtidas próximo da temperatura ambiente ($\pm 20\text{ }^{\circ}\text{C}$) (36), de acordo com as Figuras 11 e 12, sendo esta influência da temperatura na reação mais expressiva conforme a concentração da solução é diminuída (41).

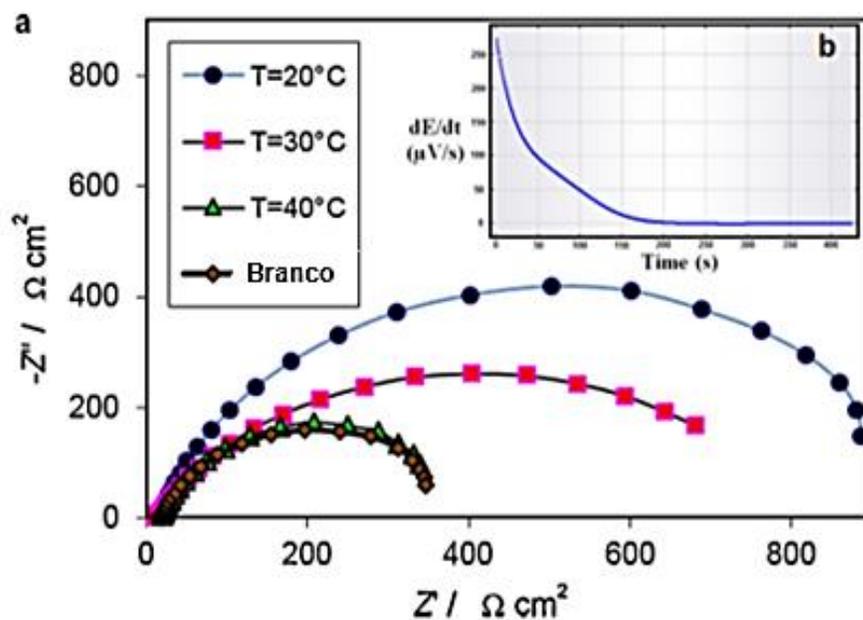


Figura 11 – Curva de Nyquist de ensaio de EIE para amostras de aço em soluções de conversão com 90 s de imersão, pH 4,0 e diferentes temperaturas de imersão (a) e curva da variação do potencial em função do tempo antes do ensaio de EIE (b) (37).

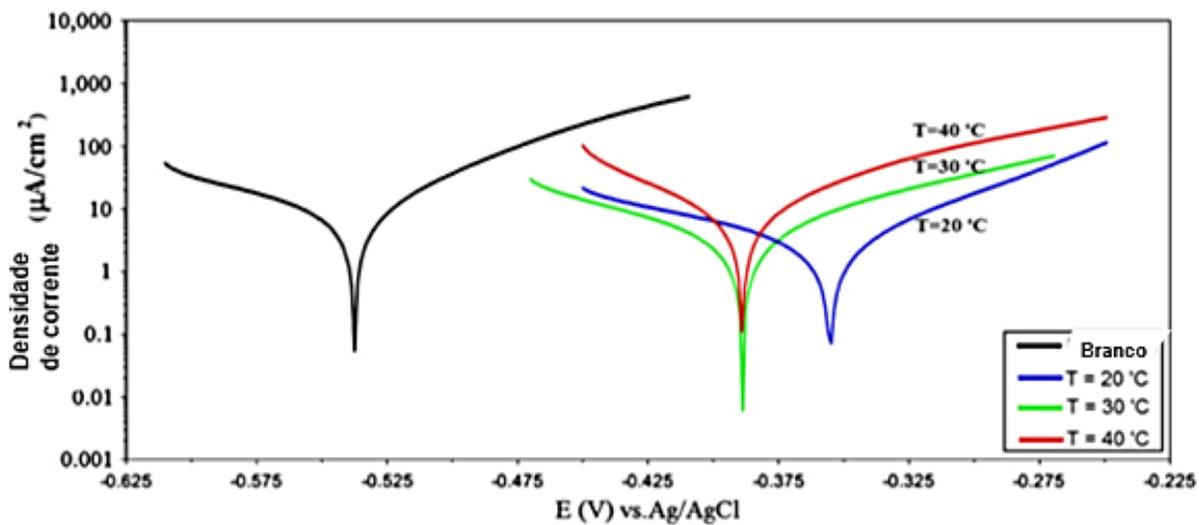


Figura 12 – Curvas de polarização de amostras de aço tratadas com solução de conversão por 90 s, pH 5,0 em diferentes temperaturas imersas em NaCl 3,5% (36).

3.2.5 Silanos

3.2.5.1 Revestimentos à base de silanos

O uso de silanos como substitutos aos pré-tratamentos com Cr(VI) têm se tornado uma rota alternativa para as indústrias, uma vez que além de serem bons agentes de acoplamento e também conferirem proteção à corrosão nos substratos, os processos com silanos são simples e ambientalmente mais limpos (42). Estes revestimentos ainda podem atuar como híbridos orgânico-inorgânicos, sendo a grande vantagem desses materiais híbridos seu efeito sinérgico resultante da junção de propriedades dos compostos inorgânicos com as dos orgânicos.

Nos filmes híbridos de silano, a fração inorgânica promove maior resistência mecânica e boa compatibilidade com substratos metálicos, enquanto que a fração orgânica promove maior flexibilidade ao filme, reduzindo assim a formação de trincas, e melhor adesão com revestimentos orgânicos de pós-tratamentos, devido a maior compatibilidade (43). Revestimentos híbridos orgânico-inorgânicos de silano são obtidos principalmente pelo método sol-gel, apresentado a seguir.

3.2.5.2 Obtenção pelo método sol-gel

O processo sol-gel é um método de síntese química inicialmente desenvolvido para a obtenção de materiais inorgânicos tais como vidros e cerâmicos, sendo hoje em dia muito utilizado para produção de pós, filmes aerogéis e membranas (44). O método pode ser descrito como a criação de uma rede de óxidos através de reações de condensação progressivas a partir de precursores moleculares (sol), formando o gel. Basicamente, existem duas formas de preparar revestimentos sol-gel: de forma orgânica e de forma inorgânica. O método inorgânico envolve a evolução das redes através da formação de uma suspensão coloidal, normalmente de óxidos, e gelificação do sol (suspensão coloidal de partículas muito pequenas, 1-100 nm) para formar uma rede em fase líquida contínua. Todavia, o método mais amplamente utilizado é o orgânico, que geralmente começa com uma solução precursora de metal ou de alcóxido metálico em um álcool ou outro solvente orgânico de baixa massa molecular (45). A Figura 13 esquematiza as possíveis rotas do

processo sol-gel, sendo neste trabalho utilizando apenas o gel, não evoluindo este para etapas de secagem. O alcóxido mais estudado para obtenção de sílica por este processo é o tetraetil ortosilicato, ou tetraetoxissilano (TEOS), composto por um silício ligado a quatro grupos orgânicos, conforme Figura 14.

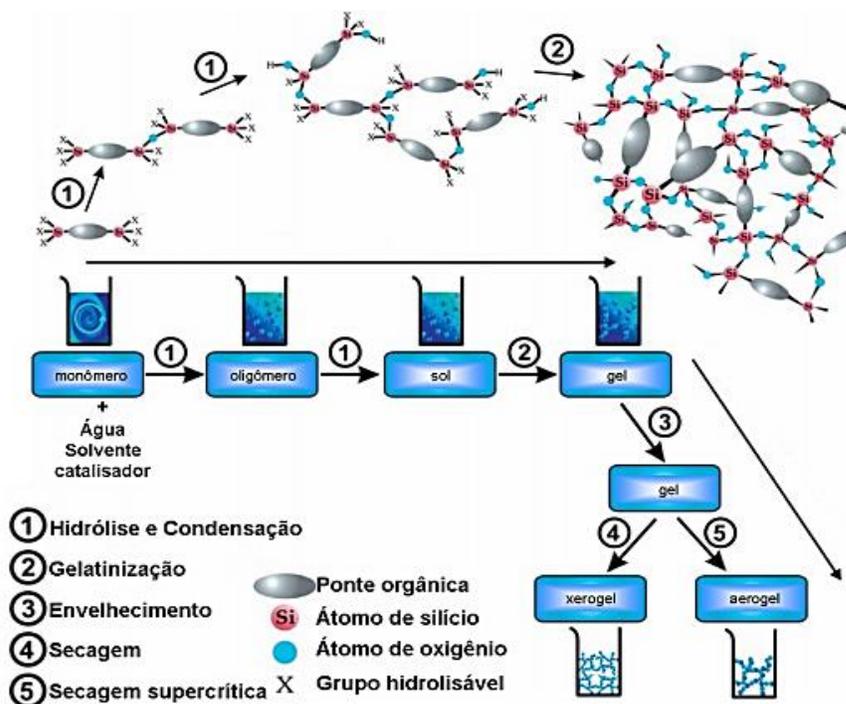


Figura 13 – Esquematização do método sol-gel (46).

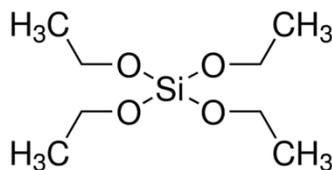


Figura 14 – Estrutura química do tetraetoxissilano (TEOS).

Geralmente, a formação de sol-gel ocorre em quatro estágios: (a) hidrólise, (b) condensação e polimerização de monômeros formando cadeias e partículas, (c) crescimento das partículas, e (d) aglomeração das estruturas poliméricas, seguida pela formação de redes que se estendem por todo o meio líquido, resultando em espessamento, que forma um gel. De fato, tanto a hidrólise quanto as reações de

condensação ocorrem simultaneamente, uma vez que a reação de hidrólise foi iniciada. Esses processos são basicamente afetados pelas condições iniciais de reação, como pH, temperatura, proporções molares de reagentes, composição do solvente, etc. (46). As reações são exemplificadas na Figura 15.

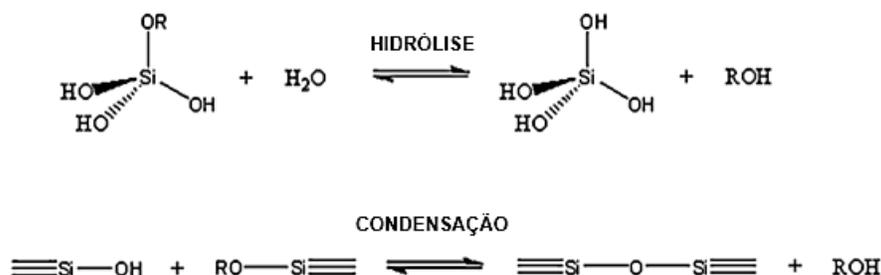


Figura 15 – Reações envolvendo o processo sol-gel.

3.2.5.3 Formação do revestimento de silano

Os silanos podem ser classificados como mono ou bi silanos. Os monosilanos apresentam um único átomo de silício ligado a três grupos hidrolisáveis e um grupo organofuncional, enquanto que os bisilanos possuem dois átomos de silício por molécula e ligados a seis grupos hidrolisáveis, vide Figura 16 (47). Os bisilanos podem ainda ser divididos em funcionais, ou seja, com a presença de grupo organofuncional, ou não-funcionais, apresentando os silícios ligados apenas aos grupos hidrolisáveis.

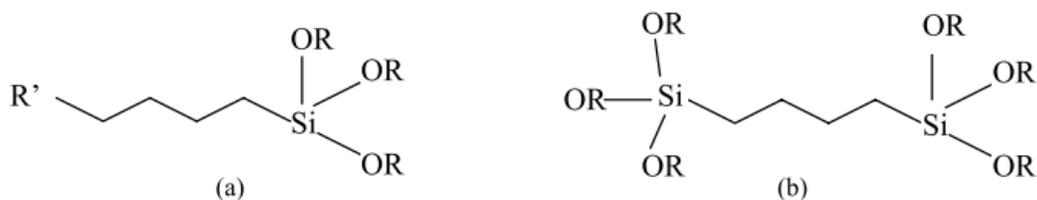


Figura 16 – Estrutura genérica de um (a) monosilano e de um (b) bisilano.

Os óxidos metálicos provenientes da passivação natural do metal possuem uma alta energia superficial e apresentam grupos hidroxila reativos. Sendo assim, o silano utilizado como revestimento pode ter parte de seus grupos funcionais absorvidos na

superfície do metal e parte exposta para fora, como ilustra a Figura 17, o que justifica a propriedade de tal revestimento apresentar boa ancoragem de camadas orgânicas e tintas (48).

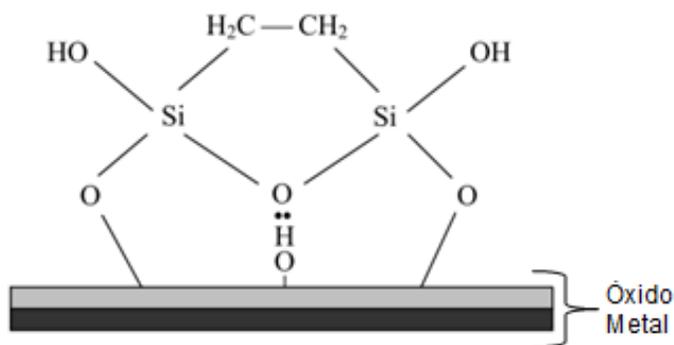


Figura 17 – Esquema de ligação de um bisilano na superfície metálica.

Revestimentos de bisilanos em geral possuem desempenhos superiores que de monosilanos devido à reticulação do filme formado. A literatura reporta que os bisilanos apresentam o dobro da quantidade de grupos Si—OH na molécula após a hidrólise que os monosilanos, e formam, portanto, uma alta densidade de ligações Si—O—Me resultando em um filme altamente reticulado (Si—O—Si). Os monosilanos apresentam menor densidade de ligações siloxano e metalosiloxano, ligações que favorecem a adesão do silano ao substrato metálico, o que explica o fato de os bisilanos apresentarem uma melhor adesão que os monosilanos (48).

A preparação do revestimento de silano ocorre pelo método sol-gel basicamente pelas reações de hidrolização e condensação. A hidrólise é realizada em presença de água e álcool, o que conduz à formação de grupos silanol (Si-OH) a partir dos grupos alcóxi presentes nas extremidades da molécula de silano (49). Esta etapa deve garantir quantidade suficiente de grupos silanóis na solução, ou seja, máxima hidrólise e mínima condensação, pois assim tem-se maior número desses grupos ligados na superfície metálica, resultando em uma formação efetiva do revestimento.

Após a hidrólise, o silano é depositado sobre a superfície metálica através de pontes de hidrogênio entre os grupos silanóis e os hidróxidos da camada superficial do metal (Me-OH), adsorvendo na superfície (50). Uma vez depositado no substrato, o silano necessita passar por um processo de cura em alta temperatura para que ocorra a reação de condensação, onde as pontes de hidrogênio se convertem em ligações metalosiloxano e siloxano, formando então o revestimento final, como representado na Figura 18.

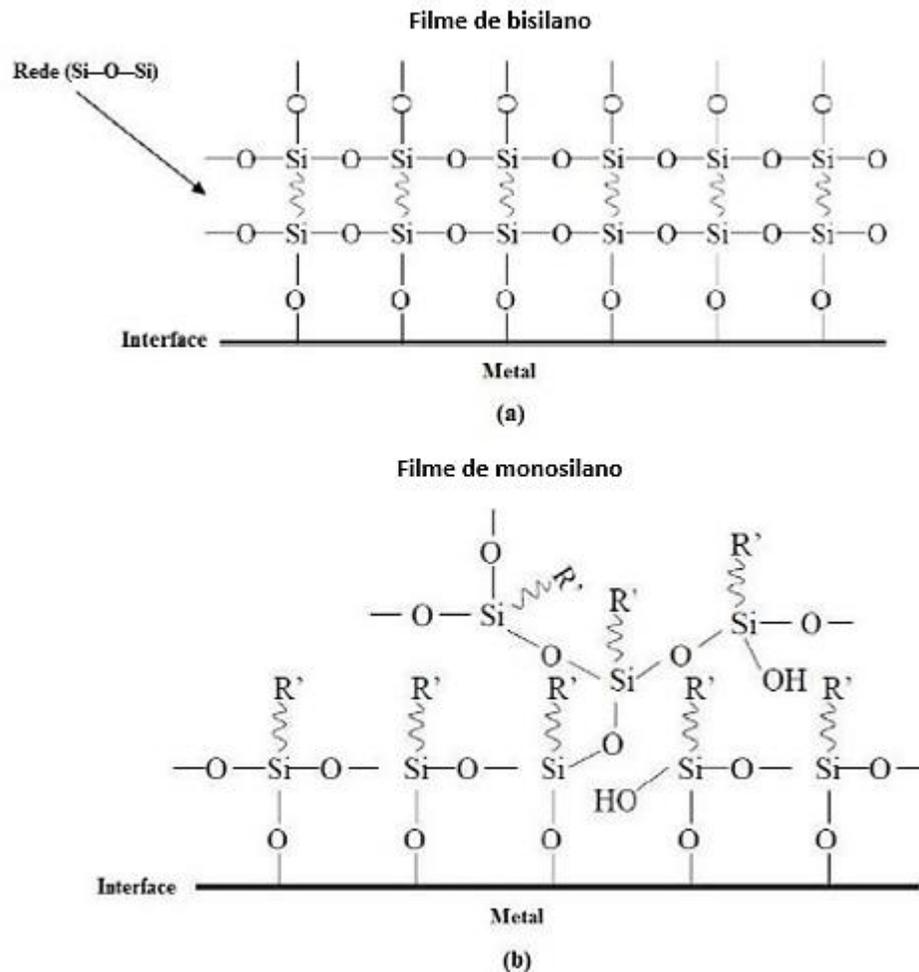


Figura 18 – Esquema do revestimento formado de (a) bisilano e (b) monosilano (51).

Da mesma forma que os revestimentos nanocerâmicos, portanto, alguns parâmetros de preparação da solução precursora de silano são de extrema importância para a qualidade do revestimento a ser formado. Os parâmetros mais relevantes para a

camada de silano são o pH, concentração do silano e do solvente utilizado na solução, a temperatura e o tempo de cura (51).

O pH possui grande influência na qualidade do revestimento principalmente por ser um fator determinante tanto na reação de hidrólise quanto na de condensação do silano, devendo-se trabalhar dentro de uma faixa ótima de pH, isto é, que favoreça ao máximo a reação de hidrólise e minimize a de condensação na solução. A literatura indica uma faixa de pH ideal entre 3,5 e 5,0 para os silanos em geral (52), como mostra o gráfico da Figura 19.

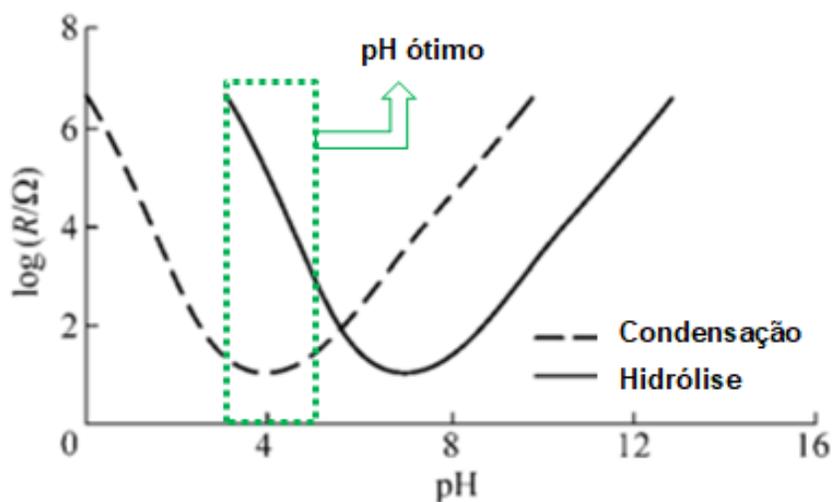


Figura 19 – Taxa de reação de hidrólise e condensação em função do pH, adaptado de (53).

A estabilidade da solução precursora depende também da concentração do silano. Não obstante, de acordo com Petrie, ficou evidenciado que baixas concentrações são ideais, normalmente menores que 2% de silano em volume (54). Valores de 0,01 a 2% de silano em volume são suficientes para evitar que as moléculas hidrolisadas, altamente reativas, reajam entre si. Notou-se ainda em seus estudos que o aumento da força de adesão do revestimento no substrato é crescente para concentrações até 2%, e cai gradualmente para concentrações superiores (54). Cabral *et al* e Franquet *et al* em estudos com silanos, inclusive quando dopados com metais de terras raras, obtiveram ainda bons desempenhos com concentrações até 4% (55) (56). Contudo, a concentração do silano na solução apontou ter influência direta também na espessura da camada

formada no substrato, ou seja, quanto maior a concentração, maior a espessura do revestimento obtido (57).

As reações de hidrólise e condensação também são influenciadas pelo solvente empregado na solução precursora. Para que sejam estáveis em solução, alguns silanos multifuncionais requerem geralmente a adição de solvente orgânico além da água, sendo o mais utilizado o etanol (em concentrações maiores que 80%), o que também acaba por influenciar no tempo de hidrólise. Soluções precursoras à base de água conseguem altas taxas de hidrólise, levando de 15 a 60 minutos, já as soluções precursoras base de solvente possuem taxas medianas, levando de 18 a 48 horas para hidrolisar, sendo tais parâmetros claramente intrínsecos da natureza de cada silano (53) (58).

Somado a isso, Franquet *et al* evidenciaram que o tempo de hidrólise mais adequado, ou seja, que confere maior estabilidade para o sistema água-silano-etanol e apresenta maior número de grupos Si-OH, é em torno de 24 horas (59). Contudo, a quantidade destes grupos hidrolisados varia de acordo com o envelhecimento da solução, atingindo um máximo a partir do qual ocorrem mais reações de condensação e a quantidade de grupos silanol diminui consideravelmente. Assim, as soluções de silano apresentam uma vida útil limitada para o revestimento.

A deposição a partir da solução, comumente feita por *dip-coating* tal como para os nanocerâmicos, é praticamente instantânea e a espessura do filme se mantém virtualmente inalterada tanto para 30 segundos quanto para 30 minutos de imersão. Por fim, posterior à deposição é necessária uma etapa de cura ou secagem do revestimento, na qual ocorre a condensação das hidroxilas e forma um filme de menor porosidade, o que favorece a proteção à corrosão pelo mecanismo de barreira (60). A temperatura e o tempo de cura foram amplamente estudados pela literatura, onde bons resultados de barreira e densificação de filme foram obtidos em temperaturas entre 100 e 250°C em tempos de até 180 minutos, como por exemplo abordado em 120°C por 40 minutos (53)(55)(56)(58), estando de acordo com os parâmetros escolhidos para uso neste trabalho. Em temperaturas menores que 100°C o processo de cura não é eficiente, pois abaixo desta temperatura apenas a água adsorvida fisicamente na camada de silano é evaporada (61).

Apesar de o mecanismo de proteção à corrosão da camada de silano ser por barreira, estudos mostram que as ligações siloxano e metalosiloxano são reversíveis, e essa reversibilidade é ainda mais rápida em água (53). Desta maneira, as propriedades mais consideráveis para reforçar a proteção da barreira são a hidrofobicidade do silano, além da densidade de reticulação e o número de ligações metalosiloxano, pois juntas tais propriedades evitam por maior tempo que o eletrólito chegue até o substrato. Ainda, de acordo com Montemor, Trabelsi *et al*, tal proteção por barreira pode ser potencializada pelo uso de nanopartículas na solução de silano, como CeO_2 e ZrO_2 (62).

3.3 Ensaio Eletroquímico

Os ensaios utilizados para estudar o comportamento eletroquímico das amostras foram a Polarização Potenciodinâmica e a Espectroscopia de Impedância Eletroquímica (EIE). A espectroscopia de impedância eletroquímica é uma técnica que trabalha no domínio de frequência. O conceito básico envolvido em EIE é que uma interface pode ser vista como uma combinação de elementos de circuito elétricos passivos, isto é, resistência, capacitância e indutância. Quando uma corrente alternada é aplicada a esses elementos, a corrente resultante é obtida usando a lei de Ohm (63). As medidas de impedância são apresentadas através dos diagramas de Nyquist e Bode, seguindo o modelo das Figuras 20 e 21.

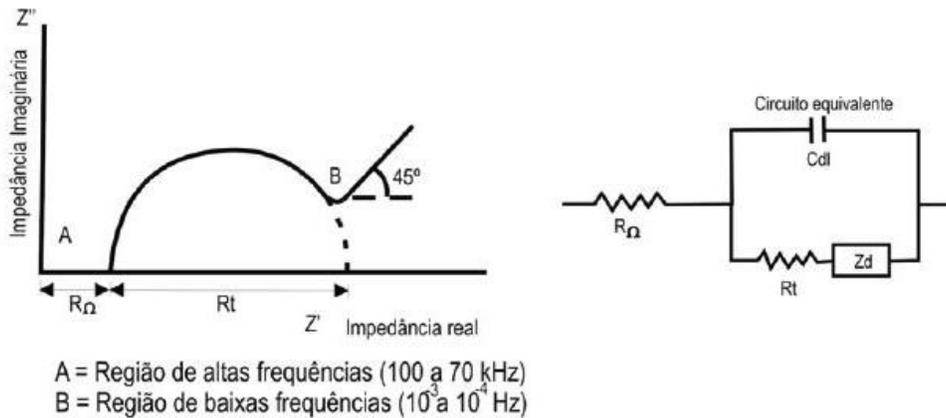


Figura 20 – Diagrama de Nyquist, com seu circuito equivalente, mostrando o efeito da impedância difusional (64).

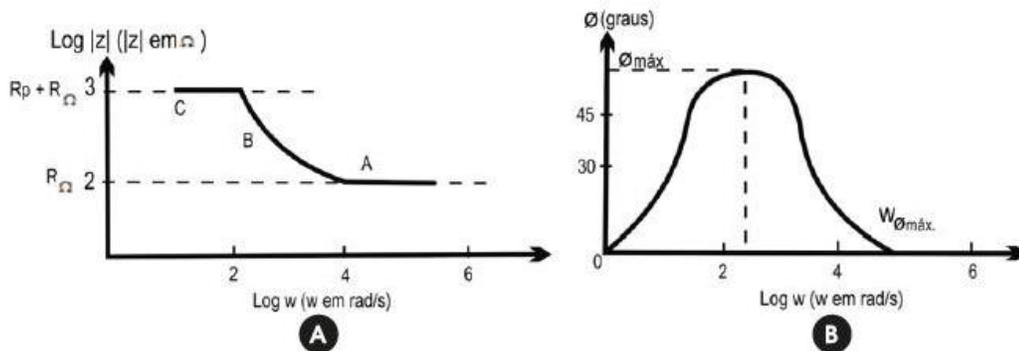


Figura 21 – Diagrama de Bode representando a impedância (módulo e ângulo de fase) de um sistema eletroquímico de corrosão em função da frequência angular (64).

No diagrama de Bode distingue-se claramente a região de alta frequência, caracterizada pela presença de películas de passivação e outros tipos de revestimento sobre a armadura, a região de frequência média, que reflete a mudança de condutividade elétrica do revestimento durante exposição em meio corrosivo e, finalmente, a região de baixa frequência, onde a reação de corrosão na interface metal/revestimento pode ser estudada (65).

Já o diagrama de Nyquist consiste em um conjunto de pontos obtidos em função de uma certa faixa de frequência, onde cada um representa a grandeza e a direção da impedância para uma dada frequência. Construído o diagrama de Nyquist, extrapola-se

o arco até encontrar o eixo horizontal, sendo que o diâmetro do arco significa a resistência à transferência de carga. Portanto, quanto maior for o diâmetro do semicírculo resultante, maior será a resistência à polarização e menor será a taxa de corrosão (64).

Uma dificuldade, contudo, consiste em dimensionar o circuito equivalente (CE), uma vez que processos corrosivos envolvem diversos fenômenos simultâneos e assim o seu CE pode ser bastante complexo. Como exemplo, os processos de transporte de carga são correlacionados a resistores num circuito, dupla camada elétrica e camadas superficiais dielétricas como revestimentos orgânicos e óxidos equivalem a capacitores, e os fenômenos de adsorção ou de transferência de massa podem corresponder a pseudocapacitores ou pseudoresistores no circuito (65).

O ensaio de polarização potenciodinâmica, por sua vez, gera curvas que são amplamente utilizadas em estudos de corrosão, dado que delas podem-se extrair informações importantes tais como o potencial de corrosão (E_{corr}), o potencial de passivação, a densidade de corrente de corrosão (I_{corr}), entre outros, além de complementar as informações obtidas pela técnica de impedância eletroquímica. A (I_{corr}) é um parâmetro que permite relacionar, a partir de uma curva de polarização, os resultados dos testes eletroquímicos de corrosão ao tempo de vida útil do material no meio.

O presente trabalho teve por objetivo utilizar ambos os revestimentos nanocerâmico e de tetraetoxissilano para avaliar a influência na proteção contra corrosão do substrato, e também estudar o efeito da combinação de tetraetoxissilano com nanocerâmico à base de zircônio, tanto em etapa única quanto em etapas distintas de imersão, e seu respectivo desempenho protetivo para o aço galvanizado.

4. MATERIAIS E MÉTODOS

Para a realização deste estudo, foram utilizados os seguintes materiais:

- Chapas de aço galvanizado Usiminas (Tabela 3) de espessura 1 mm, com espessura de zinco aproximada de 54 g/m², (7,56 µm de camada), cortadas nas dimensões 100 mm x 50 mm, fornecidas pela Bruning Tecnometal LTDA.;
- Ácido hexafluorzircônio (H₂ZrF₆) 50% Sigma-Aldrich;
- Silano TEOS (tetraetil ortosilicato) 98% Sigma-Aldrich;
- Desengraxante Saloclean 667N fornecido pela Klintex Insumos Industriais Ltda;
- Solução cromatizante trivalente 680 fornecido pela SurTec® do Brasil Ltda;
- Álcool etílico absoluto 99,8% P.A. NEON;
- Ácido nítrico P.A. NEON;
- Solução aquosa 5% a partir de ácido acético glacial da Synth;
- Solução aquosa 1 M a partir de hidróxido de sódio da Dinâmica;
- Água deionizada (DI).

Tabela 3 – Aço galvanizado Usiminas fornecido pela Bruning.

Composição Química (%)	
Carbono (C)	0,12 máx.
Manganês (Mn)	1,40 máx.
Fósforo (P)	0,03 máx.
Alumínio (Al)	0,015 mín.
Enxofre (S)	0,030 máx.
Titânio (Ti)	0,50 máx.
Boro (B)	0,001 máx.
Propriedades Mecânicas (N/mm²)	
Limite de escoamento	420 - 540
Limite de resistência à tração	480 - 620

4.1 Metodologia de preparação das amostras

A preparação das amostras foi feita de acordo com o fluxograma da Figura 22, e as etapas serão descritas nos itens a seguir.

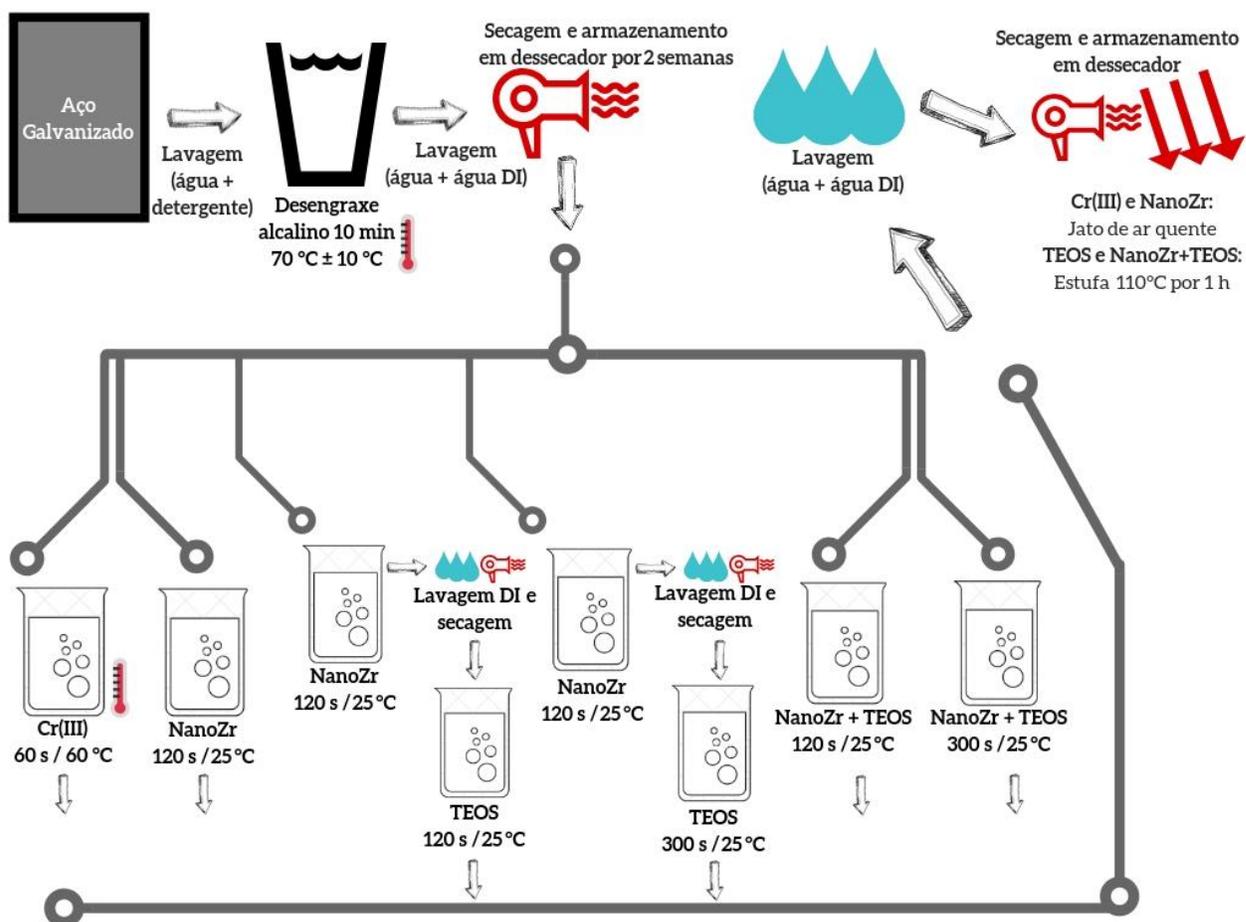


Figura 22 – Etapas envolvendo a preparação das amostras.

4.1.1 Preparação da superfície

Previamente à deposição do revestimento nas peças, as chapas cortadas foram lavadas com detergente, água destilada e água deionizada. Em seguida, foram imersas em solução desengraxante alcalina preparada com concentração de 7 g/L de Saloclean 667N em água DI, à 70°C (± 10°C) por 10 minutos, sendo em sequência lavadas com água corrente e deionizada em abundância para remover resquícios de desengraxante da peça. Nesta etapa de lavagem também foi realizado o teste de quebra d'água para verificar se o desengraxe fora adequado. Por fim, as chapas foram secadas com jato de ar quente por aproximadamente 2 minutos e armazenadas em dessecador de sílica até serem revestidas.

4.1.2 Preparação das soluções

A solução de cromo trivalente utilizada foi a solução comercial SurTec 680, ajustando pH para 1,8 com ácido nítrico P.A. Para a solução de nanocerâmico foi feita uma solução aquosa com concentração equivalente a 5,3 mmol (1,11 g/mL ou 0,05% de Zr) a partir do ácido hexafluorzircônio 50% comercial, utilizando hidróxido de sódio para ajuste de pH em 4. Já a solução de silano foi preparada na proporção 2%/49%/49% de tetraetoxisilano (TEOS), água e álcool etílico p.A. em volume final de 1 litro, respectivamente, com pH ajustado em 4 com ácido acético glacial 5% e 24 h de hidrólise com agitação, vide Figura 23. Por fim, foi preparada ainda uma solução de silano com nanocerâmico, composta pelas mesmas soluções de silano e de nanocerâmico descritas acima (50% de cada), deixadas em hidrólise com agitação também por 24h e pH ajustado em 4.

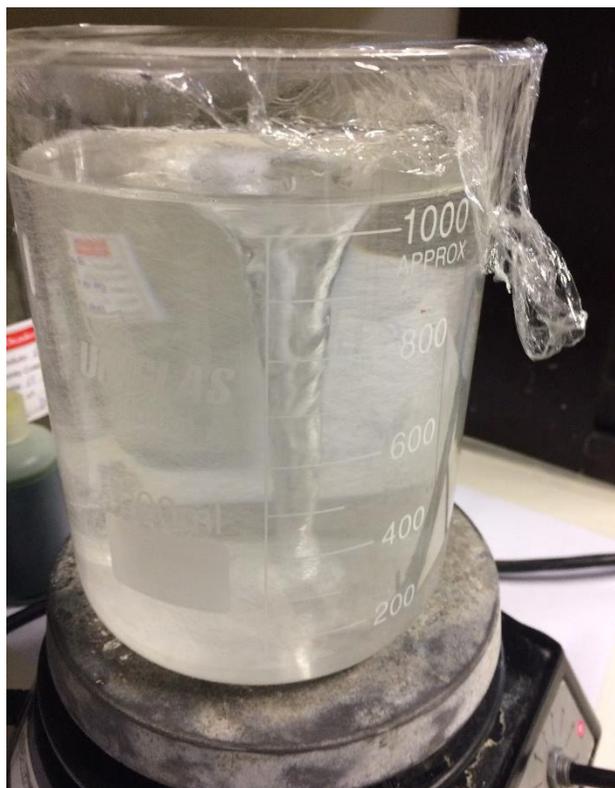


Figura 23 – Solução de silano em hidrólise com agitação.

4.2 Aplicação do revestimento

Os revestimentos de nanozircônio foram obtidos com 120 s de imersão na solução de conversão e os revestimentos com silano em 120 s e 300 s, ambas com pH 4, uma vez que se mostrou um valor satisfatório para deposição de ambas as soluções (36). Já as amostras revestidas com cromo trivalente ficaram imersas por apenas 60 segundos na solução aquecida a 60°C. As peças foram revestidas por imersão através do método *dip-coating* com o equipamento Elevador de Disco MA765 da Marconi, vide Figura 24, com velocidade de imersão e de retirada de 7 mm.s⁻¹, variando-se os tempos de imersão nas soluções.

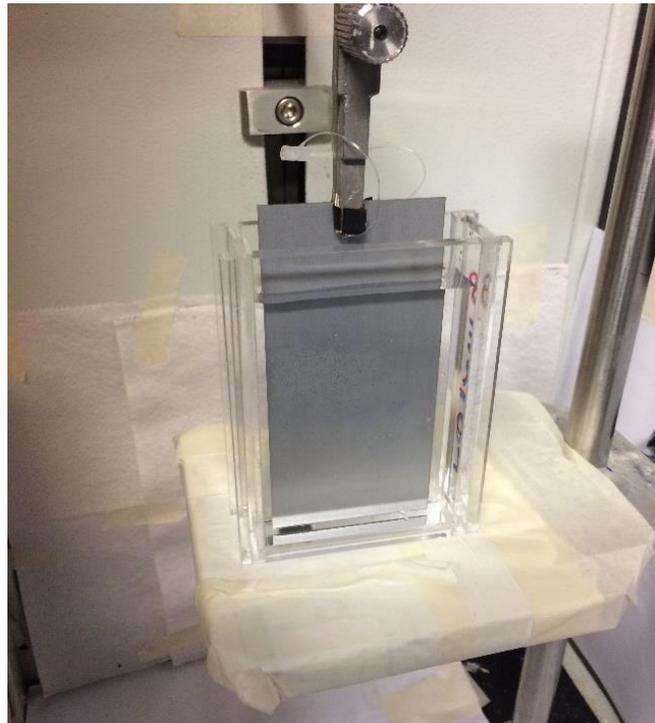


Figura 24 – Aplicação do revestimento por *dip-coating*.

Conforme o revestimento aplicado e o tempo de imersão, as amostras foram nomeadas de acordo com a Tabela 4. Após revestidas, as amostras de cromo trivalente e de nanozircônio foram lavadas com água deionizada, secadas com jato de ar quente e armazenadas novamente em dessecador de sílica, e as amostras contendo nanozircônio

e TEOS foram encaminhadas para uma etapa posterior de cura em estufa de secagem por 1 hora a 110°C e em seguida também armazenadas em dessecador de sílica até serem caracterizadas.

Tabela 4 – Nomenclatura das amostras.

Amostra	Tempo de imersão (s)	Nomenclatura
Aço galvanizado	-	Branco
Cromatizado	60	Cr (III)
Nanozircônio	120	NanoZr
Nanozircônio // silano	120 // 120	Nano + TEOS 2'
Nanozircônio // silano	120 // 300	Nano + TEOS 5'
Nanozircônio com silano	120	NanoTEOS 2'
Nanozircônio com silano	300	NanoTEOS 5'

4.3 Caracterização dos revestimentos

4.3.1 Ensaios eletroquímicos

Os ensaios foram realizados em uma gaiola de Faraday utilizando o potenciostato modelo Autolab PGSTAT 302 da Ecochemie com o programa NOVA (vide Figuras 25 e 26), em uma célula de três eletrodos: o eletrodo de trabalho foi a própria amostra, tendo 0,636 cm² de área exposta ao ensaio, e o eletrodo de referência usado foi de Ag/AgCl saturado e como contra eletrodo um fio de platina. Os resultados estão expressos em relação ao potencial do eletrodo de referência utilizado. Em todas as análises utilizou-se como eletrólito uma solução de NaCl 0,1 M.

Depois de revestidas nos diferentes tempos de imersão, as peças foram imersas em solução NaCl 0,1 M e as medidas de EIE foram realizadas em triplicata após 2h, 24h, 48h e 72h em contato com o eletrólito, aplicando uma varredura de frequências desde 100 KHz até 10 mHz. O ensaio de polarização potenciodinâmica foi feito após 30 min de imersão na solução de NaCl para estabilização do potencial. O intervalo de varredura empregado foi de – 1,5 V até 0,1 V com velocidade de varredura de 1 mV/s.

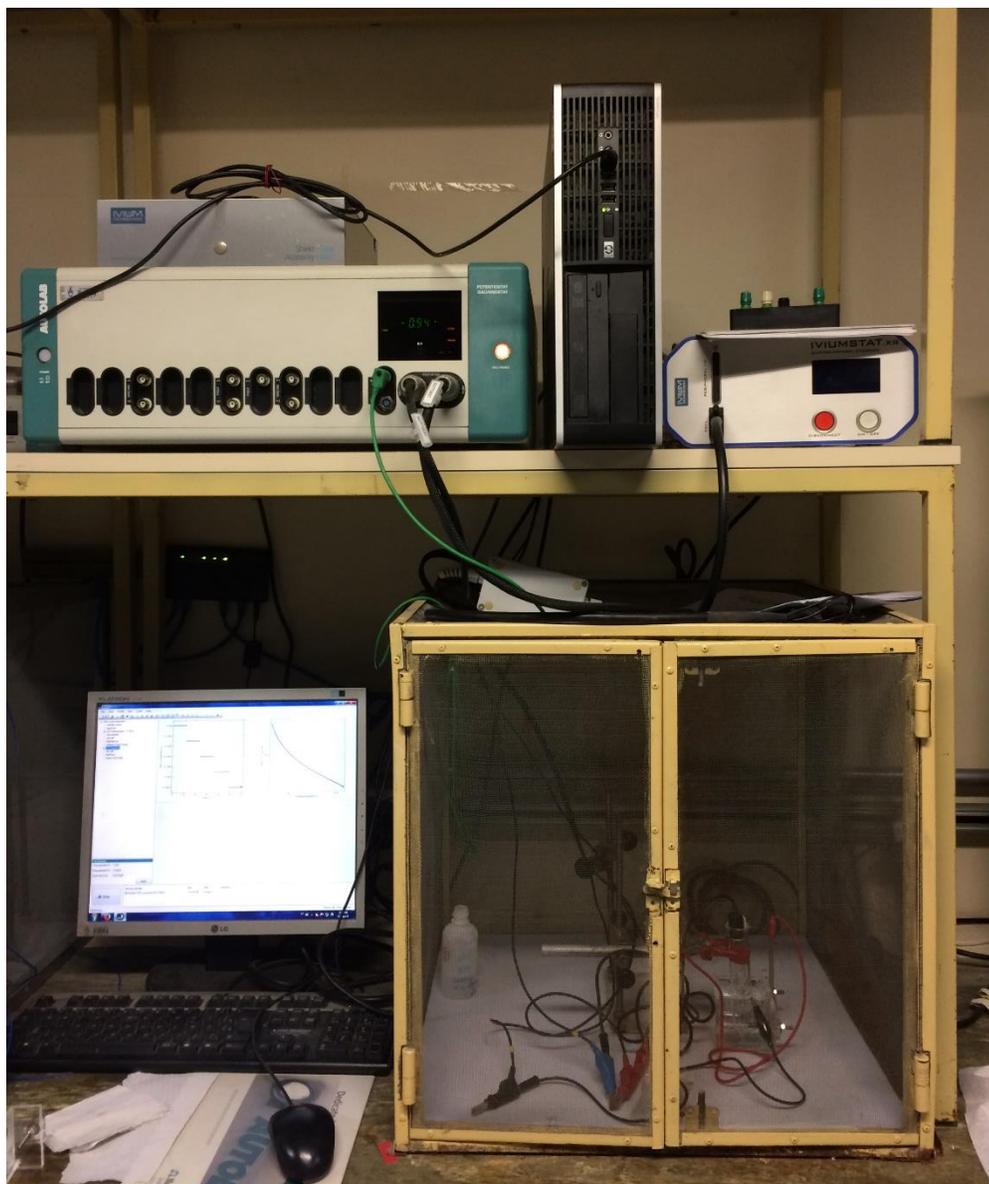


Figura 25 – Potenciostato e célula eletroquímica utilizados nos ensaios.

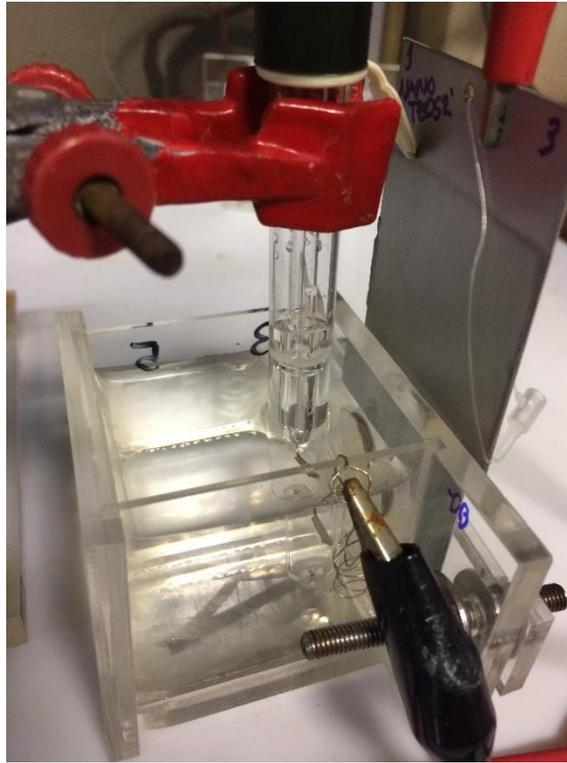


Figura 26 – Célula de ensaio de três eletrodos.

4.3.2 Medição do ângulo de contato

A análise desse parâmetro foi usada para estudar a molhabilidade da água na superfície das amostras revestidas e verificar a influência dos parâmetros na maior ou menor hidrofobicidade apresentada. Utilizou-se o equipamento SEO Phoenix Mini, modelo P10001 do LACOR (Figura 27), sendo os resultados apresentados obtidos pelo ângulo de contato médio de 3 gotas em cada amostra de revestimento, medido com o uso do *software* Surfaceware.

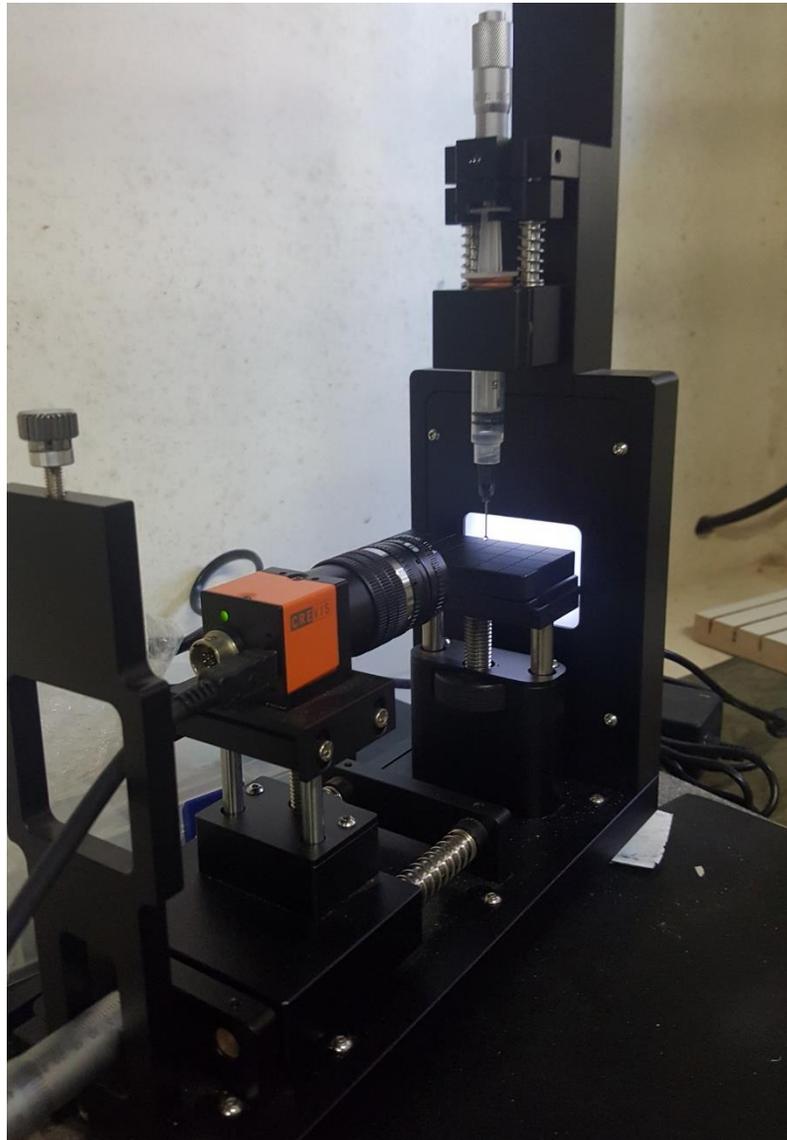


Figura 27 – Equipamento para medição do ângulo de contato.

4.3.3 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV/EDS)

A avaliação dos revestimentos por Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) acoplada com Espectroscopia por Dispersão de Energia (EDS) foi feita utilizando o microscópio modelo PW-100-017 da Phenon World do LAPOL (UFRGS), para caracterização morfológica e química das amostras. O ensaio foi realizado utilizando tensão de 5 kV à fim de obter informações provenientes da superfície da peça. Análises

com 10 e 15 kV não são cabíveis para avaliar aqui o revestimento da superfície pois não detectam os picos de Zr.

4.3.4 Ensaio acelerado de corrosão

Os ensaios acelerados realizados foram em câmara úmida e em névoa salina, ambos feitos no Laboratório de Corrosão, Proteção e Reciclagem de Materiais (LACOR) da Universidade Federal do Rio Grande do Sul, com acompanhamento das amostras por 696 horas. O procedimento em câmara úmida no equipamento da marca BASS modelo UK segue as normas ABNT NBR 8095:1983 e ASTM D2247 em 100 % de umidade e temperatura de 40 °C (Figura 28), e o de névoa salina no equipamento BASS modelo USC segue as normas ASTM B117 e NBR 8094 em ambiente 100% úmido utilizando uma solução de 50g/L de cloreto de sódio à 35°C (Figura 29).

Os critérios LACOR para avaliação da corrosão são: B = corrosão branca e V = corrosão vermelha, onde: B0/V0 – Perfeito; B1/V1 – Pontos em áreas localizadas; B2/V2 – Pontos em Geral; B3/V3 – Áreas Localizadas; B4/V4 – Parcial; B5/V5 – Total.

5. RESULTADOS E DISCUSSÃO

5.1 Espectroscopia de Impedância Eletroquímica (EIE)

Os ensaios de EIE foram realizados em triplicata para cada grupo de amostras e os resultados obtidos foram plotados e representados nos gráficos das Figuras 28 a 31, de acordo com o tempo de imersão.

Nos gráficos apresentados, foram evidenciadas ainda as curvas com valores muito próximos de medição ou cujos arcos foram muito pequenos necessitando escalas diferenciadas para serem visualizadas com clareza. Estas curvas, quando necessário, são indicadas no canto superior direito das Figuras.

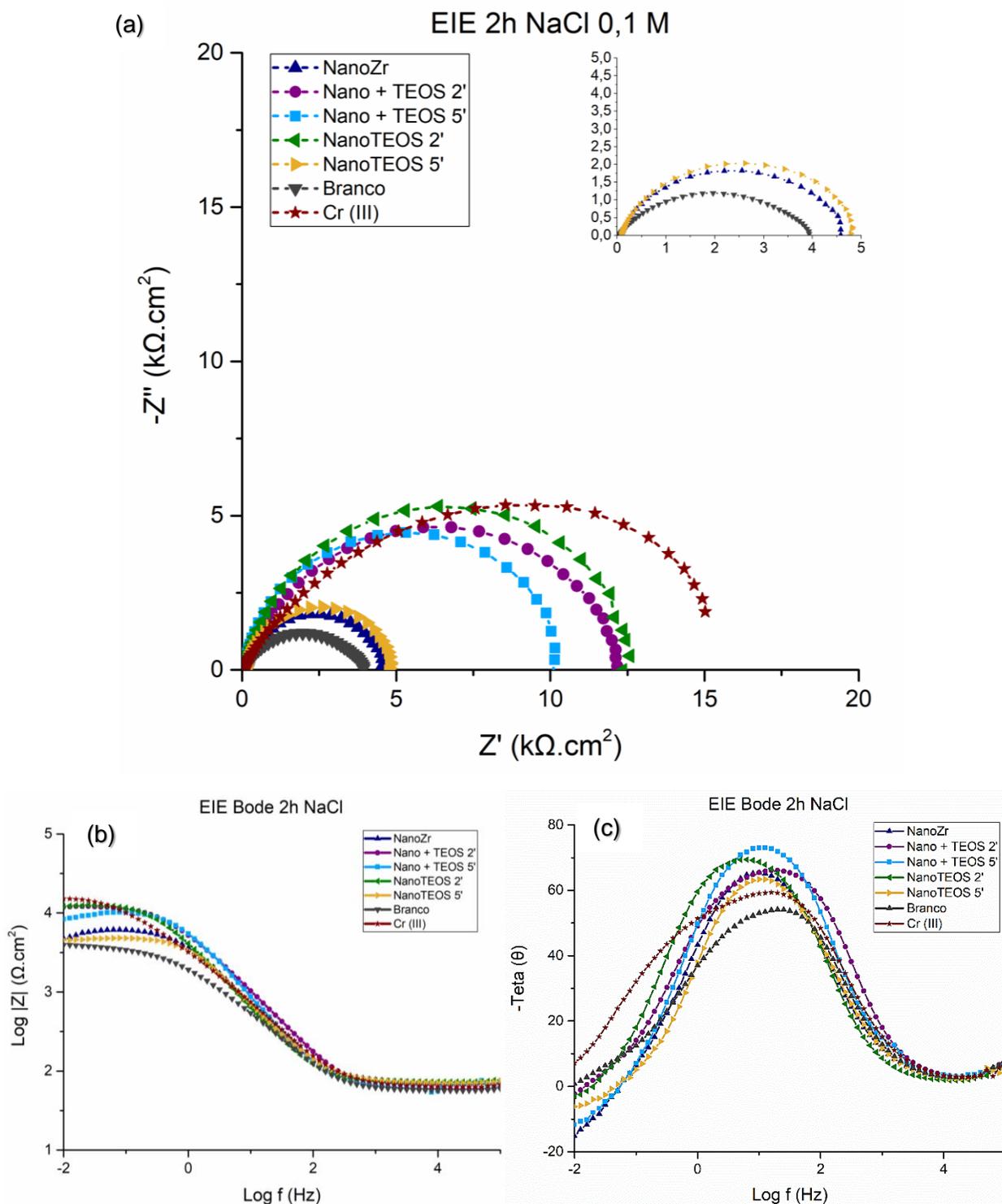


Figura 28 – Gráficos das amostras com 2 h em imersão representados pelas curvas de Nyquist (a) e de Bode (b) e (c).

EIE 24h NaCl 0,1 M

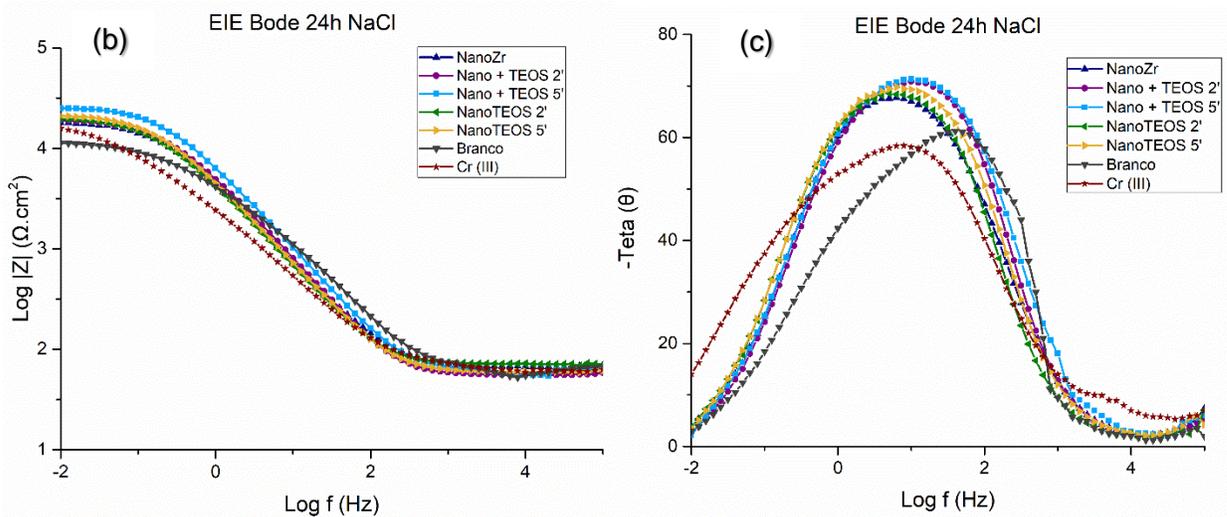
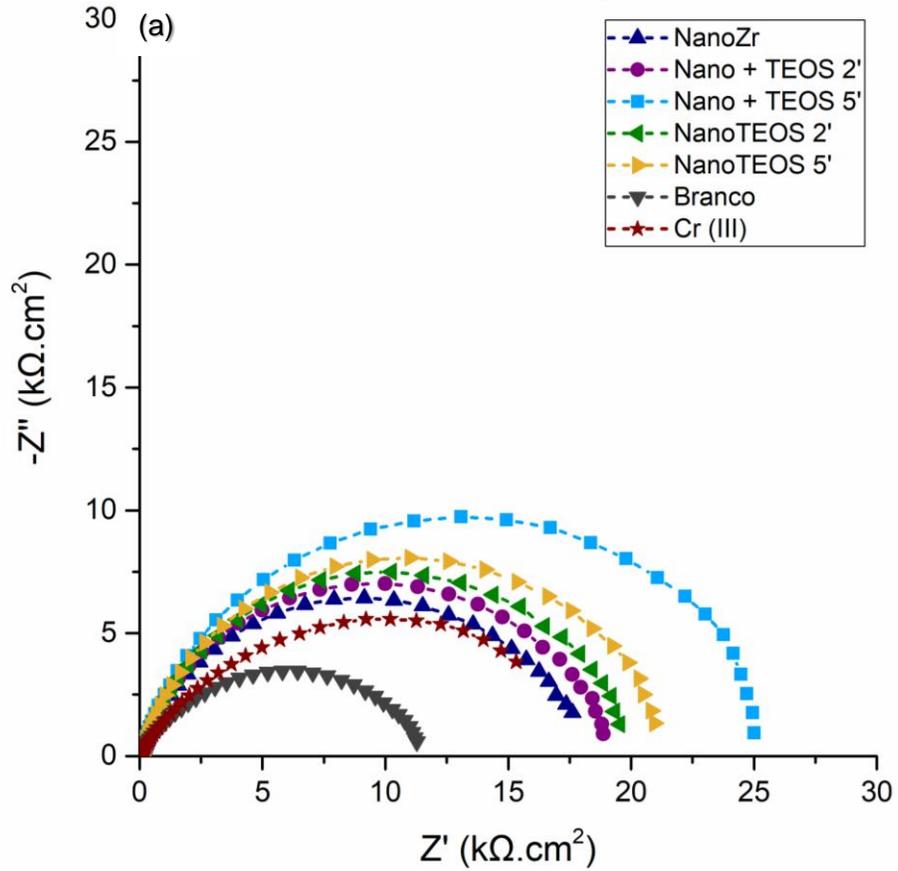


Figura 29 – Gráficos das amostras com 24 h em imersão representados pelas curvas de Nyquist (a) e de Bode (b) e (c).

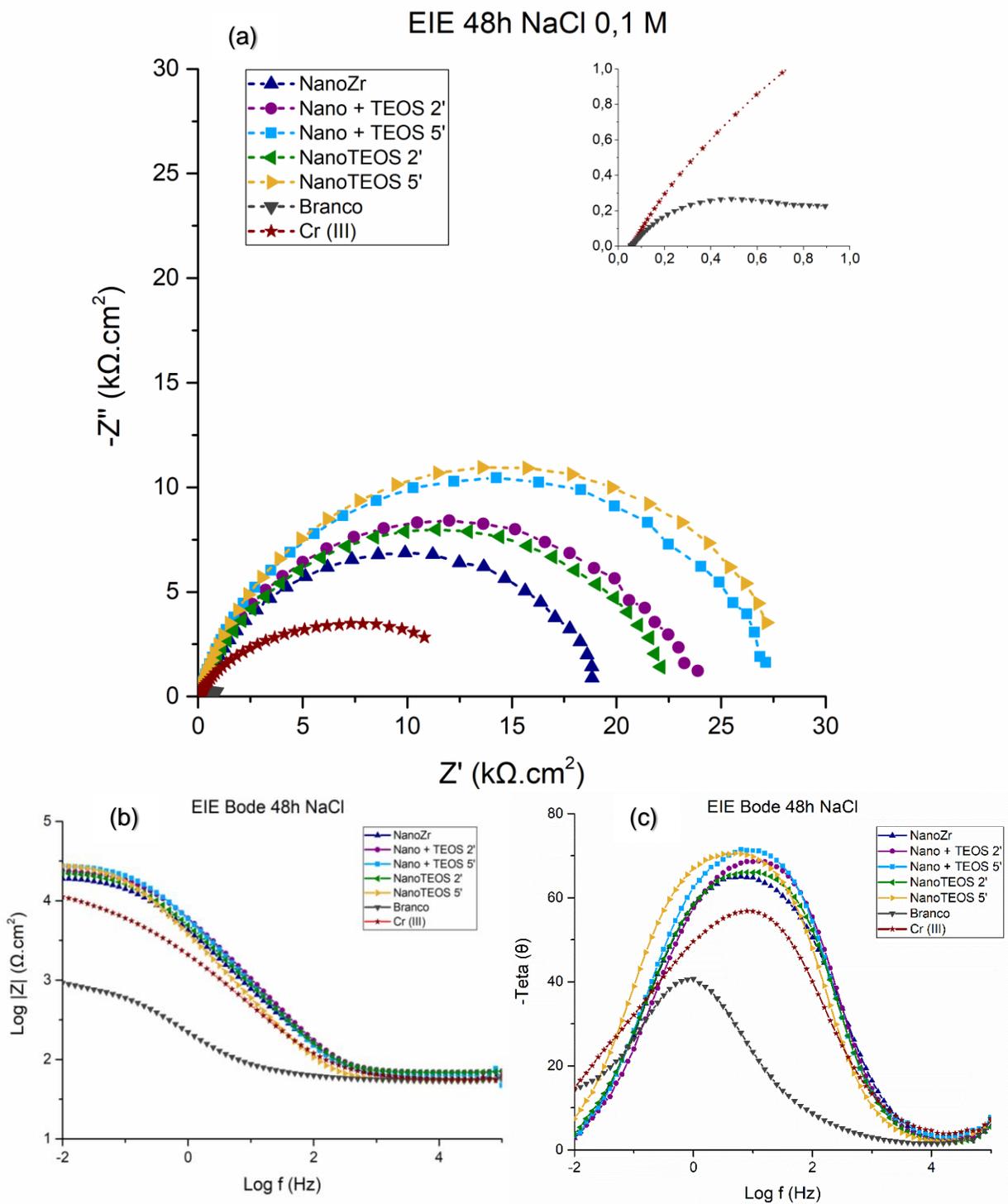


Figura 30 – Gráficos das amostras com 48 h em imersão representados pelas curvas de Nyquist (a) e de Bode (b) e (c).

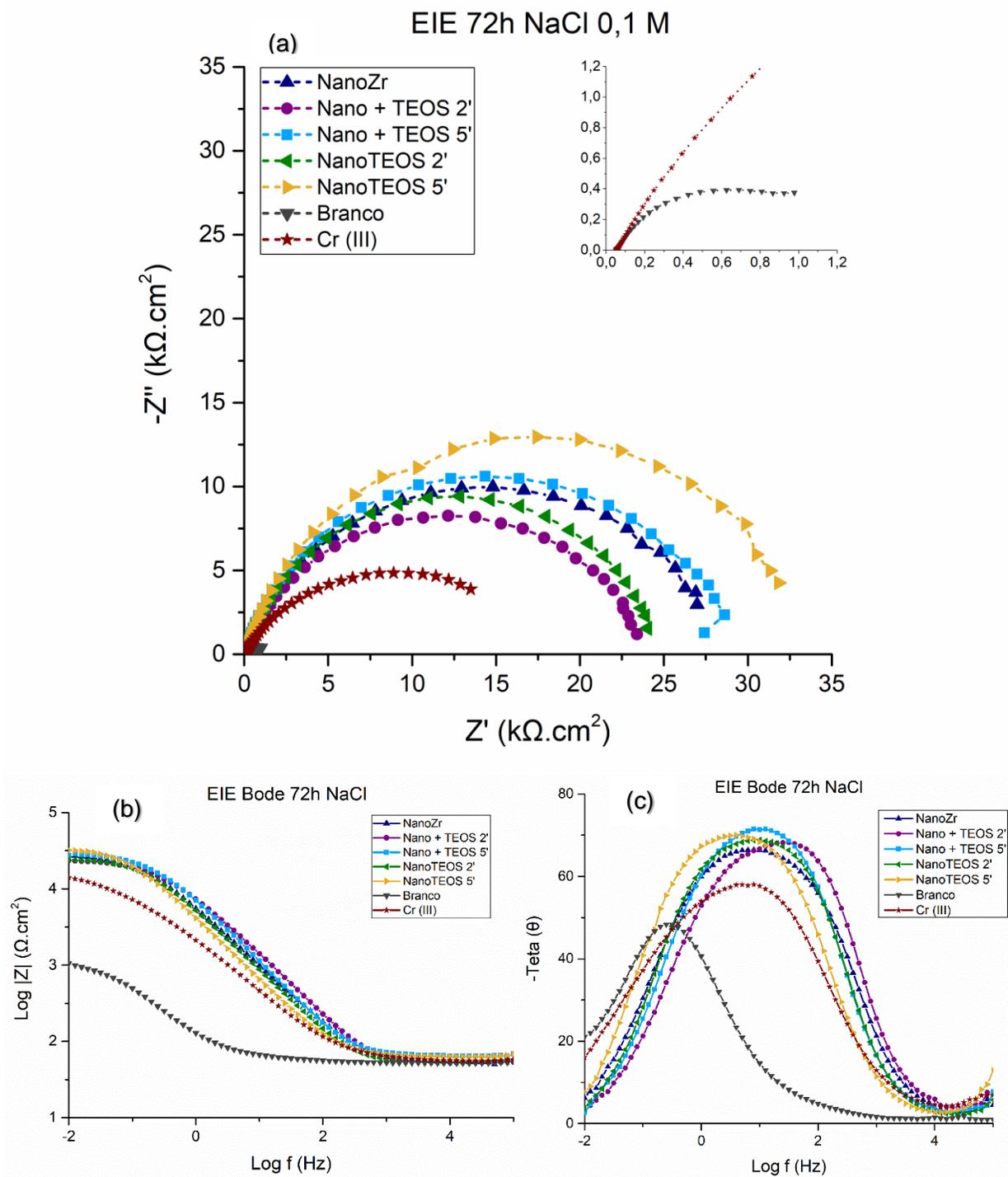


Figura 31 – Gráficos das amostras com 72 h em imersão representados pelas curvas de Nyquist (a) e de Bode (b) e (c).

Pelos diagramas de Nyquist das amostras pode-se inferir que o revestimento de cromo trivalente apenas apresentou proteção à corrosão ligeiramente maior que os demais quando exposto ao eletrólito por apenas 2 h, o que é confirmado pelo diagrama de Bode, que apresenta uma das constantes de tempo menos pronunciada para o Cr (III) em baixas frequências, sendo esta constante provavelmente relativa ao processo de oxidação na interface do substrato/revestimento.

Nos ensaios realizados com 24 horas de imersão no eletrólito pode-se observar uma mudança de comportamento das amostras, onde os revestimentos testados de nanocerâmico e silano apresentaram resultados superiores. O diagrama de Nyquist evidencia um maior arco de resistência em especial para a amostra com nanocerâmico e silano depositados em etapas distintas com 5 minutos de imersão na solução de TEOS (amostra Nano + TEOS 5'), bem como nas curvas de Bode, onde pela curva $\log |Z| \times \log f$ em baixas frequências nota-se que o valor do módulo de impedância é maior, e na curva $-\theta \times \log f$ observa-se maior ângulo de fase por dada frequência, representando maior proteção conferida pelo revestimento.

Já para os tempos de 48 e 72 horas de imersão no eletrólito, os ensaios apresentaram desempenhos muito similares para as amostras nas quais os revestimentos de nanocerâmico e TEOS foram obtidos em etapa única (amostra NanoTEOS 5') e em etapas distintas (amostra Nano + TEOS 5'), ambos com 5 minutos de imersão na solução de silano, sendo o revestimento de etapa única brevemente superior principalmente em 72 horas de imersão, onde o arco de resistência no diagrama de Nyquist obtido foi maior. Do diagrama de Bode, da curva $\log |Z| \times \log f$, em baixas frequências nota-se que o valor do módulo de impedância é maior e, na curva $-\theta \times \log f$, pode-se inferir que a maior proteção foi conferida pelo revestimento da amostra NanoTEOS 5'. Pode-se dizer ainda que, em geral, a resistência à corrosão dos revestimentos aumentou até 24 e 48h e após esse tempo se manteve constante, conforme ilustrado na Figura 32 com os valores da Tabela 5, a qual apresenta a evolução de Z' (tamanho de arco) nas frequências mais baixas da parte imaginária.

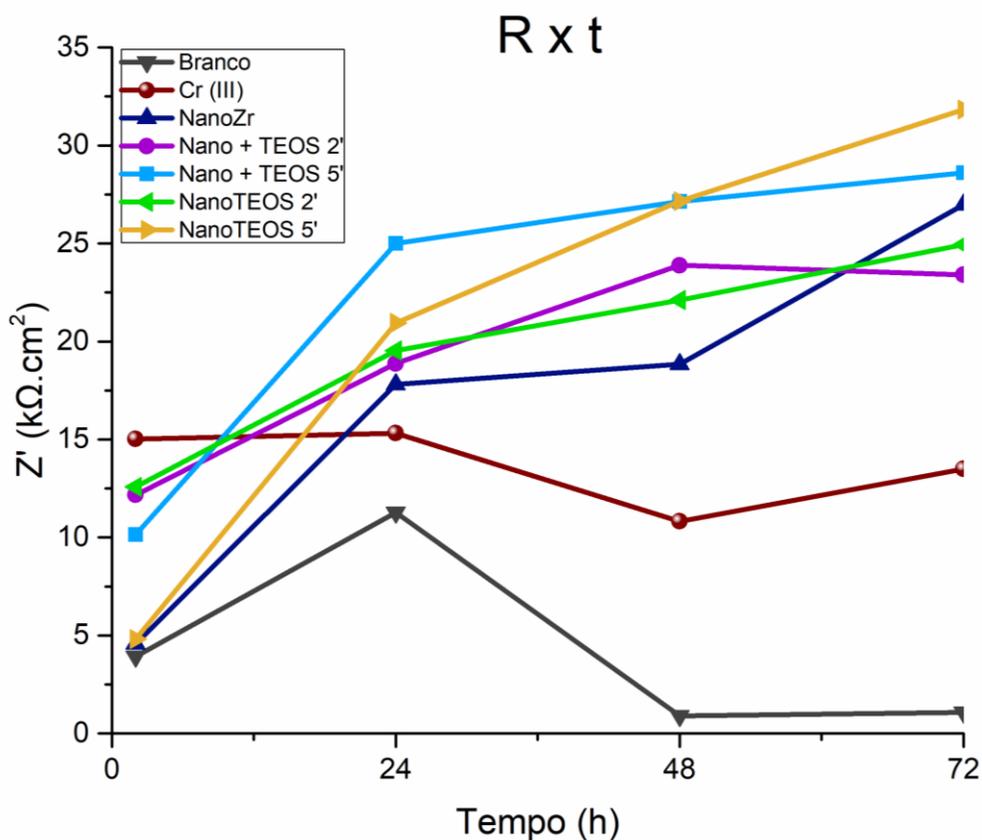


Figura 32 – Resistências dos revestimentos em função do tempo de imersão no eletrólito (maior Z' na menor f).

Tabela 5 – Valores medidos de resistências totais a partir das curvas de Nyquist em função do tempo de imersão no eletrólito.

Amostras	Resistências (kΩ.cm ²)			
	2 h	24 h	48 h	72 h
Branco	3,93	11,28	0,89	1,08
Cr (III)	15,02	15,32	10,82	13,49
NanoZr	4,59	17,81	18,83	26,98
Nano + TEOS 2'	12,17	18,87	23,89	23,40
Nano + TEOS 5'	10,15	25,00	27,13	28,61
NanoTEOS 2'	12,58	19,53	22,11	24,95
NanoTEOS 5'	4,81	20,95	27,16	31,83

Adicionalmente, a partir das medidas de impedância do ensaio com imersão em NaCl, foram calculadas as capacitâncias equivalentes dos revestimentos, apresentadas na Tabela 6 e no gráfico da Figura 33, usando a relação ($C = 1/(2\pi fR_t)$), onde f é a frequência mais alta da parte imaginária e R_t é a resistência total do arco gerado.

Tabela 6 – Capacitância dos revestimentos após 2, 24, 48 e 72 h de imersão em NaCl.

Amostras	Capacitâncias ($\mu\text{F}/\text{cm}^2$)			
	2 h	24 h	48 h	72 h
Branco	64	45	1430	4753
Cr (III)	117	266	377	300
NanoZr	28	60	56	49
Nano + TEOS 2'	33	44	35	27
Nano + TEOS 5'	30	33	39	30
NanoTEOS 2'	39	54	48	44
NanoTEOS 5'	33	50	65	71

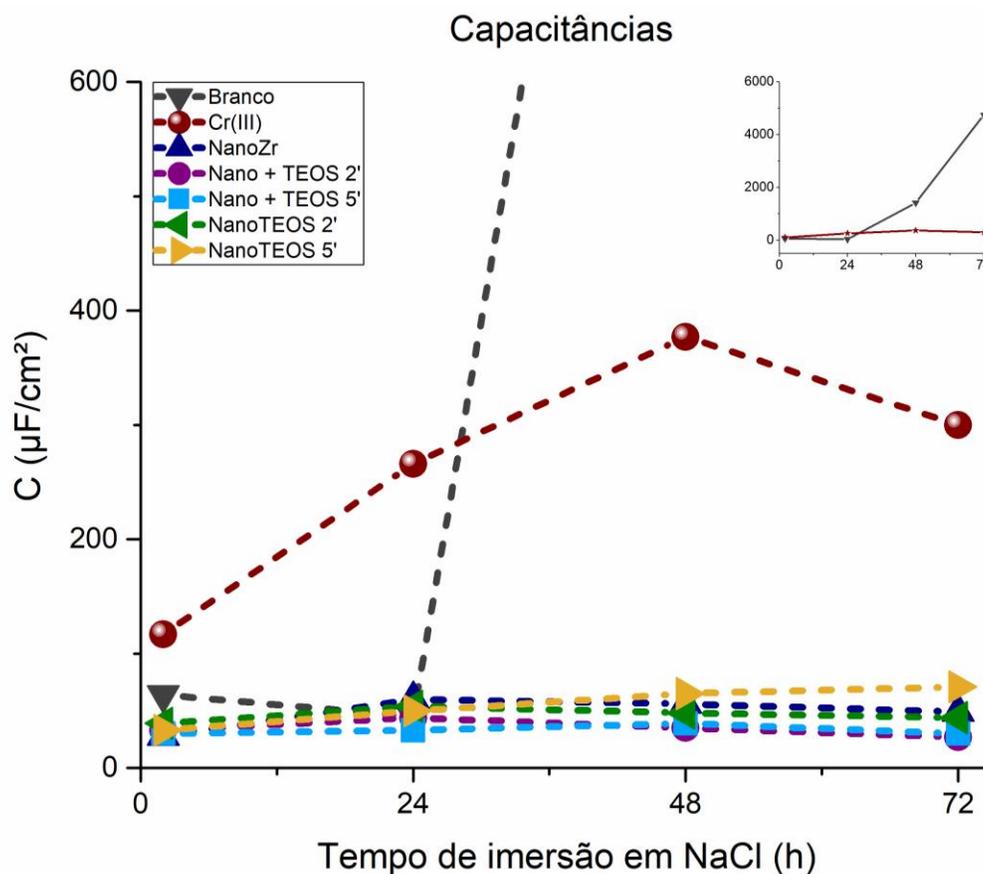


Figura 33 – Perfil das capacitâncias ao longo do tempo de imersão.

O valor da capacitância é inversamente proporcional à resistência do revestimento protetivo e, possivelmente, à espessura ou homogeneidade do filme, e aumenta com a área exposta da liga. Cohen *et al* atribuem o aumento da capacitância ao longo do tempo de ensaio devido à permeação do eletrólito no revestimento (66). Portanto, quanto maior o valor calculado da capacitância menor é a proteção à corrosão que o revestimento oferece ao substrato. Os baixos valores de capacitância dos revestimentos nanocerâmicos com silano indicam a maior inibição da superfície frente ao processo corrosivo.

Conforme maior o tempo em imersão no eletrólito nota-se que, para os revestimentos de nanozircônio apenas e de nanozircônio com TEOS tanto em etapa única quanto em etapas distintas, os valores medidos de capacitância se mantêm praticamente constantes de forma que os revestimentos oferecem uma proteção mais estável ao substrato. Porém, o mesmo não é observado nas amostras de cromo trivalente e de aço galvanizado, onde ocorre um aumento significativo nos valores da capacitância. Consequentemente, estes resultados indicam que os revestimentos galvanizado e de cromo trivalente perdem em proteção anticorrosiva ao longo do tempo, e reforçam o bom desempenho protetivo dos demais revestimentos com nanozircônio e TEOS.

5.2 Polarização Potenciodinâmica

Os resultados dos ensaios de polarização e as curvas obtidas para as amostras encontra-se na Figura 34.

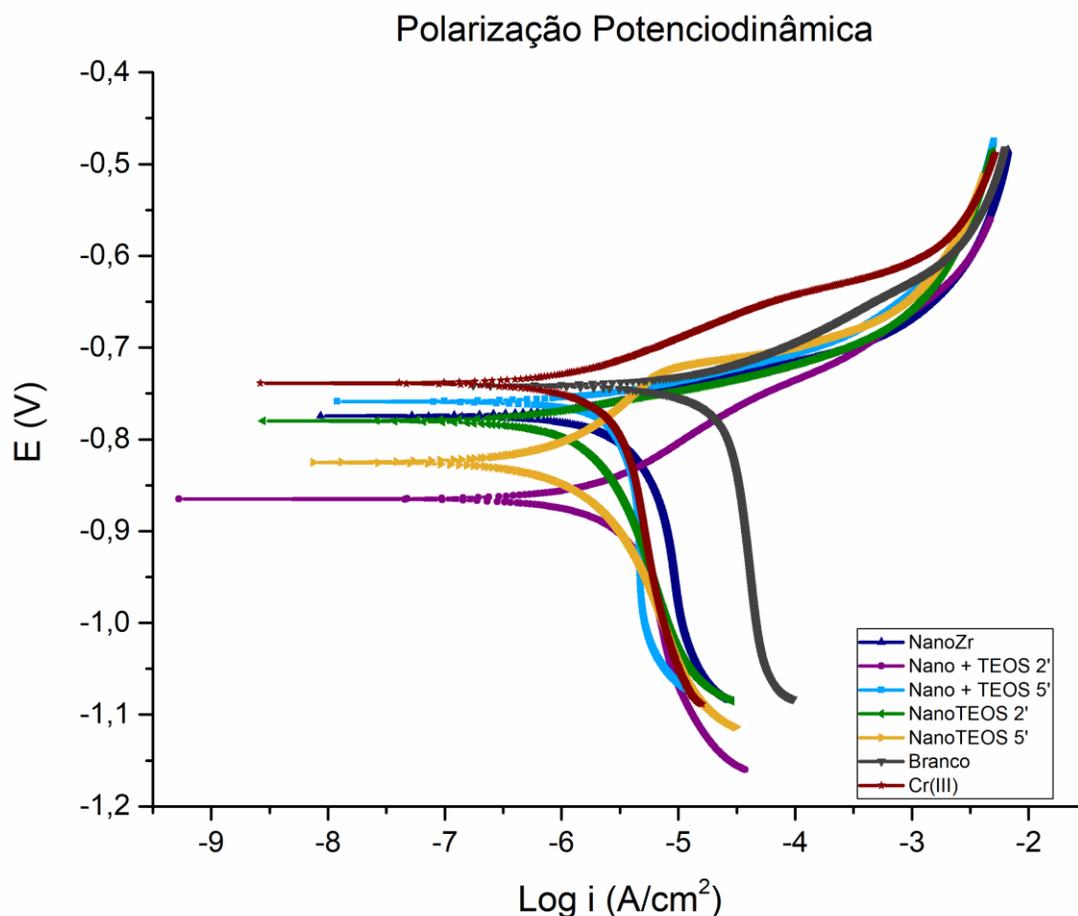


Figura 34 – Curvas de polarização potenciodinâmica de todas as amostras em eletrólito 0,1M de NaCl.

De acordo com as curvas geradas, os melhores resultados, ou seja, as menores densidades de corrente de corrosão foram as das amostras em que o revestimento nanozircônio e o TEOS foram obtidos em uma única etapa, tanto com 2 como com 5 minutos de imersão na solução precursora. Estes resultados são levemente distintos dos demais revestimentos nanocerâmicos e silanos, porém ainda se mostraram melhores que os apresentados pela amostra branca (sem revestimento sobre o galvanizado).

De modo geral, a densidade de corrente é um indicador da velocidade das reações de corrosão. Valores na ordem de $1 \mu\text{A}/\text{cm}^2$ indicam a presença da corrosão porém de forma controlada, enquanto que valores acima de $10 \mu\text{A}/\text{cm}^2$ indicam a presença de corrosão severa (67). Conforme mostra a Tabela 7 e reforçando os resultados obtidos

nos ensaios de impedância eletroquímica, a efetividade dos revestimentos na proteção à corrosão é evidenciada, sendo todos valores de densidade de corrente de corrosão inferiores que a amostra branca. Os valores de i_{corr} dos revestimentos não podem ser efetivamente comparados entre si pois são valores muito semelhantes e na mesma ordem de grandeza ($\mu\text{A}/\text{cm}^2$).

Tabela 7 – Densidades de corrente de corrosão das amostras.

Amostra	i_{corr} ($\mu\text{A}/\text{cm}^2$)
Branco	15
Cr (III)	1,9
NanoZr	1,9
Nano + TEOS 2'	2,9
Nano + TEOS 5'	2,8
NanoTEOS 2'	1,9
NanoTEOS 5'	2

O resultado do ensaio de polarização deve ser observado com cautela, pois as correntes medidas podem ser uma mistura da contribuição do substrato e do revestimento, especialmente no caso em que o mesmo é poroso. A influência do substrato, sobretudo para revestimentos de baixa espessura como os estudados neste trabalho, pode interferir nos resultados. As baixas capacitâncias, entretanto, corroboram com os resultados das baixas taxas de corrosão.

5.3 Ângulo de Contato

A Figura 35 (a-g) mostra as imagens da gota de água e os respectivos ângulos de contato resultantes para os diferentes revestimentos estudados após 1 mês de revestidos, e a Figura 36 (a-g) aponta as medidas após 6 meses de secagem dos revestimentos.

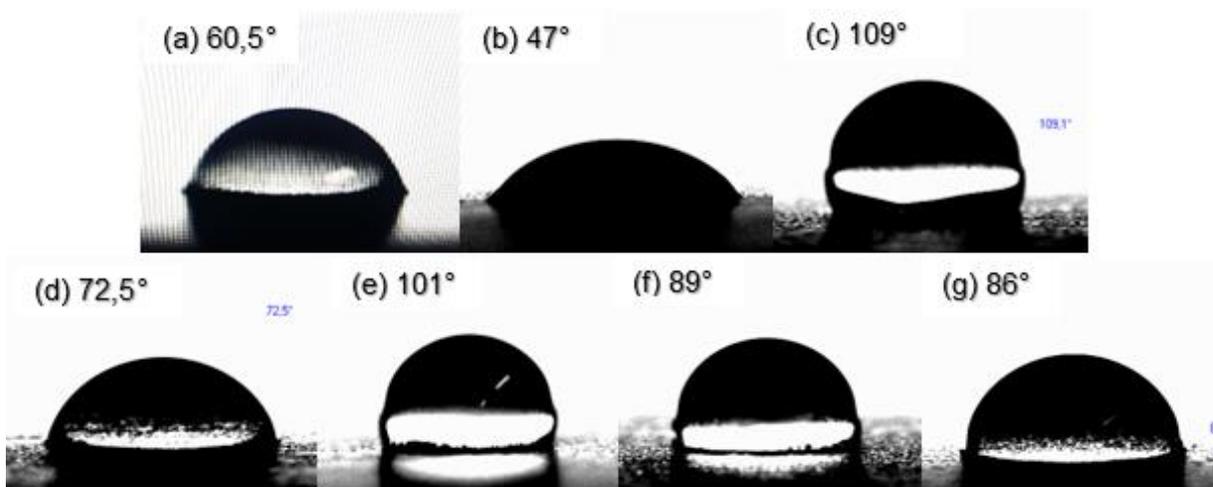


Figura 35– Ângulo de contato após 1 mês das amostras (a) Branco; (b) Cr (III); (c) NanoZr; (d) Nano + TEOS 2'; (e) Nano + TEOS 5'; (f) NanoTEOS 2'; e (g) NanoTEOS 5'.

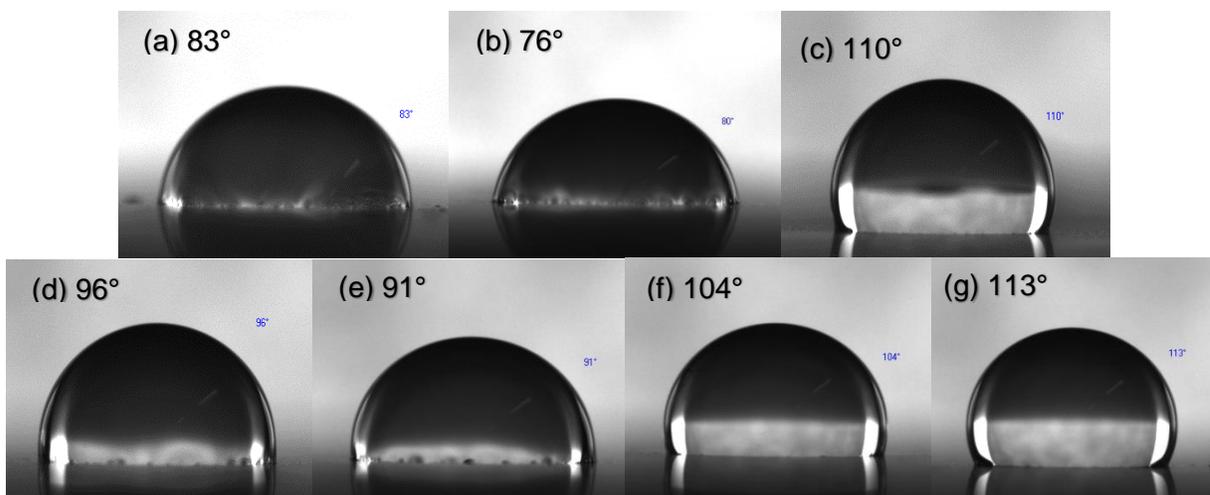


Figura 36 – Ângulo de contato após 6 meses das amostras (a) Branco; (b) Cr (III); (c) NanoZr; (d) Nano + TEOS 2'; (e) Nano + TEOS 5'; (f) NanoTEOS 2'; e (g) NanoTEOS 5'.

Na Figura 36 observa-se que há uma diferença significativa na molhabilidade da superfície em relação às medidas anteriores apresentadas na Figura 35, especialmente quando há presença de nanozircônio e silano em relação às amostras branca e com revestimento de Cr(III), sendo a hidrofobicidade mais acentuada nos revestimentos de NanoZr e NanoZr quando combinado com TEOS em etapa única de imersão, podendo indicar uma melhor secagem dos revestimentos e compactação do filme de silano após

um maior período de tempo ou envelhecimento do revestimento (68). O TEOS, quando testado individualmente ou quando depositado em excesso sobre o aço galvanizado, apresenta um caráter mais hidrofílico que o nanozircônio (69), o que explica o menor ângulo de contato obtido das amostras com TEOS, tanto em etapa única quanto em etapas distintas de imersão, quando comparado com as amostras revestidas apenas com nanozircônio principalmente após 1 mês.

O valor do ângulo de contato da água/substrato depende da energia de superfície da amostra e a tensão superficial do líquido. Se a superfície interage com a água, ou seja, molha-se, pode-se dizer que a superfície é hidrofílica, e os ângulos de contato (θ) são aproximadamente entre 10 e 90°. Porém, quando a superfície apresenta ângulos maiores, entre 90 e 150°, a superfície já é considerada hidrofóbica, pois existe certa repulsão ao líquido. No caso de ângulos maiores que 150°, a superfície é considerada superhidrofóbica (70)(71). O revestimento de NanoZr manteve seu caráter hidrofóbico constante, este comportamento deve-se ao fato de ser um revestimento que requer o ataque da superfície, gerando irregularidades e, conseqüentemente, maior rugosidade e tensão superficial na amostra. Em contrapartida, o revestimento silano tem como mecanismo de formação as reações de adsorção, o que aumenta as ligações covalentes do TEOS, melhorando a densificação e conseqüentemente diminuindo a rugosidade do filme (72).

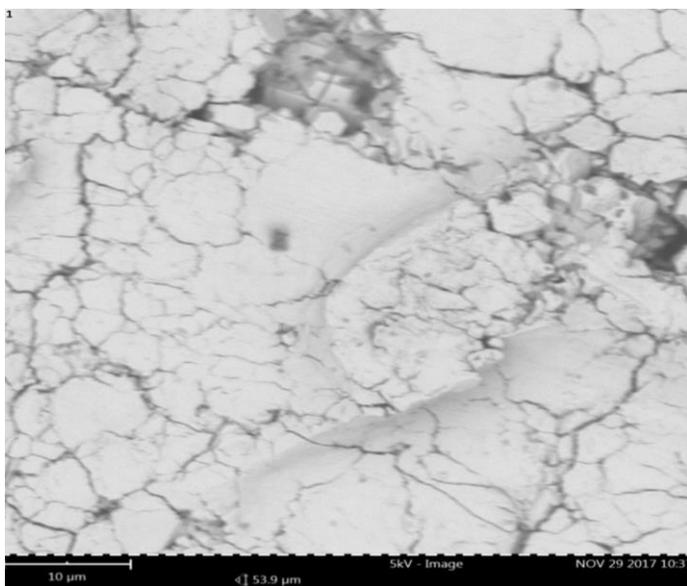
As medidas do ângulo de contato mostraram-se coerentes com os resultados obtidos de capacitância e de impedância, uma vez que conforme nota-se um aumento no caráter hidrofóbico, menores foram os valores medidos de capacitância e menores foram os valores de densidade de corrosão estimados pelas retas de Tafel na polarização. A maior repelência à água é interessante por contribuir com maior proteção à corrosão e para evitar também o contato do eletrólito com o substrato.

O revestimento com nanozircônio e TEOS em única etapa de imersão por 5 minutos apresentou maior ângulo de contato e, portanto, maior caráter hidrofóbico, ficando em semelhança com o resultado obtido para a amostra apenas com nanozircônio. Este caráter hidrofóbico é levemente menor quando as amostras foram imersas por 2

minutos em etapas distintas, o que pode ser justificado em função de que este tempo seja insuficiente para o depósito de silano. A amostra branca e a amostra revestida com cromo trivalente apresentaram caráter hidrofílico, ou seja, com menores energias de superfície.

5.4 Microscopia Eletrônica de Varredura

A partir da análise das amostras pela técnica de Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) associada à Espectroscopia de Energia Dispersiva (EDS) pode-se confirmar a formação dos revestimentos e verificar qualitativamente os elementos presentes em determinados pontos e áreas das amostras. Na Figura 37 pode-se observar o aspecto da superfície original do aço galvanizado a quente, sem revestimentos aplicados, e verifica-se a heterogeneidade do substrato. Já nas Figuras 38 a 43 pode-se verificar os revestimentos aplicados na superfície das amostras, e suas análises de EDS com varredura da imagem encontram-se nas tabelas adjacentes. Todas as micrografias apresentadas foram obtidas com aumento de 5000 vezes. As imagens foram obtidas com tensão baixa, 5KV para minimizar a influência do substrato, já que os revestimentos são de baixa espessura.



Elemento	% atômica	% em peso
Zinco (Zn)	82.09	88.89
Ferro (Fe)	9.64	8.92
Oxigênio (O)	8.27	2.19

Figura 37 – Micrografia da amostra branco.

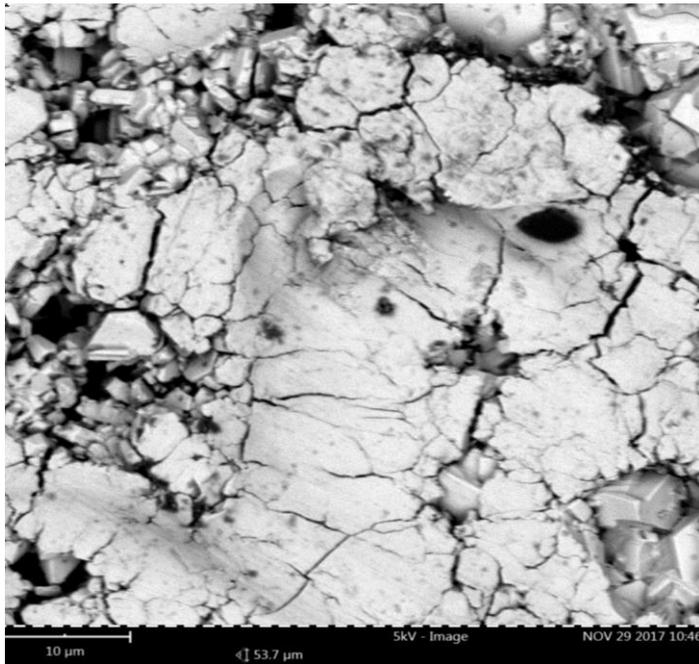


Figura 38 – Micrografia da amostra NanoZr.

Elemento	% atômica	% em peso
Zinco (Zn)	71.21	81.82
Oxigênio (O)	17.22	4.84
Ferro (Fe)	8.38	8.22
Zircônio (Zr)	3.19	5.12

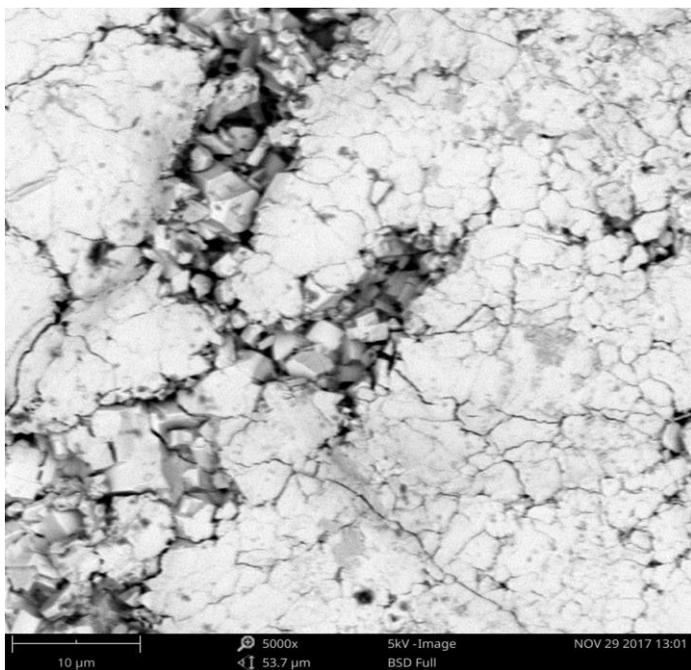
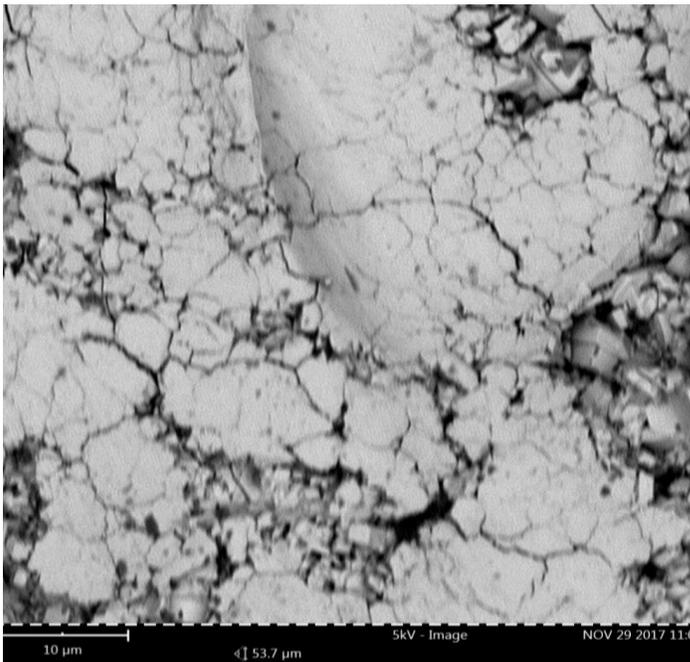


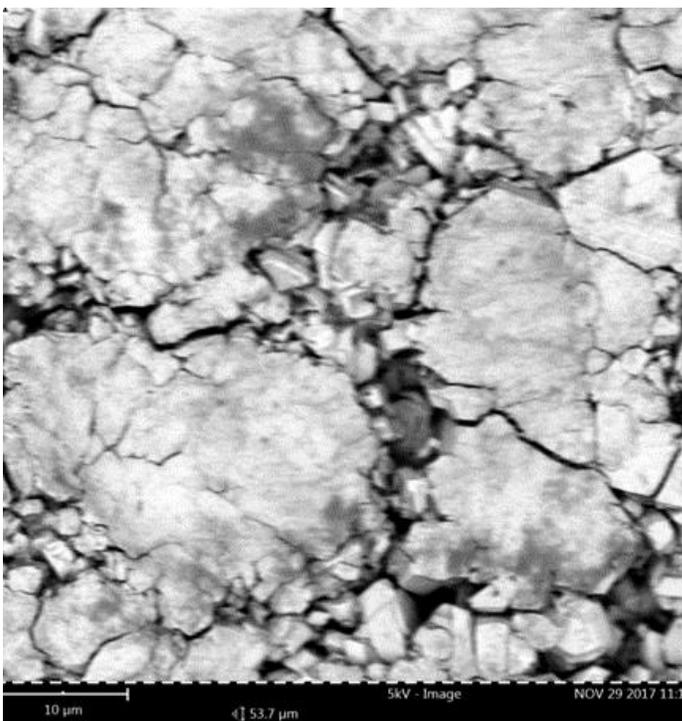
Figura 39 – Micrografia da amostra Nano + TEOS 2'.

Elemento	% atômica	% em peso
Zinco (Zn)	68.57	79.42
Oxigênio (O)	17.65	5.00
Ferro (Fe)	8.27	8.18
Zircônio (Zr)	4.16	6.72
Silício (Si)	1.36	0.68



Elemento	% atômica	% em peso
Zinco (Zn)	68.51	81.09
Oxigênio (O)	18.94	5.49
Ferro (Fe)	10.28	10.39
Zircônio (Zr)	1.64	2.71
Silício (Si)	0.63	0.32

Figura 40 – Micrografia da amostra Nano + TEOS 5'.



Elemento	% atômica	% em peso
Zinco (Zn)	69.25	84.01
Oxigênio (O)	19.38	5.75
Ferro (Fe)	7.03	7.28
Silício (Si)	3.75	1.95
Zircônio (Zr)	0.59	1.00

Figura 41 – Micrografia da amostra NanoTEOS 2'.

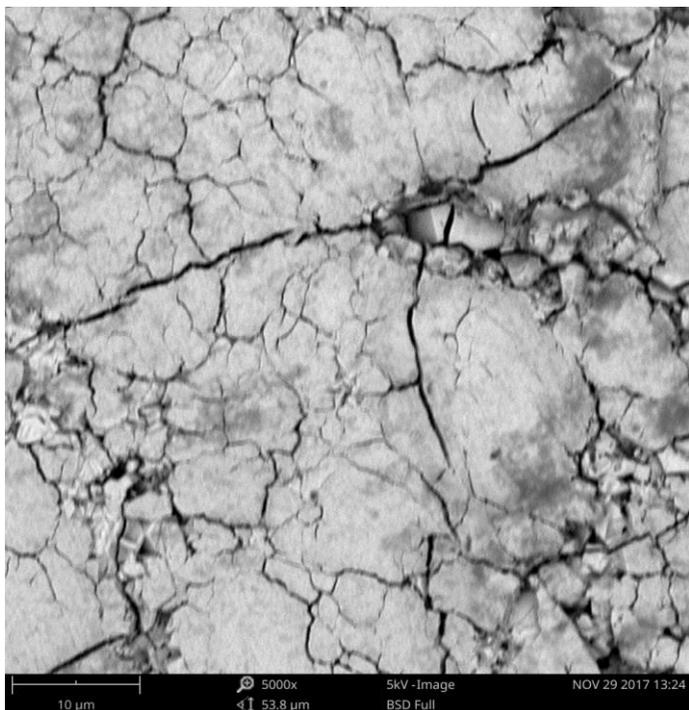


Figura 42 – Micrografia da amostra NanoTEOS 5’.

Elemento	% atômica	% em peso
Zinco (Zn)	67.66	82.53
Oxigênio (O)	19.96	5.96
Ferro (Fe)	7.90	8.23
Silício (Si)	3.68	1.93
Zircônio (Zr)	0.80	1.36

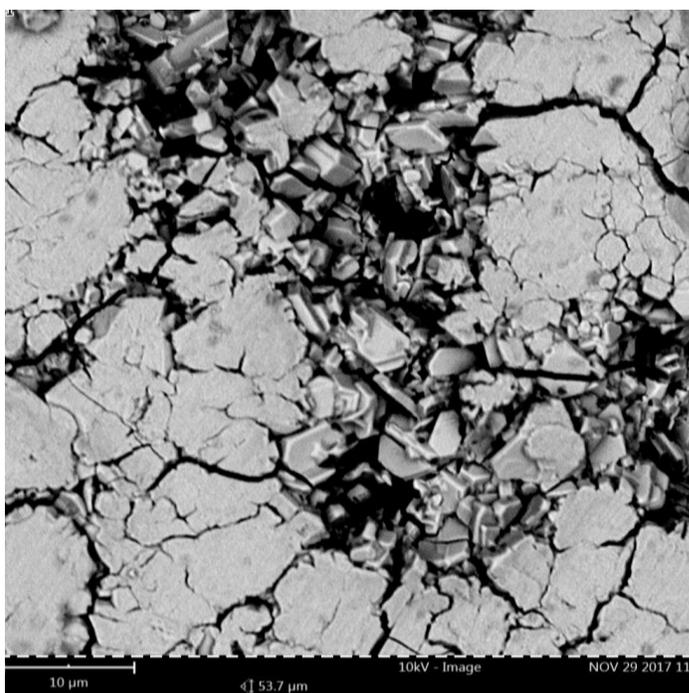


Figura 43 – Micrografia da amostra Cr(III).

Elemento	% atômica	% em peso
Zinco (Zn)	61.84	79.70
Oxigênio (O)	27.49	8.67
Ferro (Fe)	9.20	10.13
Cromo (Cr)	1.47	1.51

Pelos dados obtidos dos espectros de EDS pode-se notar, segundo os valores dos elementos silício e oxigênio, que o revestimento tetraetoxisilano encontra-se em maior quantidade quando depositado juntamente com o nanocerâmico em etapa única, indicando que a formação do revestimento silano é mais favorecida diretamente sobre o aço galvanizado do que sobre o nanocerâmico, como mostram as análises das amostras Nano + TEOS 2' e NanoTEOS 5'.

No entanto, ao formar o revestimento em etapa única, observa-se que os íons competem para se depositar no substrato, de forma que algumas áreas estarão cobertas ou com nanozircônio ou com silano (73). Nesse caso, a presença de nanozircônio é sempre menor do que quando o revestimento é obtido em etapas distintas, enquanto que a presença do silano é sempre maior, ou seja, ocorre menor deposição de Zr quando este está na presença do silano, este fenômeno é explicado pelo fato do nanocerâmico ser um revestimento de conversão, de tal forma que sua formação depende da interação com o substrato metálico e, quando depositado com o silano, encontra barreiras para sua formação sobre o aço.

Ainda assim, a formação do revestimento mostrou-se satisfatória em sua função, apesar da competição entre o nanozircônio e o TEOS. Ainda, a análise de EDS da micrografia da amostra com Cr (III) confirma a formação do revestimento de cromato em 60 segundos de imersão na solução comercial precursora.

5.5 Ensaios acelerados de câmara úmida e névoa salina

Os ensaios acelerados de corrosão permitem que as amostras sejam avaliadas qualitativamente em meios agressivos e servem para fins comparativos, de tal forma que os resultados não devem ser extrapolados ou estimados em ambientes naturais (74). Estes dados podem ser muito úteis industrialmente, tanto no processo de desenvolvimento e teste de produtos quanto como controle de qualidade.

O teste em câmara úmida foi realizado em um tempo total de 696 horas (29 dias), ao longo do qual foi avaliado o grau de corrosão de cada amostra. Todas as bordas das

amostras foram isoladas com tinta para evitar possíveis erros de avaliação pelos efeitos de cantos e frestas. Já o ensaio em câmara de névoa salina teve tempo total de 528 horas (22 dias). Ambos os ensaios seguiram as respectivas normas anteriormente citadas e avaliados com o critério LACOR, são eles: B0/V0 – Perfeito; B1/V1 – Pontos em áreas localizadas; B2/V2 – Pontos em Geral; B3/V3 – Áreas Localizadas; B4/V4 – Parcial; B5/V5 – Total. Os resultados são apresentados nas Tabelas 8 a 11.

Tabela 8 – Ensaio de câmara úmida e análise da corrosão branca nos critérios LACOR.

Tempo	Branco	Cr (III)	NanoZr	Nano + TEOS 2'	Nano + TEOS 5'	NanoTEOS 2'	NanoTEOS 5'
24 h	B3	B0	B3	B3	B3	B3	B0
48 h	B3	B0	B3	B3	B3	B3	B0
72 h	B3	B0	B3	B3	B3	B3	B3
96 h	B3	B0	B3	B3	B3	B3	B3
120 h	B3	B0	B3	B4	B3	B3	B3
192 h	B3	B0	B3	B4	B3	B3	B3
216 h	B3	B0	B3	B4	B3	B3	B3
240 h	B3	B0	B3	B4	B3	B3	B3
264 h	B3	B0	B3	B4	B4	B3	B3
360 h	B4	B0	B4	B4	B4	B3	B3
408 h	B4	B0	B4	B4	B4	B3	B3
456 h	B4	B0	B4	B4	B4	B3	B3
552 h	B4	B0	B4	B4	B4	B3	B3
624 h	B4	B0	B4	B4	B4	B3	B3
696 h	B4	B0	B4	B4	B4	B4	B3

Tabela 9 – Ensaio de câmara úmida e análise da corrosão vermelha nos critérios LACOR.

Tempo	Branco	Cr (III)	NanoZr	Nano + TEOS 2'	Nano + TEOS 5'	NanoTEOS 2'	NanoTEOS 5'
24 h	V0	V0	V0	V0	V0	V0	V0
48 h	V0	V0	V0	V0	V0	V0	V0
72 h	V0	V0	V0	V0	V0	V0	V0
96 h	V0	V0	V0	V0	V0	V0	V0
120 h	V0	V0	V1	V1	V1	V1	V1
192 h	V0	V0	V1	V1	V1	V1	V1
216 h	V1	V0	V1	V1	V1	V1	V1
240 h	V1	V0	V1	V1	V1	V1	V1
264 h	V1	V0	V1	V1	V1	V1	V1
360 h	V1	V0	V1	V1	V1	V1	V1
408 h	V1	V0	V1	V1	V1	V1	V1
456 h	V1	V0	V1	V1	V1	V1	V1
552 h	V1	V0	V1	V1	V1	V1	V1
624 h	V1	V0	V1	V1	V1	V1	V1
696 h	V1	V0	V1	V1	V1	V1	V1

Tabela 10 – Ensaio de névoa salina e análise da corrosão branca nos critérios LACOR.

Tempo	Branco	Cr (III)	NanoZr	Nano + TEOS 2'	Nano + TEOS 5'	NanoTEOS 2'	NanoTEOS 5'
24 h	B0	B0	B1	B2	B2	B4	B4
48 h	B3	B3	B3	B3	B4	B4	B4
72 h	B3	B3	B3	B3	B4	B4	B4
96 h	B4	B3	B4	B3	B4	B4	B4
168 h	B4	B4	B4	B4	B4	B5	B4
240 h	B4	B4	B4	B4	B4	B5	B4
336 h	B5	B4	B4	B5	B4	B5	B4
360 h	B5	B4	B5	B5	B5	B5	B4
408 h	B5	B4	B5	B5	B5	B5	B4
504 h	B5	B4	B5	B5	B5	B5	B4
528 h	B5	B4	B5	B5	B5	B5	B4

Tabela 11 – Ensaio de névoa salina e análise da corrosão vermelha nos critérios LACOR.

Tempo	Branco	Cr (III)	NanoZr	Nano + TEOS 2'	Nano + TEOS 5'	NanoTEOS 2'	NanoTEOS 5'
24 h	V0	V0	V0	V0	V0	V0	V0
48 h	V1	V0	V0	V0	V3	V3	V0
72 h	V1	V0	V0	V0	V3	V3	V0
96 h	V3	V0	V3	V0	V3	V3	V0
168 h	V3	V0	V3	V1	V3	V3	V1
240 h	V3	V0	V3	V1	V3	V3	V1
336 h	V3	V0	V3	V3	V3	V3	V1
360 h	V4	V0	V4	V4	V4	V4	V3
408 h	V4	V0	V4	V4	V4	V4	V3
504 h	V4	V1	V4	V4	V4	V4	V3
528 h	V4	V1	V4	V4	V4	V4	V3

Nota-se que, das amostras submetidas ao ensaio de câmara úmida avaliadas em corrosão branca, a que melhor se aproxima do desempenho obtido pelo Cr(III) é a amostra com revestimento nanozircônio e tetraetoxisilano de etapa única com 5 minutos de imersão, aqui denominada NanoTEOS 5', sendo a única além da cromatizada que manteve o resultado B0 de corrosão branca por 48 horas e ainda se manteve estável em B3 ao longo do ensaio, enquanto as outras amostras dos revestimentos já apresentaram resultado B4 muitas horas antes do final do ensaio. Uma exceção ainda é a amostra também com revestimento de etapa única, porém com 2 minutos de imersão, NanoTEOS 2' que, apesar de não ter apresentado grau B0 no ensaio, manteve maior estabilidade ao longo do tempo em grau B3, avançando para o grau B4 apenas nas últimas horas de análise. Quando avaliadas pela corrosão vermelha apresentada, a única amostra que

não apresentou sinais foi a cromatizada, enquanto todas outras peças avançaram de V0 apenas para V1 em tempos mais adiantados de teste, mantendo-se assim até o término.

Adicionalmente, os resultados do ensaio em câmara de névoa salina avaliando a corrosão branca, por se tratar de um ambiente mais agressivo, expressaram graus mais visíveis de degradação, estando o processo corrosivo ausente apenas durante 24 horas nas amostras branco e de cromo trivalente. Neste ensaio, o bom resultado obtido da amostra NanoTEOS 5' é reforçado, uma vez que esta peça foi a única que manteve seu estado de corrosão, apresentando maior estabilidade do revestimento, e terminou o ensaio com o mesmo grau que a amostra de Cr(III), B4, enquanto todas outras peças já apresentavam grau B5.

Quando avaliada a corrosão vermelha novamente a amostra NanoTEOS 5' apresentou o melhor resultado dentre os revestimentos, pois teve um processo corrosivo mais controlado que as demais e se aproximou do resultado do Cr (III), avançando para o grau V3 apenas nas últimas horas do ensaio. Estes resultados apresentados pelos testes acelerados de corrosão estão em concordância com os dados obtidos dos ensaios eletroquímicos e reforçam o desempenho sinérgico do nanocerâmico com o silano, apontando que o melhor tempo para imersão na solução precursora é de 5 minutos. As amostras submetidas aos ensaios estão apresentadas nas Figuras 44 e 45.

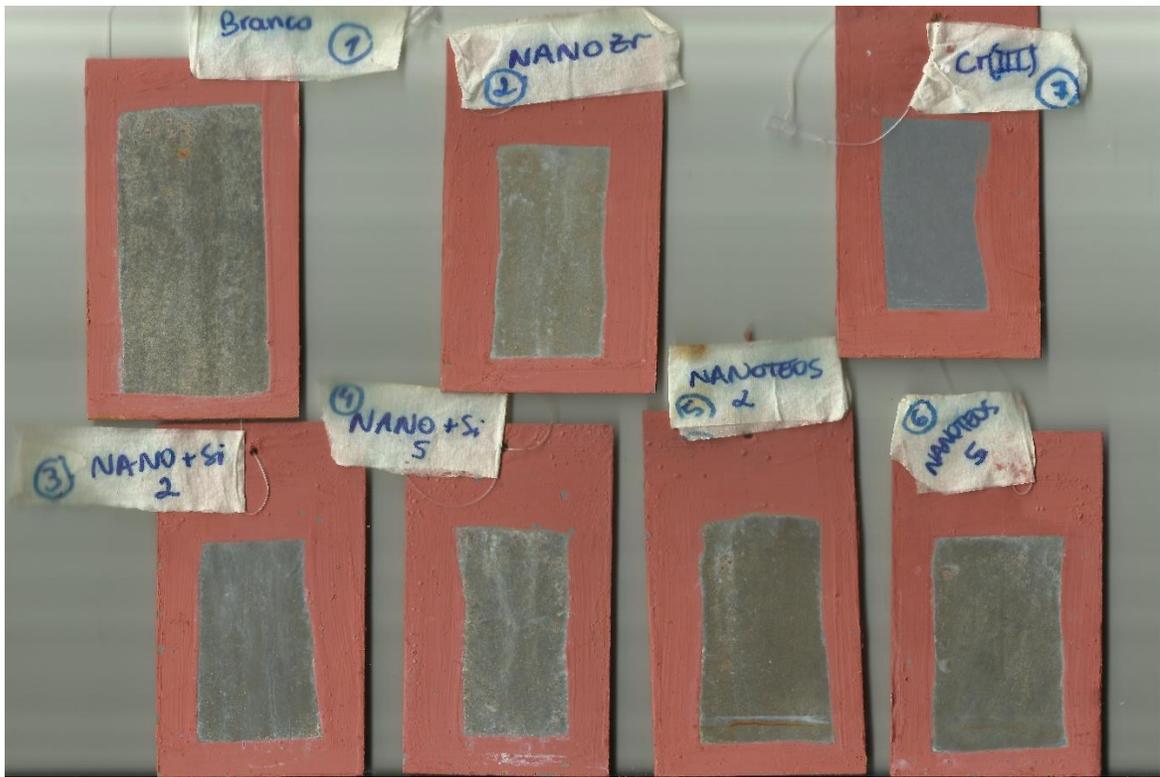


Figura 44 – Amostras após finalizado o ensaio de câmara úmida por 696 h.

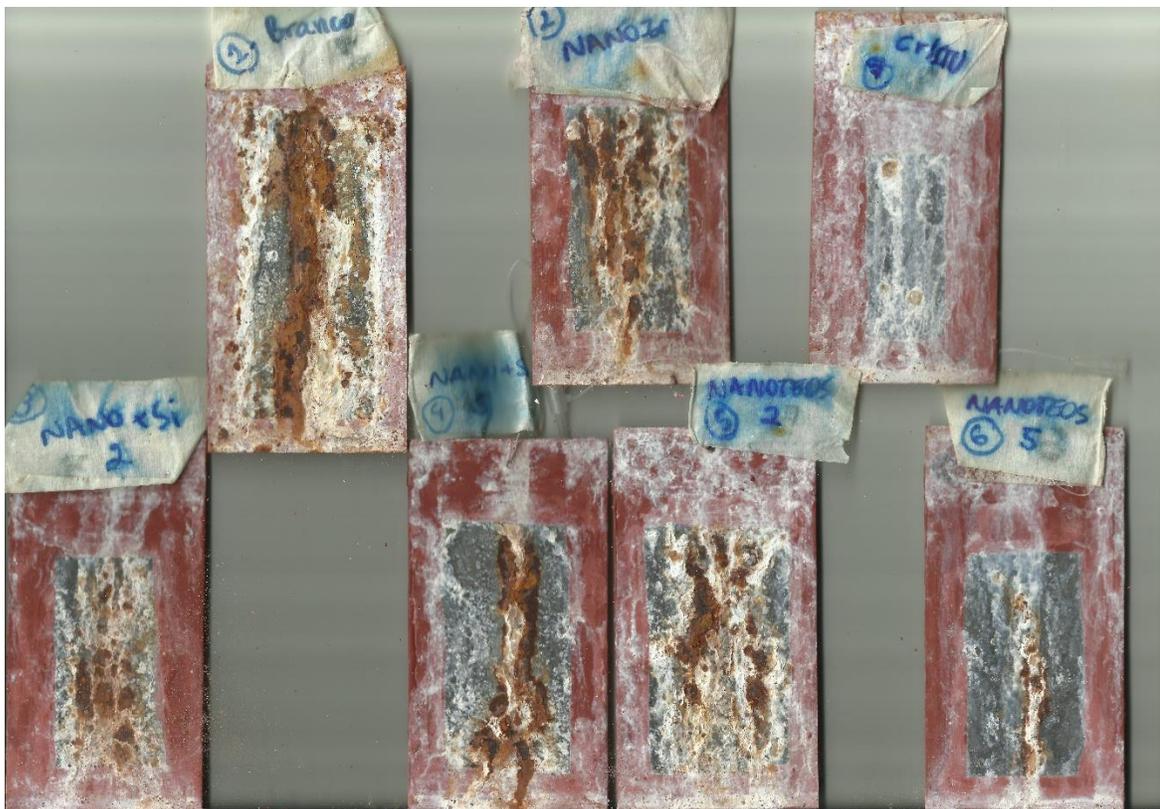


Figura 45 – Amostras após finalizado o ensaio de câmara de névoa salina por 528 h.

6. CONCLUSÕES

De acordo com os resultados gerados no presente trabalho, pode-se observar maior resistência à corrosão do substrato de aço galvanizado quando revestido com nanozircônio combinado com tetraetoxisilano, sendo esta resistência ligeiramente maior quando depositados em etapa única e 5 minutos de imersão, do que quando depositados em etapas distintas, conforme apontaram os ensaios de impedância eletroquímica e polarização potenciodinâmica, inclusive superando o cromatizado trivalente, quando em contato com o eletrólito NaCl 0,1 M por 48 h e 72 h. Esse resultado pode ser devido ao fato de que a presença do silano fornece proteção de barreira extra ao revestimento de zircônio, protegendo poros e locais irregulares de camada, devido tanto às irregularidades do próprio galvanizado quanto à heterogeneidade do filme formado.

O comportamento obtido pela análise de EIE se confirmou quando as amostras foram avaliadas nos ensaios acelerados de corrosão, apontando a amostra NanoTEOS 5' como sendo o melhor revestimento obtido neste experimento, com exceção da amostra revestida com cromo trivalente que teve os melhores resultados em ensaios acelerados. Este desempenho do Cr (III) apresentou-se suspeito por não está em concordância com os resultados do mesmo em EIE. Uma hipótese que se pode levantar é de que a formulação comercial possivelmente contenha aditivos, inibidores ou outros compostos responsáveis pela resposta em corrosão acelerada. Ainda, de acordo com o grau de corrosão branca apresentado pela amostra NanoTEOS 5', pode-se inferir que a maior presença de corrosão branca pode ser responsável pelo aumento da resistência na impedância, pois atua fechando os poros do filme.

Por microscopia eletrônica de varredura, associada à espectroscopia por dispersão de energia, verifica-se maior quantidade de silano depositado no revestimento por etapa única, ao contrário do observado quando o revestimento é realizado em duas etapas, e pode-se ainda afirmar que tempos maiores de conversão favorecem a formação do revestimento quando este é feito em etapa única, uma vez que ambos aparentam competir na deposição sobre o substrato.

As medidas do ângulo de contato mostraram-se coerentes com os resultados dos demais ensaios, uma vez que quanto maior a hidrofobicidade, menores foram as capacitâncias e as densidades de corrente de corrosão previstas pelas retas de Tafel. Pode-se ainda afirmar que, após 6 meses da secagem do revestimento, as medidas de ângulo de contato se mostraram mais estáveis em comparação com as medidas mais frescas após 1 mês da secagem, sendo a amostra NanoTEOS 5' a de maior caráter hidrofóbico. Quando ensaiadas em câmara úmida e em névoa salina, a amostra NanoTEOS 5' manteve-se como o melhor dos demais revestimentos, pois retardou o processo corrosivo do substrato e este ocorreu de forma mais moderada e estável, ficando atrás apenas do cromo trivalente em ambos os ensaios.

Por fim, pode-se afirmar que o uso de silano, especificamente o tetraetoxsilano, exerce influência positiva quando combinado com o revestimento de nanozircônio na proteção do aço galvanizado, conforme comprovado por este estudo. Os resultados reforçam ainda que melhores desempenhos são obtidos principalmente quando o substrato é revestido com nanozircônio e TEOS em etapa única de imersão por um tempo de 5 minutos.

7. TRABALHOS FUTUROS

- Avaliar o desempenho dos revestimentos combinados na adesão de tintas;
- Estudar a variação de concentração de zircônio na solução aquosa quando combinado em mesma etapa de imersão com o tetraetoxisilano, verificando se há uma maior ou menor deposição;
- Estudar o mecanismo de formação da camada combinada de revestimentos para otimizar o processo;
- Verificar a influência da heterogeneidade e da rugosidade da superfície na deposição preferencial de silano ou de zircônio em alguns sítios.
- Avaliar o envelhecimento dos revestimentos por técnicas de impedância eletroquímica.

8. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- (1) CHIAVERINI, V. **Tecnologia mecânica vol.II: Procesos de Fabricação e Tratamento**São Paulo: McGraw-Hill, 1986.
- (2) REIS, F.; SANTANA, D.; CHAO, L. Y.; REGINA, M.; LIU, A. **Estudo comparativo entre o processo de cromatização hexavalente e trivalente**. XI Encontro Latino Americano de Iniciação Científica e VII Encontro Latino Americano de Pós-Graduação – Universidade do Vale do Paraíba, 2007.
- (3) LÓPEZ, A. C.; GALLARDO, J.; DURAN, A. Síntesis y estructura de recubrimientos híbridos de ZrO₂-SiO₂ obtenidos por sol-gel. **Boletín De La Sociedad Española De Cerámica y Vidrio**, v. 40, n. 6, p. 429–434, 2001.
- (4) GENTIL, V. **Corrosão, 5ed.** Rio de Janeiro: LTC, 2007.
- (5) OLIVEIRA, A. R. **Corrosão e Tratamento de Superfície**. Santa Maria: UFSM, 2012.
- (6) DAVIS, J. R. **Corrosion: Understanding the basics**. Ohio: ASM International, 2000.
- (7) SANTA COLOMA, P.; IZAGIRRE, U.; BELAUSTEGI, Y.; JORCIN, J. B.; CANO, F. J.; LAPEÑA, N. Chromium-free conversion coatings based on inorganic salts (Zr/Ti/Mn/Mo) for aluminum alloys used in aircraft applications. **Applied Surface Science**, v. 345, p. 24–35, 2015.
- (8) KLINGENBERG, C.; JONES, D. Low-temperature, phosphate-free conversion coatings. **Metal Finishing**, p. 28–29, 2007.
- (9) GOES, R. S. Galvanização por Imersão a Quente. **Siderurgia - a revista de negócios do aço**, v. 103, p. 24–28, 2014.
- (10) ASGARI, H.; TOROGHINEJAD, M. R.; GOLOZAR, M. A. Effect of coating thickness on modifying the texture and corrosion performance of hot-dip galvanized coatings. **Current Applied Physics**, v. 9, n. 1, p. 59–66, 2009.
- (11) CRISTINA, F.; FALDINI, B. **Galvanização a Quente: Processo por Batelada**. 2003. Universidade Presbiteriana Mackenzie, 2003.

- (12) AMERICAN GALVANIZERS ASSOCIATION. **Performance of Hot-Dip Galvanized Steel Products.** AGA, 2010. Disponível em: <www.galvanizeit.org/.../Performance_of_Galvanized_Steel_Products.pdf>
- (13) FRANCISCO, J. S. **Avaliação do pré-tratamento a base de sulfossiloxano sobre aço galvannealed combinado com tintas anticorrosivas.** Dissertação de Mestrado - USP, 2013.
- (14) STROMBERG, C.; THISSEN, P.; KLUEPPEL, I.; FINK, N.; GRUNDMEIER, G. Synthesis and characterisation of surface gradient thin conversion films on zinc coated steel. **Electrochimica Acta**, v. 52, n. 3, p. 804–815, 2006.
- (15) TAHERI, P.; LAHA, P.; TERRYN, H.; MOL, J. M. C. An in situ study of zirconium-based conversion treatment on zinc surfaces. **Applied Surface Science**, v. 356, p. 837–843, 2015.
- (16) ZARO, G.; ABREU, T. M.; FERREIRA, J. Z. **Uso de revestimento de conversão à base de zircônio em substituição ambientalmente correta aos processos de cromatização e fosfatização.** 3º Congresso Internacional de Tecnologias para o Meio Ambiente. Bento Gonçalves, 2012.
- (17) RAMEZANZADEH, B.; ATTAR, M. M.; FARZAM, M. Corrosion performance of a hot-dip galvanized steel treated by different kinds of conversion coatings. **Surface and Coatings Technology**, v. 205, n. 3, p. 874–884, 2010.
- (18) ZARO, G. **Influência dos parâmetros de deposição do ácido hexafluorzircônio sobre aço galvanizado.** Dissertação de Mestrado, Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Minas, Metalúrgica e de Materiais - PPGE3M, UFRGS, 2013.
- (19) ADHIKARI, S.; UNOCIC, K. A.; ZHAI, Y.; FRANKEL, G. S.; ZIMMERMAN, J.; FRISTAD, W. Hexafluorozirconic acid based surface pretreatments: Characterization and performance assessment. **Electrochimica Acta**, v. 56, n. 4, p. 1912–1924, 2011.
- (20) SOBRINHO, A. C. DE O. **Fosfatização e noções de pintura: Curso de tratamento de superfície.** Associação Brasileira de Tratamentos de Superfície, São Paulo, 2006.

- (21) BOSSARDI, K. **Nanotecnologia Aplicada a Tratamentos Superficiais para o Aço Carbono 1020 como Alternativa ao Fosfato de Zinco**. Dissertação de Mestrado, Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Minas, Metalúrgica e de Materiais – PPGE3M, UFRGS, 2007.
- (22) GNECCO, C.; MARIANO, R.; FERNANDES, F. **Tratamento de superfície e pintura**. Rio de Janeiro, IBS/SBCA, 2003.
- (23) COSTA, J. S. **Avaliação do revestimento de conversão à base de zircônio e tanino sobre aço zincado por eletrodeposição**. Dissertação de Mestrado, Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Minas, Metalúrgica e de Materiais – PPGE3M, UFRGS, 2014.
- (24) BHATT, H.; MANAVBASI, A.; ROSENQUIST, D. Trivalent chromium for enhanced corrosion protection on aluminum surfaces. **Metal Finishing**, v. 107, n. 6, p. 39–47, 2009.
- (25) LI, L. **Corrosion Protection Provided By Trivalent Chromium Process**. Doctor of Philosophy Thesis - Michigan State University, 2013.
- (26) FRANCHINI, I.; MUTTI, A. Selected toxicological aspects of chromium (VI) compounds. **The Science of the Total Environment**, v. 71, p. 379–387, 1988.
- (27) TOMACHUK, C. R.; ELSNER, C. I.; DI SARLI, A. R.; FERRAZ, O. B. Corrosion resistance of Cr(III) conversion treatments applied on electrogalvanised steel and subjected to chloride containing media. **Materials Chemistry and Physics**, v. 119, n. 1–2, p. 19–29, 2010.
- (28) POMMIERS-BELIN, S.; FRAYRET, J.; UHART, A.; LEDEUIL, J.; DUPIN, J. C.; CASTETBON, A.; POTIN-GAUTIER, M. Determination of the chemical mechanism of chromate conversion coating on magnesium alloys EV31A. **Applied Surface Science**, v. 298, n. June 2007, p. 199–207, 2014.
- (29) ZHANG, X.; VAN DEN BOS, C.; SLOOF, W. G.; HOVESTAD, A.; TERRYN, H.; DE WIT, J. H. W. Comparison of the morphology and corrosion performance of Cr(VI)- and Cr(III)-based conversion coatings on zinc. **Surface and Coatings Technology**, v. 199, n. 1, p. 92–104, 2005.

- (30) CHANG, Y. T.; WEN, N. T.; CHEN, W. K.; GER, M. DER; PAN, G. T.; C.-K. YANG, T. The effects of immersion time on morphology and electrochemical properties of the Cr(III)-based conversion coatings on zinc coated steel surface. **Corrosion Science**, v. 50, n. 12, p. 3494–3499, 2008.
- (31) WINIARSKI, J.; MASALSKI, J.; SZCZYGIĘŁ, B. Corrosion resistance of chromium-free conversion coatings deposited on electrogalvanized steel from potassium hexafluorotitanate(IV) containing bath. **Surface and Coatings Technology**, v. 236, n. 3, p. 252–261, 2013.
- (32) SAJI, V. S. Corrosion Protection and Control Using Nanomaterials. In: **Woodhead Publishing Series in Metals and Surface Engineering**. [s.l: s.n.]. p. 3–15.
- (33) ASEMANI, H. R.; AHMADI, P.; SARABI, A. A.; EIVAZ MOHAMMADLOO, H. Effect of zirconium conversion coating: Adhesion and anti-corrosion properties of epoxy organic coating containing zinc aluminum polyphosphate (ZAPP) pigment on carbon mild steel. **Progress in Organic Coatings**, v. 94, p. 18–27, 2016.
- (34) GILES, T.; GOODREAU, B.; FRISTAD, W.; KROEMER, J.; FRANK, M. An Update of New Conversion Coating for the Automotive Industry. **SAE International Journal of Materials and Manufacturing**, v. 117, p. 575–581, 2009.
- (35) I. MILOŠEV; G. S. FRANKEL. Review — Conversion Coatings Based on Zirconium and / or Titanium. **Journal ofThe Electrochemical Society**, v. 165, n. 3, p. 127–144, 2018.
- (36) EIVAZ MOHAMMADLOO, H.; SARABI, A. A.; SABBAGH ALVANI, A. A.; SAMEIE, H.; SALIMI, R. Nano-ceramic hexafluorozirconic acid based conversion thin film: Surface characterization and electrochemical study. **Surface and Coatings Technology**, v. 206, n. 19–20, p. 4132–4139, 2012.
- (37) EIVAZ MOHAMMADLOO, H.; SARABI, A. A.; MOHAMMAD HOSSEINI, R.; SARAYLOO, M.; SAMEIE, H.; SALIMI, R. A comprehensive study of the green hexafluorozirconic acid-based conversion coating. **Progress in Organic Coatings**, v. 77, n. 2, p. 322–330, 2014.

(38) VERDIER, S.; VAN DER LAAK, N.; DALARD, F.; METSON, J.; DELALANDE, S. An electrochemical and SEM study of the mechanism of formation, morphology, and composition of titanium or zirconium fluoride-based coatings. **Surface and Coatings Technology**, v. 200, n. 9, p. 2955–2964, 2006.

(39) VERDIER, S.; DELALANDE, S.; VAN DER LAAK, N.; METSON, J.; DALARD, F. Monochromatized x-ray photoelectron spectroscopy of the AM60 magnesium alloy surface after treatments in fluoride-based Ti and Zr solutions. **Surface and Interface Analysis**, v. 37, n. 5, p. 509–516, 2005.

(40) CEREZO, J.; VANDENDAEL, I.; POSNER, R.; LILL, K.; DE WIT, J. H. W.; MOL, J. M. C.; TERRY, H. Initiation and growth of modified Zr-based conversion coatings on multi-metal surfaces. **Surface and Coatings Technology**, v. 236, p. 284–289, 2013.

(41) LUCENA, M. DE P. P. DE. **Estudo e otimização dos parâmetros do processo de conversão de revestimentos à base de Zr e Ti sobre aço galvanizado**. Dissertação de Mestrado, Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Minas, Metalúrgica e de Materiais – PPGE3M, UFRGS, 2014.

(42) WOJCIECHOWSKI, J.; SZUBERT, K.; PEIPMANN, R.; FRITZ, M.; SCHMIDT, U.; BUND, A.; LOTA, G. Anti-corrosive properties of silane coatings deposited on anodised aluminium. **Electrochimica Acta**, v. 220, p. 1–10, 2016.

(43) ZHANG, F.; ZHANG, C.; SONG, L.; ZENG, R.; LI, S.; CUI, H. Fabrication of the Superhydrophobic Surface on Magnesium Alloy and Its Corrosion Resistance. **Journal of Materials Science & Technology**, v. 31, n. 11, p. 1139–1143, 2015.

(44) WANG, D.; BIERWAGEN, G. P. Sol-gel coatings on metals for corrosion protection. **Progress in Organic Coatings**, v. 64, n. 4, p. 327–338, 2009.

(45) GABBARDO, A. D. **Influência do pH e do envelhecimento da solução precursora na deposição do revestimento a base de silano BTSE com adição de inibidor Ce(III) e estudo do envelhecimento desse revestimento aplicado sobre aço galvanizado**. Dissertação de Mestrado, Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Minas, Metalúrgica e de Materiais – PPGE3M, UFRGS, 2014.

- (46) KUNST, S. R. **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 de Doutorado, Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Minas, Metalúrgica e de Materiais – PPGE3M, UFRGS, 2015.
- (47) CAPELOSSI, V. R. **Filmes Finos À Base De Polissilanos Como Pré-Tratamentos Protetores Contra Corrosão De Aço “Galvannealed”.** Tese de Doutorado - Escola Politécnica USP, 2011.
- (48) SCHMIDT, D. M. **Obtenção e avaliação de revestimentos de silano e tanino para a substituição da cromatização em aços galvanizados.** Trabalho de Conclusão de Curso - Departamento de Engenharia de Materiais, UFRGS, 2016.
- (49) BASTOS, L. L. **Revestimento de silano com inibidor a base de tanino para o aço galvanizado.** Trabalho de Conclusão de Curso - Departamento de Engenharia de Materiais, UFRGS, 2013.
- (50) KUNST, S. R.; BELTRAMI, L. V. R.; CARDOSO, H. R. P.; VEJA, M. R. O.; BALDIN, E. K. K.; MENEZES, T. L.; MALFATTI, C. DE F. Effect of curing temperature and architectural (monolayer and bilayer) of hybrid films modified with polyethylene glycol for the corrosion protection on tinsplate. **Materials Research**, v. 17, n. 4, p. 1071–1081, 2014.
- (51) SACILOTTO, D. G. **Obtenção e caracterização de revestimento hidrofóbico utilizando viniltriétoxissilano (VTES) como precursor em solução sol-gel sobre aço inoxidável AISI 204 por dip-coating.** Dissertação de Mestrado, Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Minas, Metalúrgica e de Materiais – PPGE3M, UFRGS, 2015.
- (52) MATERNE, T.; DE BUYL, F.; WITUCKI, G. L. Organosilane Technology in Coating Applications : Review and Perspectives. **Dow Corning**, p. 1–16, 2012.
- (53) VAN OOIJ, W. J.; ZHU, D.; STACY, M.; SETH, A.; MUGADA, T.; GANDHI, J.; PUOMI, P. Corrosion Protection Properties of Organofunctional Silanes—An Overview. **Tsinghua Science and Technology**, v. 10, n. 6, p. 639–664, 2005.
- (54) PETRIE, E. M. Silanes as Primers and Adhesion Promoters for Metal Substrates.

Metal Finishing, v. 105, n. 7–8, p. 85–93, 2007.

(55) TRABELSI, W.; TRIKI, E.; DHOUBI, L.; FERREIRA, M. G. S.; ZHELUDKEVICH, M. L.; MONTEMOR, M. F. The use of pre-treatments based on doped silane solutions for improved corrosion resistance of galvanised steel substrates. **Surface and Coatings Technology**, v. 200, n. 14–15, p. 4240–4250, 2006.

(56) CABRAL, A. M.; TRABELSI, W.; SERRA, R.; MONTEMOR, M. F.; ZHELUDKEVICH, M. L.; FERREIRA, M. G. S. The corrosion resistance of hot dip galvanised steel and AA2024-T3 pre-treated with bis-[triethoxysilylpropyl] tetrasulfide solutions doped with Ce(NO₃)₃. **Corrosion Science**, v. 48, n. 11, p. 3740–3758, 2006.

(57) FRANQUET, A.; DE LAET, J.; SCHRAM, T.; TERRY, H.; SUBRAMANIAN, V.; VAN OOIJ, W. J.; VERECKEN, J. Determination of the thickness of thin silane films on aluminium surfaces by means of spectroscopic ellipsometry. **Thin Solid Films**, v. 384, n. 1, p. 37–45, mar. 2001.

(58) ZHU, D.; VAN OOIJ, W. J. Corrosion protection of metals by water-based silane mixtures of bis-[trimethoxysilylpropyl]amine and vinyltriacetoxysilane. **Progress in Organic Coatings**, v. 49, n. 1, p. 42–53, jan. 2004.

(59) FRANQUET, A.; LE PEN, C.; TERRY, H.; VERECKEN, J. Effect of bath concentration and curing time on the structure of non-functional thin organosilane layers on aluminium. **Electrochimica Acta**, v. 48, n. 9 SPEC., p. 1245–1255, 2003.

(60) SOUZA, B.; GUSTAVO, K.; VIEIRA, I.; GOMES, H.; MELO, D.; DANI, F.; AMADO, R. Evaluation of the influence of experimental parameters in the formation of a vinyltrimethoxysilane film on 1010 carbon steel through electrochemical impedance spectroscopy and contact angle techniques. **Electrochimica Acta**, v. 124, p. 137–142, 2014.

(61) DE GRAEVE, I.; VERECKEN, J.; FRANQUET, A.; VAN SCHAFTINGHEN, T.; TERRY, H. Silane coating of metal substrates: Complementary use of electrochemical, optical and thermal analysis for the evaluation of film properties. **Progress in Organic Coatings**, v. 59, n. 3, p. 224–229, 2007.

- (62) MONTEMOR, M. F.; TRABELSI, W.; LAMAKA, S. V.; YASAKAU, K. A.; ZHELUDKEVICH, M. L.; BASTOS, A. C.; FERREIRA, M. G. S. The synergistic combination of bis-silane and CeO₂-ZrO₂ nanoparticles on the electrochemical behaviour of galvanised steel in NaCl solutions. **Electrochimica Acta**, v. 53, n. 20, p. 5913–5922, 2008.
- (63) FREIRE, K. R. R. Avaliação do Desempenho de Inibidores de Corrosão em Armaduras de Concreto. p. 211, 2005.
- (64) RIBEIRO, D. V. Use of Electrochemical Impedance Spectroscopy (EIS) to monitoring the corrosion of reinforced concrete para monitoramento da corrosão em concreto armado. **Revista Ibracon de estruturas e materiais**, v. 8, n. 4, p. 529–546, 2015.
- (65) WOLYNEC, S. **Técnicas eletroquímicas em corrosão**. São Paulo: EDUSP, 2003.
- (66) SOUZA, M. E. P.; ARIZA, E.; BALLESTER, M.; YOSHIDA, I. V. P.; ROCHA, L. A. Resistência à corrosão de aço galvanizado e de aço eletrodepositado com ZnFe revestido por resinas de silicone. **Corrosão e Protecção de Materiais**, v. 25, p. 2–6, 2006.
- (67) ALONSO, C.; ANDRADE, C. Effect of nitrite as a corrosion inhibitor in contaminated and chloride-free carbonated mortars. **ACI Materials Journal**, v. 87, p. 130–137, 1990.
- (68) HOUMARD, M.; RIASSETTO, D.; ROUSSEL, F.; BOURGEOIS, A. Morphology and natural wettability properties of sol – gel derived TiO₂-SiO₂ composite thin films. **Applied Surface Science**, v. 254, p. 1405–1414, 2007.
- (69) KUNST, S. R.; LUDWIG, G. A.; CARDOSO, H. R. P.; SANTANA, J. A.; SARMENTO, V. H. V; MALFATTI, C. D. Hybrid Films with (Trimethoxysilylpropyl) Methacrylate (TMSM), Poly (Methyl methacrylate) PMMA and Tetraethoxysilane (TEOS) Applied on Tinplate. **Materials Research-Ibero-American Journal of Materials**, v. 17, p. 75–81, 2014.
- (70) COHEN, N.; DOTAN, A.; DODIUK, H.; KENIG, S. Superhydrophobic coatings and their durability. **Materials and Manufacturing Processes**, v. 31, n. 9, p. 1143–1155, 2016.

(71) ZHANG, D.; WANG, L.; QIAN, H.; LI, X. Superhydrophobic surfaces for corrosion protection: a review of recent progresses and future directions. **Journal of Coatings Technology Research**, v. 13, n. 1, p. 11–29, 2016.

(72) KUNST, S. R.; LUDWIG, G. A.; SANTANA, J. A.; SARMENTO, V. H. V.; BERTOLI, P. 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 & Tecnologia dos Materiais**, v. 26, n. 1, p. 33–38, jan. 2014.

(73) LOSTAK, T.; TIMMA, C.; KREBS, S.; FLOCK, J.; SCHULZ, S. Organosilane modified Zr-based conversion layer on Zn–Al alloy coated steel sheets. **Surface and Coatings Technology**, v. 305, p. 223–230, 2016.

(74) MOREIRA, V. B. **Avaliação de revestimento orgânico sobre aço galvanizado de diferentes tamanhos de grão**. Trabalho de Conclusão de Curso - Departamento de Engenharia de Materiais, UFRGS, 2014.