

MINISTÉRIO DA EDUCAÇÃO

UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO SUL

Escola de Engenharia

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

PPGE3M

**OBTENÇÃO E CARACTERIZAÇÃO DE REVESTIMENTOS HÍBRIDOS À
BASE DE PRECURSORES ALCOÓXIDOS SOBRE O AÇO GALVANIZADO**

Sandra Raquel Kunst

Dissertação para a obtenção do título de Mestre em Engenharia

Porto Alegre – RS

2011

MINISTÉRIO DA EDUCAÇÃO

UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO SUL

Escola de Engenharia

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

PPGE3M

**OBTENÇÃO E CARACTERIZAÇÃO DE REVESTIMENTOS HÍBRIDOS À
BASE DE PRECURSORES ALCOÓXIDOS SOBRE O AÇO GALVANIZADO**

Sandra Raquel Kunst

Engenheira Industrial Química

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

Área de Concentração: Ciência e Tecnologia de Materiais

Porto Alegre – RS

2011

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

Orientadora: Profa. Dra. Célia de Fraga Malfatti

Banca examinadora:

Prof. Dr. Victor Hugo Vitorino Sarmiento

Profa. Dra. Cláudia Trindade Oliveira

Prof. Dr. Hugo Marcelo Veit

Prof. Dr. Telmo Roberto Strohaecker

Coordenador do PPGE3M

Dedico este trabalho especialmente ao meu noivo Giovanni, fonte inesgotável de incentivo e companheirismo e a professora Cláudia pelo estímulo dado para ingressar no mestrado e principalmente a professora Célia pela orientação valorosa e pela amizade. Aos meus pais Remietjo e Alicea e ao meu irmão Ricardo pelo incentivo e apoio dado aos estudos desde criança.

AGRADECIMENTOS

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

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

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

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

À Profa. Dra. Cláudia Trindade Oliveira, que despertou em mim, ainda na graduação a aspiração pela pesquisa, por toda a sua motivação, carinho, incentivo e pela valorosa amizade.

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

Ao professor Dr. Víctor Hugo Sarmiento por todo o apoio dado para a elaboração desse trabalho.

Aos meus grandes amigos da sala 204, Matias, Carolzinha do Matias, Jhuly (Tamagoche), Jair (traíra), Linhares e Camila (Shakira) pelos momentos de estudo, ajuda, descontração e motivação durante todo o mestrado.

Aos amigos do LAPEC, Professora Lourdes, Beto, Léo, Carol, Patrícia, Elen, Marlla, Tamara, Coti, César, Daniel, Mateus, Henrique, Giselle, Felipe, Motta, José por todo o auxílio, ajuda e companheirismo, em especial nos momentos de descontração.

Não posso deixar de agradecer especialmente as minhas colegas e amigas Deisi, Camila e Cris que foram as minhas bolsistas de iniciação científica durante todo o mestrado, sem elas acho que este trabalho não estaria finalizado agora.

Ao Laboratório de Design e Seleção de Materiais pela ajuda com os ensaios de análise técnica de infravermelho.

A CAPES e ao CNPq pelo apoio financeiro.

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

SUMÁRIO

1. INTRODUÇÃO.....	1
2. OBJETIVOS	3
3. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	4
3.1. Revestimentos de Zinco.....	4
3.1.1. Eletrodeposição.....	4
3.1.2. Aspersão térmica.....	5
3.1.3. Imersão a quente	5
3.2 Processo de pré-tratamentos para o aço galvanizado	7
3.2.1. Processo de Fosfatização	7
3.2.2. Processo de Cromatização	7
3.3 Processo de Pintura Industrial	8
3.4. Revestimentos de Silanos	9
3.4.1. Classificação e propriedades dos silanos.....	10
3.4.2. Híbridos siloxano-poli(metacrilato de metila).....	12
3.4.3. Adição de inibidores de corrosão aos filmes de silanos	13
3.4.3.1. Auto-regeneração do Ce.....	13
3.4.4. Obtenção de Filmes Silanos.....	14
3.4.5.1. Pré-tratamento superficial do metal.....	18
3.4.5.2. Composição da solução de hidrólise.....	18
3.4.5.3. Concentração de silanos.....	19
3.4.5.4. pH da solução de hidrólise e o tempo de imersão no sol	20
3.4.5.5. Tempo e temperatura de cura	23
3.4.6. Processo Sol-gel.....	25
3.4.6.1. Filmes finos obtidos pelo processo Sol-gel.....	25
3.4.6.2. Técnica de <i>dip-coating</i>	27
3.4.7. Aço galvanizado revestido com filmes silanos.....	28
4. PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL.....	32
4.1. Material utilizado.....	32
4.2. Preparação da superfície	32
4.3. Elaboração dos filmes híbridos	33
4.3.1. Aplicação e cura dos filmes híbridos	33
4.4. Preparação do híbrido siloxano-PMMA	34

4.4.1. Depósito e cura dos filmes híbridos siloxano-PMMA	35
4.5. Descrição das amostras	36
4.6. Caracterização dos revestimentos.....	37
4.6.1. Caracterização morfológica	37
4.6.2. Caracterização eletroquímica.....	38
4.6.2.1. Curvas de polarização potenciostática	38
4.6.2.2. Espectroscopia de impedância eletroquímica (EIE)	38
4.6.3. Caracterização físico-química.....	39
4.6.3.1. Ângulo de contato.....	39
4.6.3.2. Espectroscopia no infravermelho (IR)	40
5. RESULTADOS E DISCUSSÃO	41
5.1. Influência da temperatura e do processo de cura dos filmes híbridos	41
5.1.1. Caracterização morfológica	41
5.1.2. Caracterização físico-química.....	43
5.1.2.1. Ângulo de contato.....	43
5.1.2.2. Espectroscopia de infravermelho.....	44
5.1.3. Caracterização eletroquímica.....	46
5.1.3.1. Potencial de circuito aberto	46
5.1.3.2. Curvas de polarização	47
5.1.3.3. Espectroscopia de impedância eletroquímica.....	48
5.1.4. Conclusões parciais	50
5.2. Influência do pré-tratamento do substrato de aço galvanizado e do pH do sol ...	52
5.2.1. Caracterização morfológica	52
5.2.2. Caracterização físico-química.....	53
5.2.2.1. Ângulo de contato.....	53
5.2.3. Caracterização eletroquímica.....	54
5.2.3.1. Potencial de circuito aberto	54
5.2.3.2. Curvas de polarização	55
5.2.3.3. Espectroscopia de impedância eletroquímica.....	56
5.2.4. Conclusões parciais	59
5.3. Influência do tempo de permanência do substrato no sol	60
5.3.1. Caracterização morfológica	60
5.3.2. Caracterização físico-química.....	61

5.3.2.1. Ângulo de contato.....	61
5.3.3. Caracterização eletroquímica.....	62
5.3.3.1. Potencial de circuito aberto.....	62
5.3.3.2. Curvas de polarização.....	62
5.3.3.3. Espectroscopia de impedância eletroquímica.....	63
5.3.4. Conclusões parciais.....	66
5.4. Influência da relação TEOS/TMSM variada em 5 níveis com uma razão fixa de MMA/ TMSM.....	67
5.4.1. Caracterização morfológica.....	67
5.4.1.1. Espessura de camada dos revestimentos.....	71
5.4.2. Caracterização físico-química.....	72
5.4.2.1. Ângulo de contato.....	72
5.4.3. Caracterização eletroquímica.....	74
5.4.3.1. Potencial de circuito aberto (OCP).....	74
5.4.3.2. Espectroscopia de impedância eletroquímica.....	75
5.4.3.2.1. Impedâncias representadas em gráficos de Bode.....	75
5.4.4. Conclusões parciais.....	83
6. CONCLUSÕES GERAIS.....	85
7. SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS.....	87
8. TRABALHOS PUBLICADOS.....	88
9. ANEXO.....	93
10. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....	102

ÍNDICE DE FIGURAS

Figura 1. Cortes das camadas de galvanização	6
Figura 2. Proteção catódica	6
Figura 3. Esquema de pintura industrial, indicando a aplicação das camadas de silano .	9
Figura 4. Estrutura química: (a) mono-silano e (b) bis-silano	10
Figura 5. Reação de hidrólise na formação do filme silano.....	14
Figura 6. Esquema da deposição de silano na superfície do metal. (a) Interação por ligações de hidrogênio e (b) formação das ligações siloxano e metalo-siloxano.....	15
Figura 7. Esquema de um filme formado por (a) bis-silano e (b) mono-silano	17
Figura 8. Variação da espessura do filme protetivo em função da concentração da solução de BTSE.....	20
Figura 9. Taxas de hidrólise e condensação de um típico silano.....	21
Figura 10. Efeito do tempo de imersão da amostra na espessura do filme em diferentes silanos.....	23
Figura 11. Espessura do filme obtido com solução 5% (volume de BTSE) em vários tempos de cura.....	24
Figura 12. Variação da espessura do filme de BTSE com diferentes concentrações de solução para filmes com e sem cura	24
Figura 13. Estágios envolvidos na formação de materiais híbridos no processo sol-gel.	26
Figura 14. Formação das ligações químicas entre o substrato e o filme	26
Figura 15. Esquema ilustrativo das etapas da técnica de <i>dip-coating</i>	27
Figura 16. Fluxograma da preparação da superfície.....	33

Figura 17. Fórmulas estruturais dos compostos utilizados na síntese do híbrido: metacrilato de metila (MMA), 3-metacriloxi-propil-trimetoxi-silano (TMSM) e tetraetoxi-silano (TEOS)	34
Figura 18. Material híbrido orgânico-inorgânico com ligações covalentes entre as fases	34
Figura 19. Representação esquemática do ângulo de contato formado por uma gota de um líquido sobre um sólido	40
Figura 20. Micrografias obtidas ao MEV para o sistema AG/Sol-GelAR.....	41
Figura 21. Micrografias obtidas ao MEV para o sistema AG/Sol-GelTR.	42
Figura 22. Micrografias obtidas ao MEV para o sistema AG/Sol-GelUV.	42
Figura 23. Micrografias obtidas para os revestimentos: (a) AG/Sol-GelAR e (b) AG/Sol-GelUV.	43
Figura 24. Imagens obtidas para determinação do ângulo de contato para os revestimentos: (a) AG/Sol-GelAR, (b) AG/Sol-GelTR, (c) AG/Sol-GelUV e (d) AG. .	44
Figura 25. Espectro no infravermelho (no comprimento de onda de 4000 até 650 cm^{-1}) para a amostra constituída pelos silanos TMSM e TEOS com adição de nitrato de cério para os revestimentos: AG/Sol-gelAR, AG/Sol-gelTR e AG/Sol-gelUV.....	46
Figura 26. Curvas de potencial de circuito aberto para os sistemas estudados sob influência da temperatura de cura e para o aço galvanizado sem revestimento.....	47
Figura 27. Curvas de polarização para os sistemas estudados sob influência da temperatura de cura e para o aço galvanizado sem revestimento.....	48
Figura 28. Diagramas de impedância com o tempo de imersão em NaCl 0,85M para os sistemas: (a) AG, (b) AG/Sol-gelAR, (c) AG/Sol-gelTR e (d) AG/Sol-gelUV.....	49
Figura 29. Micrografias obtidas ao MEV para os todos os sistemas estudados: (a) pH3CD, (b) pH3SD, (c) pH5CD e (d) pH5SD.....	53
Figura 30. Imagens obtidas para a determinação do ângulo de contato para os sistemas: (a) pH3CD, (b) pH3SD, (c) pH5CD, (d) pH5SD e (e) AG.....	53

Figura 31. Potencial de circuito aberto (OCP) para todos os sistemas estudados sob influência do pH e do pré-tratamento e para o AG.....	55
Figura 32. Curvas de polarização para todos os sistemas estudados sob influência do pH e do pré-tratamento e para o AG.....	56
Figura 33. Diagramas de impedância com o tempo de imersão em NaCl 0,85M para os sistemas (a) AG; (b) pH3CD; (c) pH3SD; (d) pH5CD e (e) pH5SD.	58
Figura 34. Micrografias obtidas ao MEV para os todos os sistemas estudados: (a) AG/Sol-gel2i, (b) AG/Sol-gel10i e (c) AG/Sol-gel15i.	60
Figura 35. Imagens obtidas para a determinação do ângulo de contato para os sistemas: (a) AG/Sol-gel2i; (b) AG/Sol-gel10i; (c) AG/Sol-gel15i e (d) AG.....	61
Figura 36. Curvas de potencial de circuito aberto para todos os revestimentos com tempos de imersão estudados e AG.	62
Figura 37. Curvas de polarização para todos os revestimentos com tempos de imersão estudados e AG.....	63
Figura 38. Diagramas de impedância com o tempo de imersão em NaCl 0,85M para os sistemas (a) AG; (b) AG/Sol-gel2i; (c) AG/Sol-gel10i; e (d) AG/Sol-gel15i.....	65
Figura 39. Micrografias obtidas ao MEV para o sistema T0AN01.....	67
Figura 40. Micrografias obtidas ao MEV para o sistema T1AN01.....	68
Figura 41. Micrografias obtidas ao MEV para o sistema T2AN01.....	68
Figura 42. Micrografias obtidas ao MEV para o sistema T3AN01.....	69
Figura 43. Micrografias obtidas ao MEV para o sistema T4AN01.....	69
Figura 44. Micrografias obtidas ao MEV para o aço galvanizado sem revestimento... ..	70
Figura 45. Micrografias obtidas ao MEV com corte transversal para a determinação de espessura de camada para os sistemas: (a) T0AN01, (b) T1AN01, (c) T2AN01, (d) T3AN01 e (e) T4AN01.	71

Figura 46. Imagens obtidas para determinação do ângulo de contato para os revestimentos: (a) T0AN01, (b) T1AN01, (c) T2AN01, (d) T3AN01, (e) T4AN01 e (f) AG (aço galvanizado sem revestimento).	73
Figura 47. Curvas de potencial de circuito aberto para todos os revestimentos estudados e aço galvanizado (AG).	74
Figura 48. Gráfico de bode para todos os revestimentos estudados e o AG em 1 hora de imersão.	75
Figura 49. Gráfico de bode (módulo de impedância) para todos os revestimentos estudados e o AG em 1 hora de imersão.	76
Figura 50. Gráfico de bode para todos os revestimentos estudados e o AG em 24 horas de imersão.	77
Figura 51. Gráfico de bode (módulo de impedância) para todos os revestimentos estudados e o AG em 24 horas de imersão.	78
Figura 52. Gráfico de bode para todos os revestimentos estudados e o AG em 72 horas de imersão.	79
Figura 53. Gráfico de bode (módulo de impedância) para todos os revestimentos estudados e o AG em 72 horas de imersão.	79
Figura 54. Micrografias obtidas ao MEV para o revestimento T0AN01 após os ensaios de impedância eletroquímica.	80
Figura 55. Micrografias obtidas ao MEV para o revestimento T1AN01 após os ensaios de impedância eletroquímica.	81
Figura 56. Micrografias obtidas ao MEV para o revestimento T2AN01 após os ensaios de impedância eletroquímica.	81
Figura 57. Micrografias obtidas ao MEV para o revestimento T3AN01 após os ensaios de impedância eletroquímica.	82
Figura 58. Micrografias obtidas ao MEV para o revestimento T4AN01 após os ensaios de impedância eletroquímica.	82

Figura 59. Micrografias obtidas ao MEV para o aço galvanizado sem revestimento após os ensaios de impedância eletroquímica.	83
Figura 60. Aço galvanizado sem revestimento em 72 horas de imersão em NaCl 0,05 M.....	93
Figura 61. Revestimento T0AN01 em 96 horas de imersão em NaCl 0,05 M.	93
Figura 62. Revestimento T1AN01 em 96 horas de imersão em NaCl 0,05 M.	94
Figura 63. Revestimento T2AN01 em 96 horas de imersão em NaCl 0,05 M.	94
Figura 64. Revestimento T3AN01 em 96 horas de imersão em NaCl 0,05 M.	95
Figura 65. Revestimento T4AN01 em 96 horas de imersão em NaCl 0,05 M.	95
Figura 66. Aço galvanizado sem revestimento em 72 horas de imersão em NaCl 0,05 M.....	96
Figura 67. Gráfico do módulo de impedância para o aço galvanizado sem revestimento em 72 horas de imersão em NaCl 0,05 M.	96
Figura 68. Revestimento T0AN01 em 96 horas de imersão em NaCl 0,05 M.	97
Figura 69. Gráfico do módulo de impedância para o revestimento T0AN01 em 96 horas de imersão em NaCl 0,05 M.....	97
Figura 70. Revestimento T1AN01 em 96 horas de imersão em NaCl 0,05 M.	98
Figura 71. Módulo de impedância para o revestimento T1AN01 em 96 horas de imersão em NaCl 0,05 M.	98
Figura 72. Revestimento T2AN01 em 96 horas de imersão em NaCl 0,05 M.	99
Figura 73. Módulo da impedância para o revestimento T2AN01 em 96 horas de imersão em NaCl 0,05 M.	99
Figura 74. Revestimento T3AN01 em 96 horas de imersão em NaCl 0,05 M.	100
Figura 75. Módulo de impedância para o revestimento T3AN01 em 96 horas de imersão em NaCl 0,05 M.	100

Figura 76. Revestimento T4AN01 em 96 horas de imersão em NaCl 0,05 M.	101
Figura 77. Módulo de impedância para o revestimento T4AN01 em 96 horas de imersão em NaCl 0,05 M.	101

ÍNDICE DE TABELAS

Tabela 1. Relação entre processo de obtenção e a faixa de espessura obtida para revestimentos de zinco.	4
Tabela 2. Exemplos de mono-silanos e bis-silanos apropriados para a proteção contra a corrosão de metais	11
Tabela 3. Valores de pH recomendados de acordo com o silano utilizado.....	22
Tabela 4. Composição da camada do aço galvanizado utilizado.....	32
Tabela 5. Variação em 5 níveis de TEOS/TMSM para as amostras estudadas.....	36
Tabela 6. Descrição das amostras utilizadas para os filmes híbridos	36
Tabela 7. Descrição das amostras utilizadas para os filmes híbridos siloxano-PMMA.	37
Tabela 8. Espessura de camada dos revestimentos obtidos.....	43
Tabela 9. Ângulo de contato médio e desvio padrão obtidos.....	44
Tabela 10. Bandas de absorção características no espectro do infravermelho.....	45
Tabela 11. Dados obtidos partir da extrapolação das retas de Tafel.....	48
Tabela 12. Ângulo de contato médio e desvio padrão obtidos.....	54
Tabela 13. Ângulo de contato médio e desvio padrão obtidos.....	61
Tabela 14. Dados obtidos a partir da extrapolação das retas de Tafel para os sistemas com tempos de imersão estudados e AG.....	63
Tabela 15. Espessura de camada dos revestimentos obtidos.....	72
Tabela 16. Ângulo de contato médio e desvio padrão obtidos.....	73

LISTA DE ABREVIATURAS

BTSE	bis-1,2-[trietoxisil]etano
CCC	camadas de conversão de cromo
E_{corr}	potencial de corrosão
ECS	eletrodo de calomelano saturado
EDS	espectroscopia por energia dispersiva
EIS	espectroscopia de impedância eletroquímica
EPA	agência de proteção ambiental
EPMA	microanálise eletrônica
f	frequência
MEV	microscopia eletrônica de varredura
HDG	aço galvanizado
I_{corr}	corrente de corrosão
IR	espectroscopia no infravermelho
IRSE	espectroscopia elipsométrica infravermelho
OCP	potencial de circuito aberto
PMMA	poli (metacrilato de metila)
R_p	resistência de polarização
SE	espectroscopia elipsométrica
TEOS	tetraetoxisilano
TMSM	3-(trimetoxisililpropil)metacrilato
UV	radiação ultravioleta

VOCs	compostos orgânicos voláteis
XPS	espectroscopia de fotoelétrons de raios-X
γ -APS	gama-aminopropil-trietóxi-silano

RESUMO

O aço galvanizado contém uma camada protetora de Zn e Zn-Fe, obtida por imersão a quente, que tem por objetivo a proteção do aço. Entretanto, a presença dessa camada diminui a aderência a sistemas de pinturas e reduz a resistência à corrosão. Um método muito eficiente na proteção contra a corrosão desses substratos são as camadas de cromato, que proporcionam excelentes propriedades anticorrosivas, além de boas propriedades de adesão. Porém, os processos empregados para a obtenção desse tipo de revestimento estão sendo abandonadas devido à utilização do cromo hexavalente que é carcinogênico. Nesse contexto, revestimentos híbridos orgânico-inorgânicos obtidos pelo processo de sol-gel têm sido apresentados como uma alternativa ambientalmente correta. A adição de inibidores de corrosão ou outros compostos, aos filmes híbridos pode modificar as propriedades da camada barreira melhorando, conseqüentemente, o desempenho anticorrosivo. Este trabalho de pesquisa teve por objetivo, avaliar o comportamento eletroquímico do aço galvanizado revestido com um filme híbrido obtido a partir de um sol constituído pelos precursores alcoóxidos 3-(trimetoxisililpropil)metacrilato (TMSM) e tetraetoxisilano (TEOS) com adição de nitrato de cério na concentração de $0,01 \text{ mol.L}^{-1}$. Diferentes mecanismos de cura (ao ar, térmico e ultravioleta) foram empregados. Também foi avaliado o tempo de permanência na solução (2, 5 e 10 minutos), o pré-tratamento do substrato e o pH da solução e por fim, variou-se em 5 níveis a relação TEOS/TMSM com uma razão fixa de MMA/TMSM. A caracterização morfológica e a determinação da espessura dos filmes foram realizadas por microscopia eletrônica de varredura (MEV). Além disso, os filmes foram avaliados quanto à molhabilidade (determinação do ângulo de contato), quanto às estruturas químicas presentes (espectroscopia de infravermelho) e quanto ao comportamento eletroquímico (potencial de circuito aberto, polarização potenciodinâmica, e espectroscopia de impedância eletroquímica). A partir do estudo realizado foi possível verificar a influência da composição química do sol e do pH da solução sobre a formação do filme e as propriedades físicas e eletroquímicas do mesmo. Além disso, ficou evidenciada a importância do tempo de permanência do substrato na solução, do pré-tratamento do substrato e do processo de cura sobre a resistência a corrosão dos revestimentos obtidos.

ABSTRACT

Galvanized steel presents a protective layer of Zn and Zn-Fe, obtained by hot dipping, which promotes the steel protection. However, the presence of this layer decreases the adhesion of paint systems and reduces the corrosion resistance. A very efficient method used to protect against the substrate corrosion is chromate layers, which provide excellent anticorrosive and good adhesion properties. However, the processes employed to obtain this type of coating have been abandoned due to the use of hexavalent chromium, which is carcinogenic. In this context, organic-inorganic hybrid coatings obtained by sol-gel process have been presented as environmentally friendly alternative. The addition of corrosion inhibitors or other compounds, to the hybrid films can modify the properties of the barrier layer consequently improving the corrosion performance. This research aimed to evaluate the electrochemical behavior of galvanized steel coated with a hybrid film obtained from a sol composed by the alkoxides precursors 3 - (trimethoxysilylpropyl) methacrylate (TMSM) and tetraethoxysilane (TEOS), with the addition of cerium nitrate in a concentration of 0.01 mol L^{-1} . Different cure mechanisms (thermal and ultraviolet processes and in air) were used. It was also evaluated the immersion time in the solution (2, 5 and 10 minutes), the substrate pretreatment process, and the solution pH. Finally the TEOS/TMSM ratio was varied in 5 levels maintaining the MMA/TMSM ratio. Morphological characterization and film thickness measurements were performed by scanning electron microscopy (SEM). Moreover, the films were evaluated concerning the wettability (contact angle determination), the chemical structures (infrared spectroscopy) and the electrochemical behavior (open circuit potential, potentiodynamic polarization and electrochemical impedance spectroscopy). From this study it was possible to verify the influence of the sol chemical composition and pH solution on the film formation. Besides the physical and electrochemical properties are influenced by these parameters. It was also evidenced the influence of the substrate immersion time in the solution, as well as the substrate pretreatment and the cure process effect on the coatings corrosion resistance.

1. INTRODUÇÃO

A pintura de aços galvanizados constitui uma solução eficaz para a proteção anticorrosiva de superfícies expostas à ambientes corrosivos. Tem sido comprovado que nos casos em que materiais como o aço ou aço galvanizado são expostos a ambientes altamente agressivos ou onde o acesso é difícil requerendo períodos muito longos para a manutenção, a pintura promove uma boa proteção [1,2]. Dois fatores são críticos para o desempenho de uma pintura aplicada sobre o aço galvanizado: a aderência e a resistência à corrosão. A aderência é alcançada pela utilização de um *primer* adequado que promova a base para as camadas seguintes. A utilização de tintas incompatíveis e a aplicação direta de acabamentos inadequados, sem o *primer* correto ou sem um pré-tratamento adequado, resulta na falha prematura da pintura promovendo a corrosão [1].

Entretanto, os pré-tratamentos como a cromatização e a fosfatização têm sido utilizados atualmente pelas indústrias como métodos de prevenção à corrosão eficiente para o aço galvanizado e também por suas excelentes características de adesão. Porém estes processos, mesmo sendo funcionais, produzem resíduos tóxicos e carcinogênicos ao meio ambiente. Por este motivo, esses tratamentos são submetidos a severas regulamentações governamentais de órgãos de proteção ao meio ambiente [3]. Assim, tratamentos alternativos não tóxicos têm sido desenvolvidos durante os últimos anos para substituí-los com eficiência. Entre as possíveis alternativas, os pré-tratamentos baseados em silanos (funcionais e organofuncionais) têm mostrado resultados promissores atraindo também a atenção das indústrias nos últimos anos, pois os silanos melhoram as características de proteção contra a corrosão do substrato e as propriedades de adesão dos revestimentos orgânicos, além de provocar impactos ambientais bem menores comparados à cromatização e fosfatização [4].

O processo de silanização vem sendo estudado já há algum tempo visando à substituição dos processos de cromatização e de fosfatização nos sistemas de pinturas automotivas para o aço, aço galvanizado e alumínio. Sua aplicação consiste no depósito de um filme de polissilano por imersão, em solução hidrolisada de silanos, formando silanóis que se adsorvem na superfície do metal via os grupos hidroxila ali formando ligações estáveis de polissiloxanos.

Os filmes silanos e os filmes híbridos atuam como um revestimento barreira, retardando a penetração de espécies agressivas até o substrato metálico e promovendo

dessa forma a proteção contra corrosão. Os filmes híbridos podem combinar propriedades de materiais poliméricos e cerâmicos. Os grupos inorgânicos contribuem para o aumento da resistência ao desgaste, durabilidade, e adesão ao substrato metálico e os grupos orgânicos aumentam a densidade, flexibilidade e compatibilidade funcional com sistemas orgânicos, como por exemplo, pinturas [5].

Um método de aplicação desses filmes é o processo de *dip-coating*, que se baseia no princípio de imersão e retirada com velocidade controlada, o que permite controlar a espessura do filme formado em função da velocidade de retirada [6].

Descobriu-se os efeitos particularmente positivos dos revestimentos silanos sobre a aderência de revestimentos não ferrosos de difícil adesão como alumínio e zinco para posterior revestimento de tinta sobre esses substratos, este pode ser feito através da liberação do silicone por cura ultravioleta pelos componentes siloxanos funcionais [7]. Além disso, surge um novo ramo de estudo no qual a proteção à corrosão do aço galvanizado é realizada de forma ambientalmente correta, permitindo um emprego mais amplo nas indústrias de interesse.

Nesse contexto o presente trabalho visa avaliar o comportamento eletroquímico, físico, químico e morfológico do aço galvanizado revestido com um filme híbrido obtido a partir de um sol constituído pelos precursores alcoóxidos 3-(trimetoxisililpropil)metacrilato (TMSM) e tetraetoxisilano (TEOS) com adição de nitrato de cério na concentração de $0,01 \text{ mol.L}^{-1}$. Diferentes mecanismos de cura (ar, térmico e ultravioleta) foram empregados e também foi avaliado o tempo de permanência na solução, o pré-tratamento do substrato e o pH da solução. Por fim, variou-se em 5 níveis a relação TEOS/TMSM com uma razão fixa de MMA/TMSM.

2. OBJETIVOS

O presente trabalho teve como objetivo principal o estudo do efeito de parâmetros operacionais sobre a obtenção e cura de filmes híbridos obtidos a partir de um sol constituído pelos precursores alcoóxidos 3-(trimetoxisililpropil)metacrilato (TMSM) e tetraetoxisilano (TEOS) com adição íons de cério.

Para isso, foram propostos os seguintes objetivos específicos:

- avaliar a influência do pré-tratamento do substrato de aço galvanizado e do pH do sol;
- analisar a influência do tempo de permanência do substrato no sol;
- estudar a influência da temperatura e do processo de cura dos filmes híbridos;
- avaliar a influência da razão TEOS/TMSM variada em 5 níveis com uma razão fixa de MMA/ TMSM.

3. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

3.1. Revestimentos de Zinco

O interesse crescente pelos revestimentos de zinco se deve em grande parte à proteção contra corrosão que esses revestimentos promovem a substratos de aço e ferro fundido. Os processos de imersão a quente, aspersão térmica e eletrodeposição são os mais empregados para obtenção de revestimentos de zinco, sendo o seu uso bastante difundido na indústria automotiva e de construção civil [8, 9].

De acordo com o processo de obtenção é possível obter a espessura requerida para os revestimentos de zinco, conforme a Tabela 1 [8].

Tabela 1. Relação entre processo de obtenção e a faixa de espessura obtida para revestimentos de zinco.

Processo de obtenção	Espessura
Eletrodeposição	Até 40 μ m
Aspersão térmica	Até 200 μ m
Imersão a quente	Até 125 μ m

De maneira geral os aços revestidos com zinco ou galvanizados, como são chamados, vêm sendo utilizados há mais de cem anos, e por sua longa história de uso, têm sido estudados e expostos a uma série de meios e ambientes corrosivos [10].

3.1.1. Eletrodeposição

O processo de eletrodeposição tem como objetivo a deposição de uma camada metálica aderente sobre um substrato metálico visando assegurar propriedades ou dimensões diferentes daquelas do metal base. Estes depósitos (ou revestimentos) podem ter finalidade decorativa, proteger contra a corrosão, mudar as dimensões do substrato, promover melhores propriedades elétricas e magnéticas, melhorar a soldabilidade, melhorar as propriedades mecânicas visando processos de conformação. A eletrodeposição do zinco é adequada para peças relativamente pequenas como parafusos e rebites, chapas e fios produzidos em processos contínuos além de peças para uso internos em ambientes pouco poluídos [11].

3.1.2. Aspersão térmica

A aspersão térmica ou metalização consiste de um grupo de processos nos quais partículas finamente divididas de materiais para revestimentos, metálicos ou não metálicos, são depositadas sobre uma superfície previamente preparada, na condição fundida ou semifundida, para formar um revestimento. O calor necessário para a operação é gerado numa pistola de metalização e pode vir da queima de um gás combustível através do processo por chama a gás (*flame spray*) ou por um arco elétrico (*arc spray*). Os revestimentos de metalização garantem excelente proteção contra a corrosão. Aplicando uma camada de 0,3 mm de zinco numa estrutura metálica, a duração contra a corrosão é de 30 a 40 anos, sob ação atmosférica [8].

3.1.3. Imersão a quente

O processo de galvanização a quente é um dos mais antigos e considerado um dos mais econômicos. Praticado há quase dois séculos, é de longe o processo mais utilizado para revestimentos de zinco [12]. O processo por imersão a quente pode ser realizado em banhos ou em linhas contínuas.

A anatomia do aço galvanizado consiste em uma camada externa de zinco, uma camada intermediária de compostos intermetálicos (ligas Ferro zinco) e o substrato de aço. Cada uma destas regiões é afetada pelo tempo e temperatura do banho de zinco, assim como pela composição química tanto do banho como do material [13].

O processo de galvanização forma ligações metálicas entre o zinco e o aço ou ferro, criando uma espécie de barreira na superfície do próprio metal. Durante a galvanização, o zinco líquido reage com o ferro do aço e forma uma série de camadas de liga de ferro-zinco. A Figura 1 ilustra, em corte, as camadas de aço galvanizado, e mostra uma microestrutura típica de revestimento, que consiste em três camadas de liga (gama, delta, zeta) e uma camada de zinco metálico puro (eta) [14].

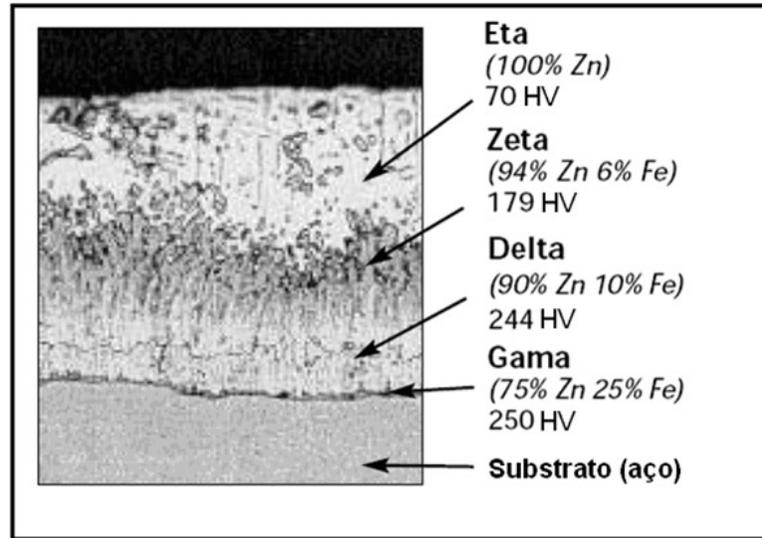


Figura 1. Cortes das camadas de galvanização [adaptado de 14].

A Figura 1 apresenta próximo ao nome de cada camada sua dureza respectiva, expressa em Hv (dureza Vickers). Tipicamente, as camadas gama (Γ), delta (δ) e zeta (ζ) apresentam maiores valores de dureza que o substrato de aço. A dureza destas camadas intermediárias confere excelente proteção contra danos no revestimento por abrasão. A camada eta (η) do revestimento galvanizado é bem dúctil, conferindo ao revestimento certa resistência ao impacto [14].

As camadas do aço galvanizado conferem excelente resistência à corrosão ao material, mesmo em caso de arranhões ou descontinuidades na camada de zinco. Isso ocorre porque o zinco atua como ânodo de sacrifício, por ação galvânica, protegendo o metal base, enquanto houver zinco na área intermediária exposta (Figura 2) [14].

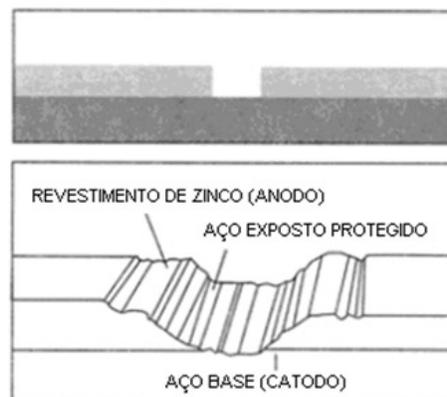


Figura 2. Proteção catódica [adaptado de 14].

3.2 Processo de pré-tratamentos para o aço galvanizado

Os processos chamados de conversão química são os tratamentos de superfície em que um ou mais componentes do produto utilizado para o tratamento, quando em contato com o metal, passam a fazer parte da superfície. Na indústria automotiva, os processos de conversão química mais utilizados são os processos de conversão química por cromatização (CCC) e a camada de conversão à base de fosfato (fosfatização) [5].

3.2.1. Processo de Fosfatização

O processo de fosfatização consiste na formação de uma camada de conversão à base de fosfato no substrato metálico através de reações químicas entre íons dissolvidos em soluções aquosas de ácidos minerais, sendo os ácidos nítrico e fosfórico os mais utilizados. Fosfatos neutros (PO_4^{3-}) e monoácidos [$\text{H}(\text{PO}_4)_2^{2-}$] de ferro, zinco ou manganês recobrem a superfície metálica criando uma espécie de camada passiva. A formação da camada de conversão de fosfato ocorre através de reações químicas espontâneas entre o substrato e a solução ácida. A camada de fosfato apresenta grande aderência ao substrato metálico, porém se comparada com a camada de conversão de cromo (CCC), à resistência a corrosão é menor [16].

3.2.2. Processo de Cromatização

A cromatização ou camada de conversão de cromo (CCC) é um tipo de pré-tratamento muito eficiente para proteger a superfície de metal contra a corrosão. As camadas de conversão são formadas pela reação química entre o metal e a solução com composição específica. Forma-se sobre o metal uma camada protetora produzida a partir de tratamentos químicos e eletroquímicos contendo uma mistura de cromo hexavalente (Cr^{+6}) com outros compostos [15]. A formação do filme ocorre pela reação química da superfície metálica com uma solução ácida contendo o cromo hexavalente e trivalente, e outros compostos (catalisadores e ativadores). Sendo assim, a propriedade de proteção à corrosão deve-se a presença de Cr^{+6} e Cr^{+3} no filme. Deve-se ressaltar que o cromo hexavalente é consideravelmente mais tóxico que o cromo trivalente [16].

Durante a formação da camada, o Cr^{+6} que é altamente tóxico, é liberado ao meio ambiente, mas também é parcialmente reduzido a Cr^{+3} , já que o processo é uma reação de oxi-redução, onde o metal é oxidado e o cromo hexavalente é reduzido ao estado trivalente. Dessa forma, o filme resultante adere-se ao substrato metálico

formando uma barreira de proteção contra a corrosão. Geralmente os filmes a base de cromato são aplicados por imersão e sua estrutura final depende da formulação do banho, do metal usado e dos parâmetros do processo. O grau de proteção das CCC é proporcional à espessura do filme, mas este pode ser melhorado ao aumentar o teor de cromo na película.

Atualmente, os tratamentos das superfícies metálicas baseadas no uso de cromatos ainda são os mais usados, pois estes propiciam aos metais uma excelente resistência à corrosão. As CCC também têm a vantagem a adesão entre o metal e a camada de pintura e, além disso, esses tratamentos são fáceis de aplicar e economicamente viáveis [17].

Normalmente após o processo de pré-tratamento os substratos de aço galvanizado, aplicados no setor automotivo, por exemplo, são revestidos a partir de um processo de pintura industrial que é constituído de diferentes etapas.

3.3 Processo de Pintura Industrial

O processo de pintura industrial utilizado pelas indústrias aeronáuticas e automotivas ocorre em três etapas. A primeira etapa (ou pré-tratamento) consiste na formação de uma camada de conversão química na superfície metálica. Esta camada tem a função de proteger o metal contra a corrosão e aumentar a adesão entre o substrato metálico e a segunda camada (*primer*). O primer é uma camada de tinta orgânica, como epóxi, por exemplo. A terceira camada, ou *top-coating*, é feita com resinas poliuretanas e fornece o acabamento superficial ao metal. O atual processo de pintura utiliza uma camada de conversão química de cromato (à base de cromo hexavalente – Cr⁺⁶) como pré-tratamento e a segunda camada (*primer*) também podem conter cromo [18, 19].

A EPA (*Environmental Protection Agency*) tem limitado o uso de compostos contendo cromato desde 1982 por vários motivos, destacando a maior desvantagem associada às CCC deve-se ao efeito tóxico e carcinogênico. Assim, regulamentações governamentais têm exigido uma alternativa para obtenção de tratamentos com eficiência, oferecendo propriedades semelhantes, tanto sob o ponto de vista tecnológico como econômico. Entre eles, o grupo de silanos tem emergido como uma alternativa

muito promissora para substituir as camadas à base de cromatos em uma grande variedade de indústrias [20, 21].

Também há estudos sendo realizados com o objetivo de elaborar uma única camada de silano e tinta (superprimer), otimizando o processo de pintura industrial. A Figura 3 mostra a provável evolução do sistema de pintura industrial.

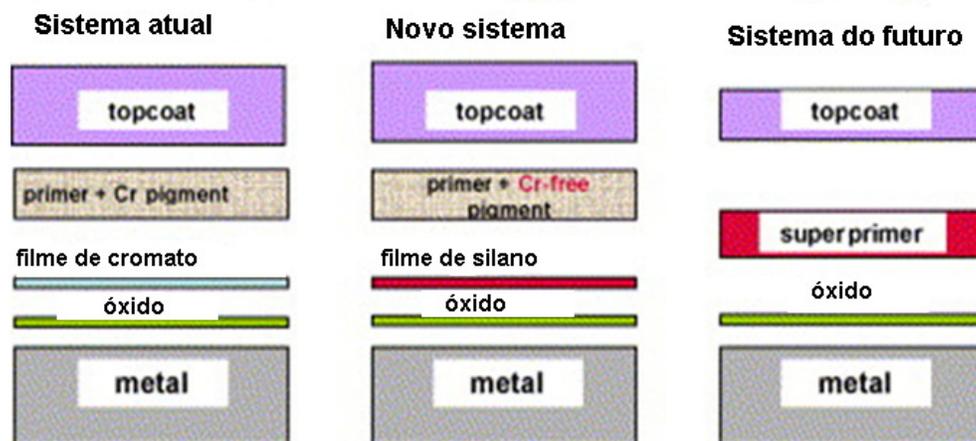


Figura 3. Esquema de pintura industrial, indicando a aplicação das camadas de silano [adaptado de 5].

3.4. Revestimentos de Silanos

Os silanos são compostos usados em uma larga escala de aplicações e atualmente são empregados nas indústrias não apenas por fornecer boa proteção à corrosão, mas também, por sua excelente propriedade de adesão em revestimentos orgânicos, uma vez que são conhecidos como bons agentes de acoplamento. Recentes trabalhos têm sido propostos ao uso de uma ampla variedade de organossilanos como métodos protetores contra a corrosão de diferentes substratos metálicos. Resultados positivos foram obtidos sobre o alumínio e ligas de alumínio [22, 23], cobre [24] ferro e aço [25, 26], zinco [27, 28] e até mesmo para ligas de magnésio [29]. Os revestimentos silanos podem ser utilizados de duas maneiras: (1) como um filme simples (pode proteger um metal da corrosão atmosférica entre 6 meses e 1 ano) e/ou (2) como pré-tratamento superficial de metais antes da pintura, visto que há fortes ligações entre o substrato metálico e o revestimento [20].

Os organossilanos são compostos híbridos, pois apresentam na sua estrutura grupos orgânicos e inorgânicos. Os grupos orgânicos fornecem propriedades de materiais poliméricos, conferindo maiores flexibilidade, densidade e compatibilidade

funcional com camadas de tintas. Os grupos inorgânicos apresentam características de materiais cerâmicos, contribuindo para o aumento da resistência, durabilidade e adesão ao substrato metálico [30].

3.4.1. Classificação e propriedades dos silanos

Os trialcóxisilanos (ou simplesmente silanos) que apresentam fórmula geral $X_3Si(CH_2)_nY$, onde Y é grupo organofuncional tal como vinil ($-HC=CH_2$) amino ($-NH_2$) ou mercapto ($-SH$) e X é um grupo alcoóxi hidrolisável, isto é, metóxi (OCH_3) ou etóxi (OC_2H_5) [31]. De acordo com a química da sua estrutura, moléculas de silanos são divididas em duas grandes categorias: mono-silanos e bis-silanos [21]. Os bis-silanos têm a estrutura geral $X_3Si(CH_2)_nY_m(CH_2)_nSiX_3$, onde o grupo funcional Y pode ser um grupo amino ou uma cadeia de átomos de enxofre. A Figura 4 mostra a estrutura química de um mono-silano (a) e um bis-silano (b). Exemplos de silanos são apresentados na Tabela 2.

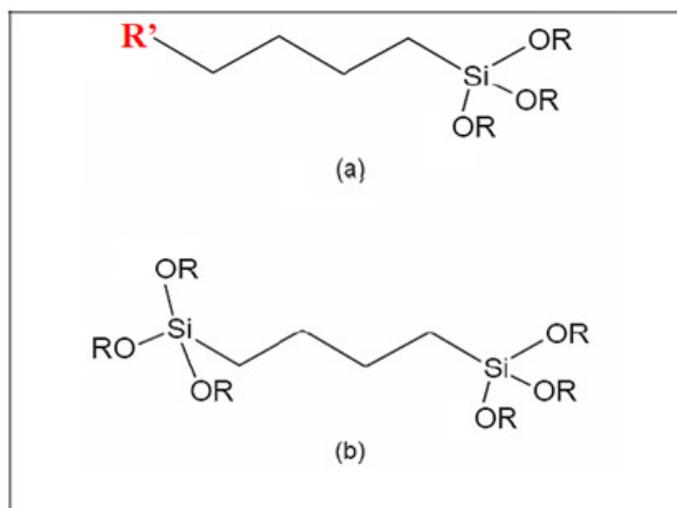


Figura 4. Estrutura química: (a) mono-silano e (b) bis-silano [adaptado de 5].

Tabela 2. Exemplos de mono-silanos e bis-silanos apropriados para a proteção contra a corrosão de metais [adaptado 5].

Nome do silano (abreviação)	Estrutura química
Mono-silanos	
Viniltrietóxisilano (VS ou VTES)	$\text{CH}_2=\text{CH}-\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_3$
γ -ureidopropiltrietoxisilano (γ -UPS)	$\text{N}_2\text{H}-\text{CO}-\text{NH}-(\text{CH}_2)_3-\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_3$
Tetraetóxisilano (TEOS)	$\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_4$
3-(trimetóxisililpropil)metacrilato (TMSM)	$\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_4)_5$
Bis-silanos	
Bis-1,2-[trietóxisilil]etano (BTSE)	$(\text{C}_2\text{H}_5\text{O})_3-\text{Si}(\text{CH}_2)_2-\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_3$
Bis-[γ -trietoxisililpropil]tetrasulfano (BTESPT)	$(\text{C}_2\text{H}_5\text{O})_3-\text{Si}(\text{CH}_2)_3-\text{S}_4-(\text{CH}_2)_3-\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_3$
Bis-[trimetoxisililpropil]amina (BTSPA)	$(\text{CH}_3\text{O})_3-\text{Si}(\text{CH}_2)_3-\text{NH}-(\text{CH}_2)_3-\text{Si}(\text{OCH}_3)_3$

A proteção conferida por organosilanos não funcionais (tais como bis-1,2-[trietoxisilil]etano, BTSE) pode ser obtida mesmo na ausência de camadas de tintas. Para melhorar a proteção à corrosão do substrato metálico, muitos trabalhos têm realizado modificações no método de silanização. Tem sido proposto um tratamento em duas etapas, no qual o metal é primeiro tratado com organosilano não-funcional, e então um organosilano funcional (por exemplo, aminosilano) é aplicado posteriormente. Uma vantagem dos compósitos organicamente modificados é a formação de camadas finas e homogêneas, além de que organosilanos funcionais melhoram as propriedades mecânicas e adesão de tintas em comparação com organosilanos não-funcionais. Assim, a primeira camada fornece proteção à corrosão e adesão ao metal, e a segunda fornece a adesão necessária na interface silano/tinta. Os recentes esforços estão focados no desenvolvimento de sistemas de silanos universais para uma variedade de metais, baseados na mistura de dois bis-silano [32].

3.4.2. Híbridos siloxano-poli(metacrilato de metila)

A obtenção de novos materiais a partir do poli(metacrilato de metila) vem sendo investigada na tentativa de obter melhores propriedades. Dentre os principais tipos de materiais estudados incluem-se as blendas de polímeros [33, 34] e os materiais híbridos orgânicos-inorgânicos [35]. Entretanto, um dos maiores desafios na preparação destes materiais compósitos é o controle da microestrutura e da separação entre as fases orgânica e inorgânica. Mas as propriedades dos híbridos SiO_2/PMMA podem ser melhoradas pela formação de ligações covalentes entre as fases. Neste sentido, a estratégia utilizadas pela maioria dos pesquisadores é o emprego de agentes acopladores tais como triálcoxidos de silício funcionalizados com ligantes vinílicos que permitem a interconexão entre as fases orgânica e inorgânica [36]. Um triálcoxi-silano funcionalizado muito utilizado como agente acoplador é o 3-(trimetóxisililpropil)metacrilato (TMSM, também conhecido com MPTS). O TMSM além de ótimo acoplador entre as fases orgânicas e inorgânicas, contribuindo para evitar a separação entre as fases, é fotossensível à radiação UV, podendo ser empregado em condições onde o controle do índice de refração é importante, como em dispositivos ópticos e na obtenção de materiais com baixa constante dielétrica [37]. Estas características, adicionadas à possibilidade de obtenção de revestimentos com espessura de alguns microns sem trincas, à estabilidade do PMMA à radiação laser e à facilidade de polimerização dos grupos metacrilato (MMA) seja por radiação UV [38] ou por tratamentos térmicos possibilita aumentar o índice de refração.

Esses híbridos podem ser aplicados também em revestimentos anticorrosivos de metais e ligas metálicas, substituindo os cromatos que já são utilizados há muito anos, mas que, dependendo da espécie (principalmente o Cr^{+6}), apresentam alta toxicidade ao homem e ao meio ambiente. Além disso, esses revestimentos podem otimizar as propriedades mecânicas e a resistência a abrasão. Ono et al [39] prepararam híbridos $\text{SiO}_2\text{-PMMA}$ e depositaram em aço inoxidável, ligas de zinco-ferro e ligas de alumínio por *dip-coating* seguido de tratamento térmico. Os revestimentos apresentaram homogeneidade e ausência de trincas, melhorando a resistência à corrosão destes metais e aumentando a dureza da liga de alumínio em 7% em relação à liga sem revestimento.

3.4.3. Adição de inibidores de corrosão aos filmes de silanos

A adição de inibidores de corrosão, ou outros compostos, aos filmes silanos pode modificar as propriedades da camada barreira, aumentando sua espessura e densificação [56], melhorando conseqüentemente, o desempenho anticorrosivo. A literatura reporta a modificação de filmes de silanos com sais de terras raras [40, 41] os quais fornecem boas propriedades anticorrosivas quando utilizados como camadas isoladas em ligas de alumínio e aço galvanizado [42]. Dentre os elementos de terras raras, os mais utilizados são compostos à base de cério. Quando o cério é inserido na matriz de silano, aumenta a espessura e hidrofobicidade do filme, e confere propriedades de cicatrização dos defeitos formados pelo ataque de espécies agressivas.

O efeito da cicatrização é reportado por diversos autores. Quando um silano é dopado com íons cério, ou seja, quando o banho de silano é realizado com a adição de certas quantidades de cério, após o processo de cura, este fica incorporado ao filme [32].

Quando ocorrem falhas no filme, devido à ação do eletrólito, o metal fica exposto à solução agressiva, gerando atividade anódica e catódica. A atividade catódica provoca um aumento do pH local, pela formação de íons hidroxilas. Van Ooij et al [22], concluíram que os íons cério possuem certa mobilidade dentro do filme de silano. Logo, eles se deslocam até o local de atividade catódica e reagem com os íons hidroxilas. Então, ocorre a formação de óxidos/hidróxidos de Ce III e IV, os quais precipitam exatamente sobre as áreas catódicas, selando os defeitos do filme. A literatura reporta que os íons Ce podem estar envolvidos na formação de uma camada hidratada ou hidroxilada rica em Ce [49].

3.4.3.1. Auto-regeneração do Ce

A capacidade de auto-regeneração das camadas de conversão de cromo é um dos principais motivos pelo qual as mesmas são o pré-tratamento padrão utilizado antes da aplicação de revestimentos em metais [43]. Algumas investigações têm mostrado que as camadas de conversão de Ce também possuem propriedades de auto-regeneração de regiões defeituosas [44, 45]. Esta capacidade estaria fundamentada na possibilidade da liberação gradativa de íons Ce^{+3}/Ce^{+4} da camada, os quais, como os cromatos, migrariam para os pontos defeituosos. A precipitação ocorreria devido ao aumento do pH nas regiões catódicas, que seriam bloqueadas diminuindo a atividade eletroquímica.

Conforme Decroly et al [45] a ligeira solubilidade do $\text{CeO}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ permite a formação de íons $\text{Ce}(\text{OH})_2^{2+}$, que migrariam para os defeitos, e já em contato com o substrato se reduziriam a Ce^{3+} , precipitando como $\text{Ce}(\text{OH})_3$ e permitindo a selagem da camada. Esta proposição de mecanismo de deposição foi sugerida a partir de observações por MEV e análises por EDS, onde foi verificada que a deposição do Ce era possível devido à heterogeneidade química da superfície da liga de Al e ao estabelecimento de células eletroquímicas locais.

Em um de seus trabalhos Aramaki [46] obteve uma camada protetora a base de Ce, com propriedades de auto-regeneração, sobre a superfície do zinco. O autor realizou ensaios eletroquímicos, em solução de NaCl 0,5M, por muitas horas, sobre a superfície coberta com camada e riscada transversalmente. O autor comprovou que nenhum pite foi observado dentro do risco após 72 horas de imersão, enquanto um pite apareceu dentro dos riscos após 120 horas e dois pites após 240 horas, resultando em uma elevada proteção contra a corrosão do zinco riscado. As análises por XPS e EPMA revelaram que a corrosão nos riscos da amostra foi prevenida pela cobertura de uma camada de Ce_2O_3 hidratado ou hidroxilado, formado pela liberação de Ce^{3+} a partir da camada. O autor conclui que embora a camada não possa suprir o processo anódico do zinco, a corrosão por pites na superfície riscada foi impedida razoavelmente durante muitas horas de imersão na solução.

3.4.4. Obtenção de Filmes Silanos

A formação de um filme silano envolve alguns passos importantes. Primeiro, as moléculas de silano sofrem uma reação de hidrólise (conforme mostrado na Figura 5), em soluções a base de água e álcool, onde vai haver a formação de grupos silanóis (SiOH) [47].

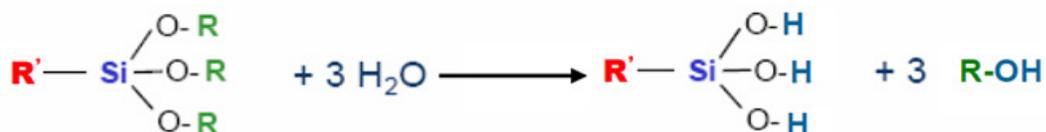
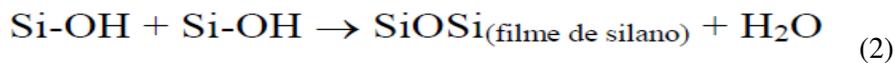
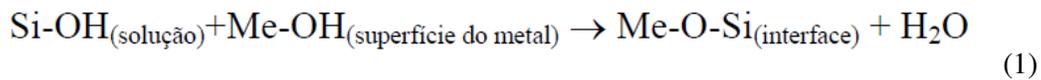


Figura 5. Reação de hidrólise na formação do filme silano [adaptado de 30].

Quando uma quantidade suficiente de grupos silanóis é gerada e o substrato metálico é imerso nesta solução de silano, ocorre uma interação entre a superfície do substrato (a qual deve ser rica em grupos hidróxidos) e os silanóis. Estabelecem-se, então, ligações de hidrogênio entre os hidróxidos metálicos (MeOH) e grupos OH dos silanóis. Os silanóis restantes, que não se aproximam do substrato metálico, estabelecem ligações de hidrogênio entre si. O substrato metálico é retirado da solução e submetido a um processo de cura. Durante este processo, ocorrem reações de condensação, com liberação de moléculas de água, e as ligações de hidrogênio são convertidas em ligações siloxano (Si-O-Si) e metalosiloxano (Si-O-Me) de acordo com as reações [19].



A reação (1) ocorre na interface silano/metal, levando a formação da ligação covalente metalo-siloxano, conforme mostrado na Figura 6. Acredita-se que a boa adesão existente na interface seja resultado da presença dessas ligações. A reação (2) forma um filme reticulado, ou uma cadeia de siloxano.

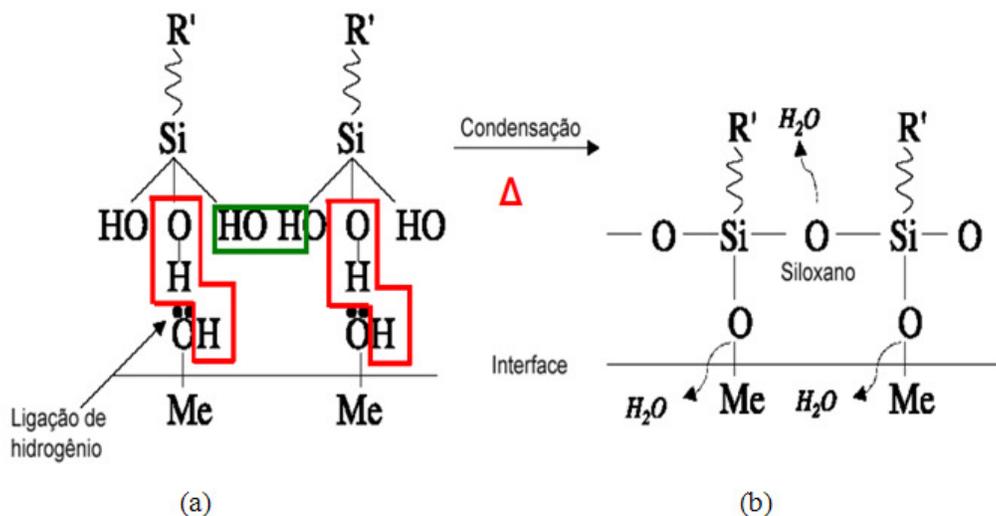


Figura 6. Esquema da deposição de silano na superfície do metal. (a) Interação por ligações de hidrogênio e (b) formação das ligações siloxano e metalo-siloxano [adaptado de 30].

A reação de hidrólise pode ocorrer até que todos os grupos Si-OH tenham sido hidrolisados [25]. Da mesma forma, a reação de condensação também pode ocorrer até que todos os grupos Si-OH tenham sido convertidos em um retículo de ligações Si-O-Si. Porém a cinética dessas reações é dependente da composição do sistema. Entretanto, se a hidrólise não é completa, filmes de boa qualidade ainda podem ser formados, pois os grupos não hidrolisados (Si-O-C-) que restaram podem-se hidrolisar lentamente quando o metal tratado é exposto à atmosfera ou quando está em contato com alguma solução. Além disso, esses grupos não hidrolisados também podem reagir com algum grupo presente na camada polimérica aplicada posteriormente, porém a presença desses grupos reduz a velocidade de reticulação do filme e diminui a sua energia superficial [48].

Nos testes de corrosão os bis-silanos oferecem uma proteção contra a corrosão aos metais e suas ligas (Al, Fe, Cu, Zn e Mg) bem melhor que os mono-silanos, principalmente quando não há aplicação de uma camada de pintura [21,25]. O efeito mais protetivo dos bis-silanos deve-se à sua maior adesão interfacial e também à formação de filmes mais densos (retículo de Si-O-Si mais denso), como mostra a Figura 7(a). Os bis-silanos também oferecem maior proteção quando usados em conjunto com um mono-silano funcional. Neste caso, os bis-silanos, principalmente os não-funcionais, devem ser usados como primeira camada, já que apresentam maior adesão interfacial e, os mono-silanos funcionais são utilizados para aderir os revestimentos orgânicos aplicados posteriormente [49]. Baseado neste fato, os bis-silanos apresentam maior adesão aos substratos metálicos que os mono-silanos, além de apresentarem maior resistência a difusão da água, devido à maior densidade de ligações siloxano, as quais possuem caráter hidrofóbico. Assim, o desempenho anticorrosivo de filmes formados por bis-silanos é superior ao de filmes formados por mono-silanos. A Figura 7(b) mostra uma possível região interfacial formada por mono-silano. Neste caso, a estrutura da película é muito mais porosa, devido à falta de grupos Si-OH suficientes para serem reticulados [50].

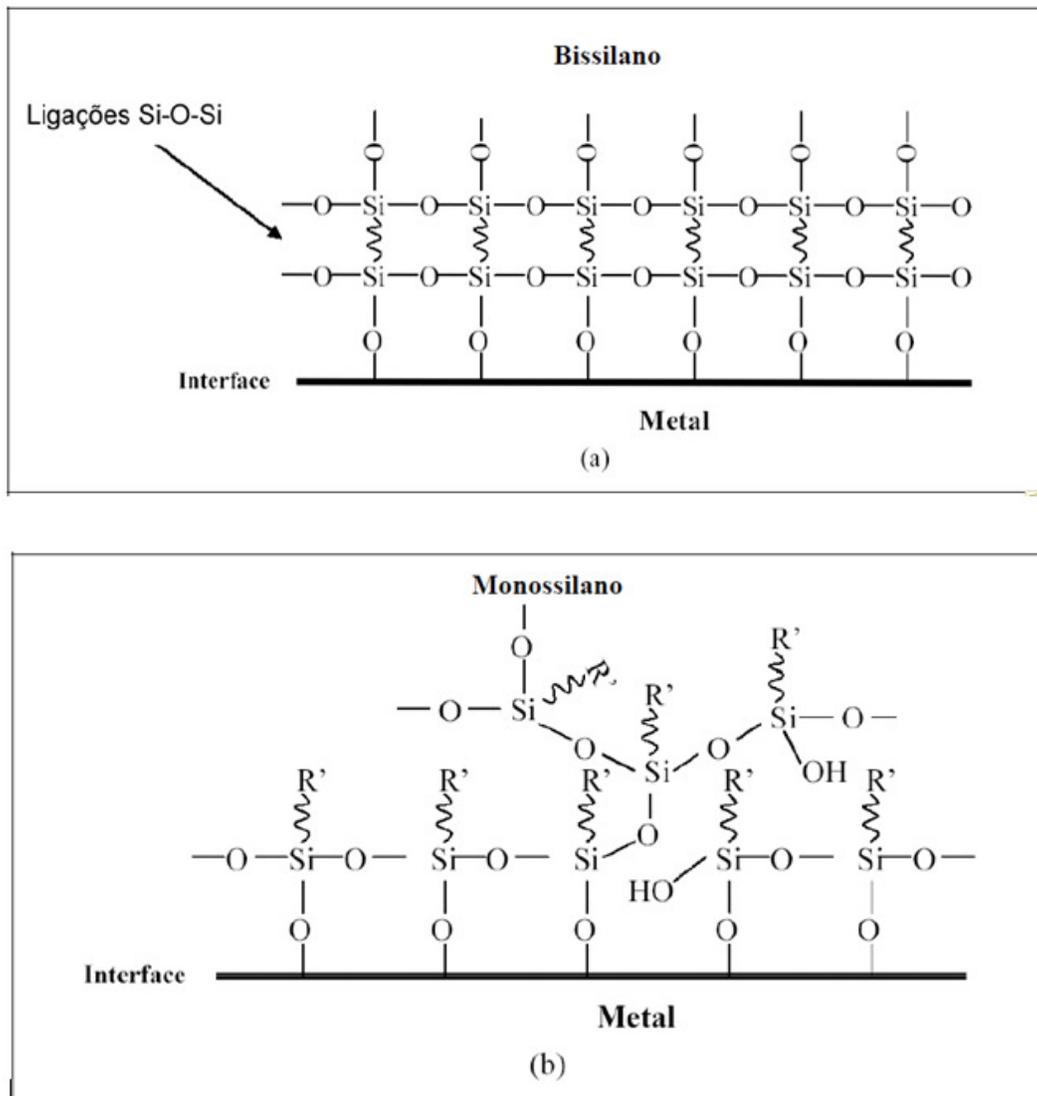


Figura 7. Esquema de um filme formado por (a) bis-silano e (b) mono-silano [adaptado de 50].

3.4.5. Parâmetros que influenciam o desempenho dos filmes de silano

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

1. Estrutura específica dos silano, ou seja, silanos com diferentes funcionalidades propiciam diferentes graus de proteção ao substrato [51].
2. Condições de processamento – pH da solução de silano, concentração de silano na solução e tempo de hidrólise [48].

3. Tempo e temperatura de cura [52].
4. Condições de preparações do substrato [51, 53].

Todos estes aspectos serão abordados com brevidade nos itens que se seguem.

3.4.5.1. Pré-tratamento superficial do metal

A preparação da superfície de um metal é um fator importante a ser considerado no processo de interação dos silanos com o substrato metálico [49]. O objetivo do tratamento superficial é remover algumas contaminações presentes, como os óxidos, óleos ou graxas. Sendo assim, o preparo da superfície metálica pode ser feito por meio de uma limpeza com solventes, tratamentos químicos ou mecânicos. Vários estudos mostram a importância do tratamento alcalino, pois proporciona o aumento da concentração de hidroxilas (Me-OH) na superfície metálica, o que a torna mais ativa [54]. Logo, a limpeza alcalina parece ser o melhor tratamento da superfície metálica. Esse tratamento deve ser feito após a etapa de lixamento e desengraxe com solventes (álcool, cetonas e outros) e antes da aplicação com silano. Conforme descrito por Van Ooij et al [48] as limpezas ácidas ou neutras não favorecem o aumento das hidroxilas quando comparadas à limpeza alcalina.

Estudo realizado com pré-tratamentos ácidos mostrou que estes são capazes de remover as impurezas da superfície metálica, diminuindo a taxa de corrosão destes [55]. Deflorian et al [56] concluíram que pré-tratamentos ácidos não apresentam bons resultados para o substrato de cobre, pois apesar de remover as impurezas, removem também a camada de hidróxido superficial, diminuindo a adesão do silano.

3.4.5.2. Composição da solução de hidrólise

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

a hidrólise das moléculas e formar os grupos silanóis necessários à adsorção sobre a superfície, por outro, é preciso que as moléculas de silano sejam solúveis na solução escolhida.

Para atender essas duas exigências contraditórias, embora alguns trabalhos já reportem o uso de soluções de hidrólise de silanos contendo apenas água [51, 57], na maioria das pesquisas este processo é realizado em uma solução de álcool com água. Para aumentar o tempo de vida útil destas soluções, e também melhorar a solubilidade dos silanos um elevado teor de álcool é empregado, variando entre 90-95% [52, 53, 57], sendo os dois principais componentes o etanol e o metanol.

A aplicação de camadas de silanos tem sido feita sobre diversos substratos nos quais têm sido empregadas soluções de hidrólise compostas 50% de água deionizada e 50% de etanol (v/v) [58, 59, 60]. Esta composição diminui os riscos de inflamabilidade, a emissão de VOCs (compostos orgânicos voláteis) para a atmosfera e também o tempo para que os grupos alcóxis hidrolisáveis se transformem em grupos silanóis (30 minutos), quando comparados aos tempos utilizados em algumas publicações [4, 52, 53, 61]. Porém apresenta como desvantagem a diminuição do tempo de vida útil da solução de hidrólise, uma vez que os grupos silanóis podem condensar entre si e no interior da solução.

3.4.5.3. Concentração de silanos

A concentração de silano na solução de hidrólise é um outro parâmetro muito importante para as propriedades do filme formado. De acordo com a literatura, uma concentração de silano mais elevada fornece uma melhor cobertura, um filme mais espesso e, conseqüentemente, melhor proteção anticorrosiva, como pode ser visto na Figura 8. Em se tratando deste caso particular o aumento do custo deve ser o fator decisivo para determinar as condições de processo, além, é claro, da própria solubilidade do silano [48].

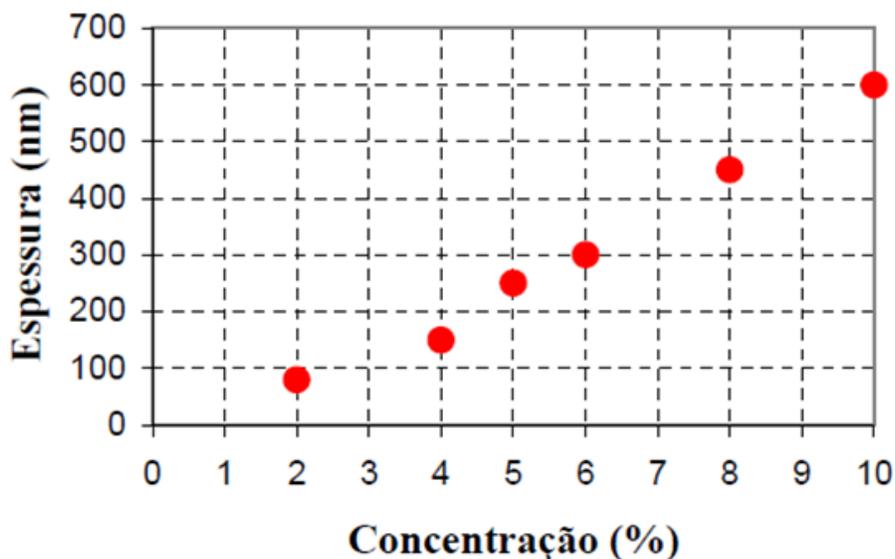


Figura 8. Variação da espessura do filme protetivo em função da concentração da solução de BTSE [adaptado de 58].

A concentração da solução de silanos também influencia na uniformidade do filme. Estudos realizados por Franquet et al [52] mostraram que a espessura do filme de BTSE em Al não é uniforme, e que a falta de homogeneidade é influenciada pela concentração da solução de silano utilizada e não pelo processo de cura. O uso de soluções de silano com concentrações baixas, além de resultarem na formação de filmes heterogêneos, também afeta a reprodutibilidade dos resultados de caracterização da camada. Sendo assim Franquet et al [52] mostram que diagramas de impedância das camadas de BTSE em Al obtidas nas faixas de concentração entre 2 e 4% não são reprodutíveis.

3.4.5.4. pH da solução de hidrólise e o tempo de imersão no sol

Outra variável importante para a formação da camada de silanos é o pH da solução, que é considerado o parâmetro responsável pela estabilidade do silano em solução aquosa, e, em última instância, pela vida útil da solução de hidrólise. Este parâmetro controla o comportamento de um determinado silano durante as reações de hidrólise e condensação, já que ambas as reações são catalisadas por ácidos ou bases [48, 49, 62]. As reações de hidrólise e condensação em fase aquosa das moléculas de silanol ocorrem simultaneamente na solução de hidrólise. Porém a velocidade de hidrólise de grande parte dos silanos, em soluções aquosas levemente ácidas, é bem

mais rápida que a velocidade de condensação. Dessa forma, o pH da mistura deve ser ajustado para um determinado valor em que se tem a máxima velocidade de hidrólise das moléculas de silano e a mínima velocidade de condensação das moléculas de silano já hidrolisadas (silanol) em solução [62].

Conforme Child et al [62] muitos silanos hidrolisam rapidamente e também condensam lentamente sob pH 4. Já em pH mais elevado, ambas as reações são rápidas. De acordo com a Figura 9, pode-se observar que as reações de hidrólise e condensação possuem diferentes dependências com o pH. Quando as reações são catalisadas por base, uma alta taxa de condensação é favorecida, com rápida gelificação. Ao contrário, quando as reações são catalisadas por ácido, uma alta taxa de hidrólise é favorecida, com lenta gelificação.

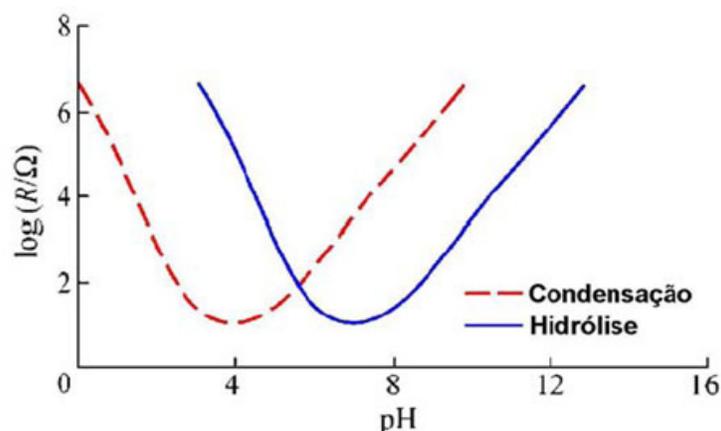


Figura 9. Taxas de hidrólise e condensação de um típico silano [adaptado de 63].

Tipicamente, uma solução de silanos é preparada adicionando o silano desejado a uma mistura de água deionizada e solvente com o pH previamente ajustado. Para um pH básico, utilizou-se hidróxido de amônio [64], para um pH ácido utilizou-se ácido acético [65] pois ele evapora rapidamente do filme de silano formado e algum outro ácido causaria corrosão. Segundo Child et al [65] os grupos funcionais básicos, como grupos amino, poderiam reter o ácido acético como um sal. Portanto, a hidrólise ácida não é recomendada para ureido ($\text{NH}_2\text{-CO-NH}$) e amino silanos. A Tabela 3 mostra os valores de pH recomendados para diferentes tipos de silanos.

Tabela 3. Valores de pH recomendados de acordo com o silano utilizado [adaptado de 65].

Grupo de silanos	pH recomendado
Silanos em geral	4 – 6
Ureido silanos	8
Amino silanos	8 – 10

O tempo de hidrólise para cada silano pode variar de 15 minutos até 1 hora para silanos à base de água e de 18 horas até 48 horas para silanos à base de álcool [50]. Caso o tempo necessário para a hidrólise não tenha sido atingido, ou seja, não tenha sido um número suficiente de grupos SiOH para reagir com as hidroxilas presentes no substrato, um filme oleoso se formará sobre a superfície. Desse modo, não fornece boa proteção ao substrato devido à falta de uma estrutura reticulada com boa aderência ao substrato [54]. Conforme Child et al [65] normalmente a hidrólise é suficiente, embora não completa, quando a solução se torna clara. Qualquer turbidez que venha a se formar indica a presença de produtos de condensação e a solução deve ser descartada.

Verificou-se que o aumento do tempo de imersão da amostra na solução de silano hidrolisado não provoca um aumento na espessura do filme. Ooij et al [48] verificaram que nenhuma modificação na espessura do filme foi observada para tempos de imersão entre 5 segundos e 30 minutos. A Figura 10 mostra os resultados obtidos por Child [65] para as espessuras de dois diferentes silanos de acordo com o tempo de imersão. Segundo os autores, isso ocorre porque a formação das primeiras monocamadas do filme (incluindo o estabelecimento das ligações de hidrogênio com a superfície metálica) ocorre durante os primeiros instantes de contato do metal com a solução. Desta forma, o número máximo de ligações com o substrato é rapidamente atingido e a espessura da camada não pode ser aumentada, mesmo se o substrato permanecer imerso por longos períodos. Desta maneira, como observado por Franquet et al [52] o fator mais importante para a formação de uma camada espessa de silano é a reologia da solução.

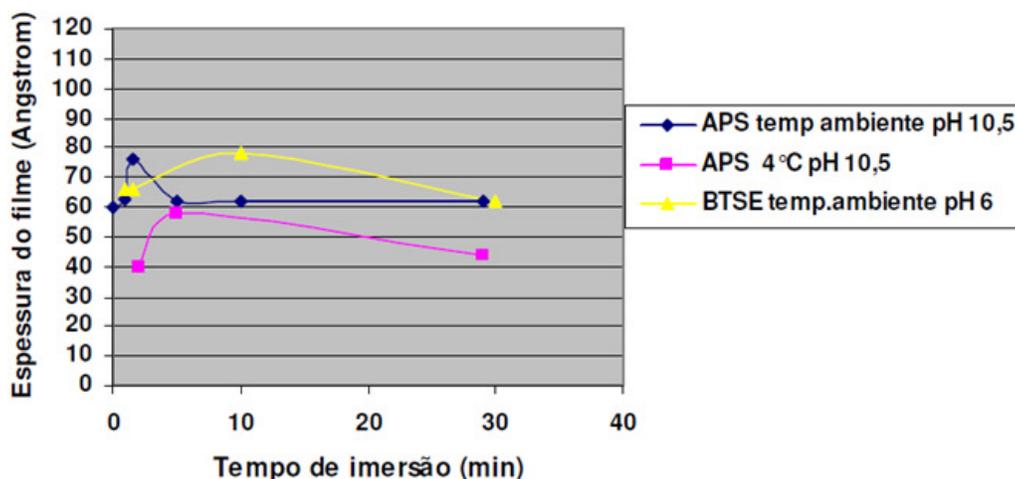


Figura 10. Efeito do tempo de imersão da amostra na espessura do filme em diferentes silanos [adaptado de 65].

3.4.5.5. Tempo e temperatura de cura

Diversos estudos mostram que o excesso de calor no processo de cura do silano causa um aumento das reações de “cross-linking”, reduzindo sua reatividade. Esta perda de reatividade é causada pela conversão de grupos silanóis a siloxanos. Como resultado o filme se torna denso e a reação com polímeros se torna mais difícil [62].

A cura de silanos é investigada tipicamente em temperaturas na faixa de 0°C – 250°C e tempos de cura que variam de 0 – 180 minutos [66, 67, 68]. Segundo os autores o processo de cura contribui para a boa formação e desempenho da camada de silano, além de diminuir a espessura do filme. Os autores destacam que a cura de camada de silano melhora as propriedades barreira devido à densa reticulação, dando origem à formação de uma camada menos porosa, acarretando em uma melhoria da proteção contra a corrosão. Nas condições utilizadas pelos autores as propriedades barreira são melhoradas após 30 minutos de cura a 200°C. A Figura 11 e a Figura 12 mostram a influência do tempo de cura na espessura de camadas do silano BTSE obtidas pelas técnicas de espectroscopia elipsométrica (SE) e espectroscopia elipsométrica infravermelha (IRSE).

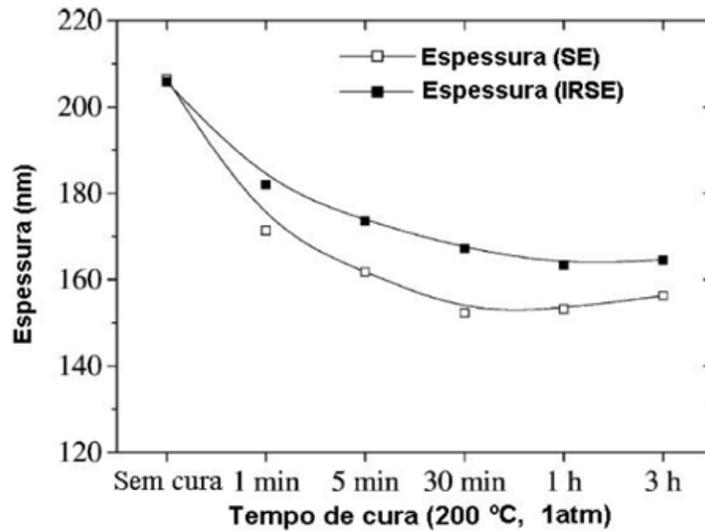


Figura 11. Espessura do filme obtido com solução 5% (volume de BTSE) em vários tempos de cura [adaptado de 68, 65].

Como pode ser visto, o filme de silano diminui sua espessura, tornando-se mais denso conforme o aumento do tempo de cura. Também pode se observar que os valores de espessura obtidos em ambas as técnicas é da mesma ordem de grandeza [68].

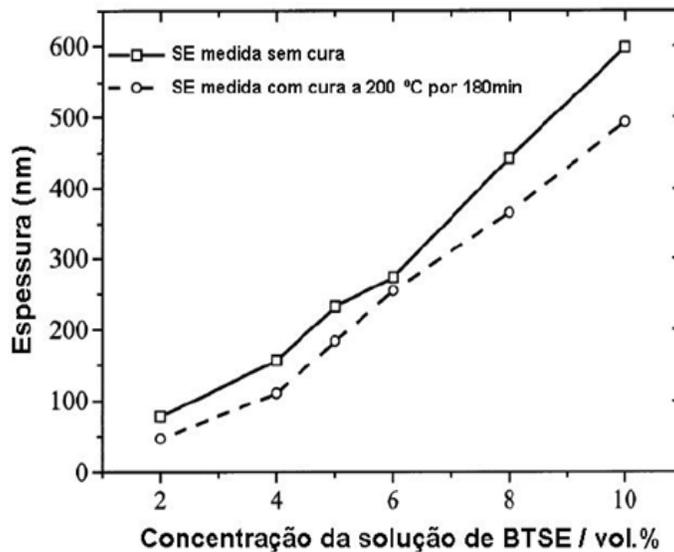


Figura 12. Variação da espessura do filme de BTSE com diferentes concentrações de solução para filmes com e sem cura [adaptado de 68, 65].

3.4.6. Processo Sol-gel

Há essencialmente duas diferentes metodologias de materiais via processo sol-gel. A primeira é o método coloidal que envolve a dispersão de pequenas partículas (5nm – 0,2µm) em um líquido para formar um sol que leva a formação de um gel. O segundo método para obtenção de filmes finos envolve a polimerização de compostos orgânicos, tais como alcoóxidos para produzir géis com uma rede contínua. Os filmes finos sol-gel podem ser preparados a partir de soluções contendo compostos metálicos tais como alcoóxidos metálicos, acetilacetatos metálicos, sais, etc., como fonte de cátions, a água como componente para promover a reação de hidrólise e alcoóis como solventes [69].

3.4.6.1. Filmes finos obtidos pelo processo Sol-gel

O processo sol-gel é um método bastante explorado para a preparação de filmes finos, uma vez que possibilita seu processamento a baixas temperaturas e baixo custo de instalação. Após depositar o filme sobre o substrato, através de técnicas apropriadas, este fica exposto ao ar, dando início às reações de hidrólise e condensação. Após a secagem por alguns minutos, forma-se uma rede (gel) sobre o substrato. A rede formada é híbrida (orgânica e inorgânica) [70]. A Figura 13 apresenta os estágios envolvidos na formação de materiais híbridos orgânicos e inorgânicos obtidos no processo de sol-gel.

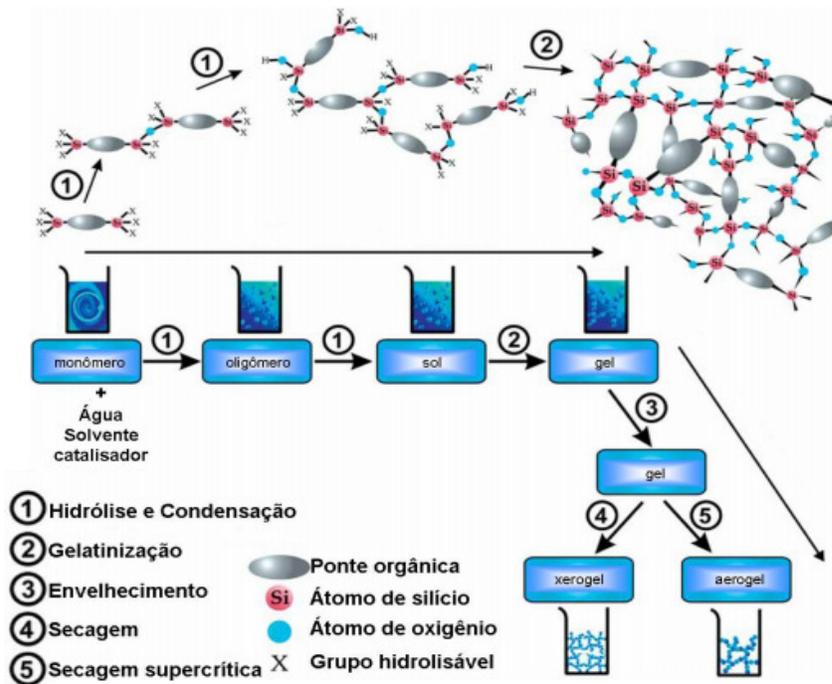


Figura 13. Estágios envolvidos na formação de materiais híbridos no processo sol-gel [adaptado de 71].

Através da sinterização (densificação) a uma temperatura apropriada, os grupos orgânicos e moléculas de água são eliminados, havendo a formação do óxido. O filme então passa por tratamento térmico final para que se tenha um controle da estrutura desejada [70]. A formação de filmes com boa aderência ao substrato é dada por ligações do tipo $M'-O-M$ (onde M' é o metal presente e M é o metal presente no gel), conforme mostrado na Figura 14.

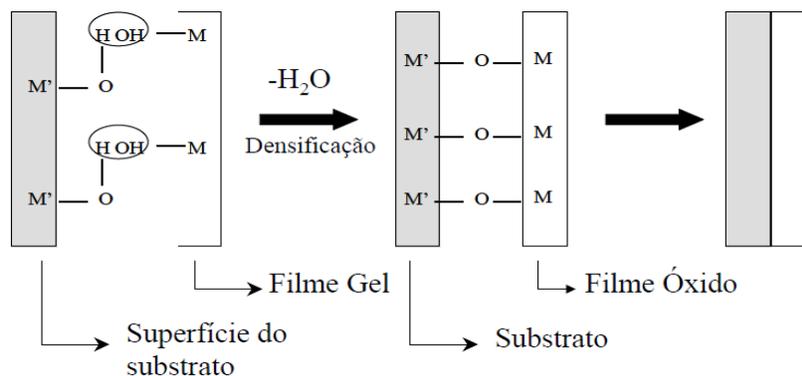


Figura 14. Formação das ligações químicas entre o substrato e o filme [adaptado de 65, 70].

Para a obtenção das camadas dos filmes no processo sol-gel em substratos específicos, várias técnicas são utilizadas, como por exemplo: *dip-coating*, *spin coating* e *spray coating*. Sendo a primeira técnica a mais utilizada.

3.4.6.2. Técnica de *dip-coating*

Uma das técnicas mais difundidas e utilizadas para o crescimento de filmes finos a partir de precursores em fase líquida é a técnica de *dip-coating*, cujo princípio de funcionamento consiste em mergulhar perpendicularmente o substrato dentro da solução contendo o precursor e depois em retirá-lo da mesma. Essa técnica consiste em cinco etapas: imersão, retirada, deposição, drenagem e evaporação. O substrato é preso na garra do aparelho então, se faz a imersão e retirada do substrato da solução sob velocidade e temperatura controladas [70].

A evaporação do solvente ocorre simultaneamente à deposição e à drenagem. Estas etapas podem ser melhor visualizadas na Figura 15.

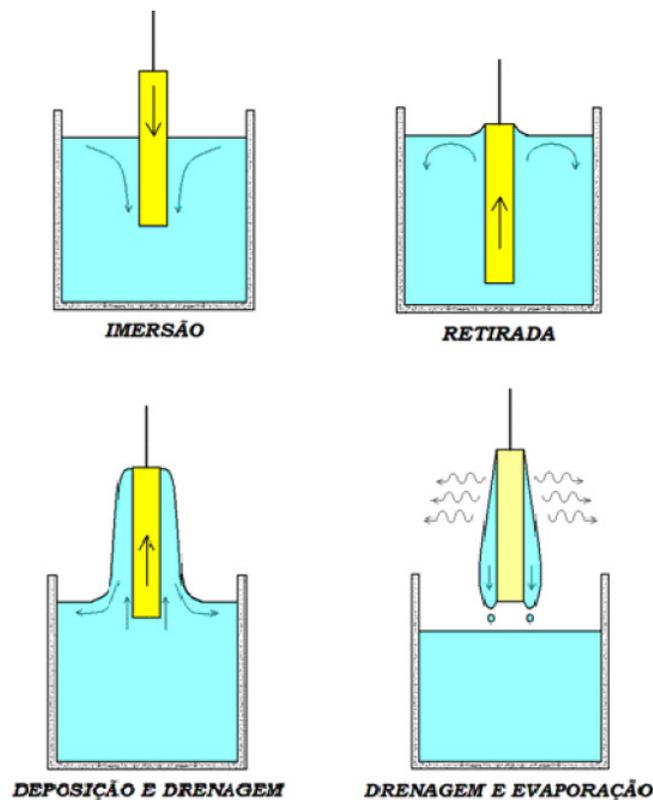


Figura 15. Esquema ilustrativo das etapas da técnica de *dip-coating* [adaptado de 65, 70].

Este processo permite a deposição de mais de uma camada de deposição, este processo pode ser repetido para aumentar a espessura do filme. Adicionalmente esta técnica permite a deposição de camadas de filmes nos dois lados do substrato, além de envolver simplicidade e baixo custo de instalação.

3.4.7. Aço galvanizado revestido com filmes silanos

Kong et al [72] estudaram o desempenho como proteção contra a corrosão sobre o aço galvanizado com filmes compósitos de silano/molibdato. Os autores estudaram duas formas para o depósito do molibdato, um na forma de aditivo dentro da solução de silano (única etapa) e outro mergulhado em uma solução de molibdato e após mergulhado na solução de silano (duas etapas). Os autores verificaram através das técnicas de impedância eletroquímica, XPS e espectroscopia no infravermelho que o compósito de silano/molibdato depositado em uma única etapa obteve o mesmo desempenho que o depósito de molibdato feito em duas etapas e comparando o filme compósito de silano/molibdato com um filme de silano verificaram que a corrente de corrosão do compósito foi reduzida e as impedâncias do filme aumentada, assim, os autores concluíram que a resistência à corrosão dos filmes compósitos foi notavelmente melhorada para um nível que é comparável ou até melhor que os filmes de passivação a base de cromatos convencionais.

Fedel et al [73] estudaram filmes silanos como pré-tratamentos para posterior aplicação do sistema de pintura cataforético sobre o aço galvanizado e aplicando técnicas eletroquímicas de polarização potenciodinâmica e EIS analisaram o desempenho do pré-tratamento de proteção e adesão em solução de cloreto de sódio 0,1M. Os autores concluíram que o pré-tratamento silano pelo método sol-gel com espessura de 120 nm e curado numa temperatura de 180°C assegura uma compatibilidade muito boa com sistema subsequente cataforético. Além disso, os autores relatam que esse pré-tratamento possui uma elevada resistência à corrosão mesmo após 50 dias de imersão em cloreto de sódio.

Montemor et al [74] estudaram a proteção contra a corrosão conferida por 3 tipos de mono-silanos funcionais: $C_8H_{18}SiO_5$; $CH_2=CHC_6H_4CH_2NHCH_2CH_2NHCH_2CH_2CH_2SiOCH_3HCl$ e $C_8H_{22}N_2SiO_3$ sobre um aço galvanizado em solução de NaCl 0,15%. Os autores verificaram que a distribuição de silano e a quantidade de Si sobre a superfície dependem do tipo de silano utilizado.

Empregando técnicas como EIS e XPS, variando o tempo de imersão desde 2 até 30 dias, os autores mostram que o silano que apresentou a cobertura mais eficiente foi o bis-amino-silano, e por isso apresentou a melhor resistência à corrosão. Mas, nos testes de impedância, após duas semanas de imersão, todas as amostras apresentaram constante de tempo em baixas frequências, indicando a degradação do revestimento.

Ooij et al [48] estudaram, por técnicas eletroquímicas (EIS e curvas de polarização) e microscopia eletrônica de varredura (MEV), o comportamento de diversos silanos (BTSE e γ – APS) chamados de agentes acopladores, aplicado sobre o aço galvanizado. A conclusão principal dos autores foi que o desempenho dos silanos usados como *primers* no aço galvanizado depende fortemente da composição da superfície do substrato metálico. Adicionalmente, os resultados baseados na caracterização, concluíram que a camada de bis-silano BTSE poderia fornecer excelente estabilidade e proteção contra a corrosão ao substrato. Já a presença do grupo amino na camada de silano γ – APS reage com o substrato e aumenta o ataque corrosivo.

Trabelsi et al [75] investigaram, usando EIS, e curvas de polarização em NaCl 0,005 M, e técnicas analíticas (XPS e MEV), o início da corrosão do aço galvanizado protegido com uma camada de silano gama-aminopropiltrióxido (APS). Os resultados das curvas de polarização mostram que a presença do silano reduz à corrente anódica de mais de uma ordem de grandeza. Por outro lado, o efeito não é marcante para o ramo catódico (atribuído à evolução de H que danifica o revestimento). Já a impedância do sistema revestido com silano é bem superior à exibida pela amostra não protegida, e, após um aumento durante as primeiras horas de ensaio, apresentaram sinais após 3 dias. As imagens por MEV, antes da imersão, mostram a presença de rachaduras para a amostra protegida, indicando a presença de áreas mais fracas no filme de silano. Após 24 horas de imersão na solução agressiva, a superfície sem camada do HDG foi completamente coberta por produtos de corrosão, e pites muito grandes podem ser observados. Entretanto, para a superfície com silano, ainda é possível observar a camada, embora o número e as dimensões das rachaduras aumentem algumas áreas da camada se apresentem delaminadas. Os autores, a partir dos resultados de XPS, conseguiram avaliar a composição química das primeiras camadas de silano, e investigaram mudanças químicas da camada durante a imersão. A continuidade das reações do Si com o O (detectada nas análises por XPS) pode explicar o aumento da impedância verificado durante as primeiras horas de ensaio. Porém, paralelamente, o

filme de silano parece estar se dissolvendo, uma vez que o Zn passa a ser detectado nas análises por XPS. Os autores justificam o uso de uma baixa concentração do eletrólito por quererem retardar os processos corrosivos (o objetivo é avaliar o silano como proteção temporária).

Zhu et al [54] testou a eficiência de um bis-amino silano, hidrofílico, para a proteção contra a corrosão do aço galvanizado (HDG). Os resultados dos ensaios anticorrosivos (EIS e curvas de polarização potenciodinâmicas) em solução de NaCl 0,6M, mostram um pobre desempenho protetor contra a corrosão, o que foi atribuído ao fato de que a camada de bis-amino silano se encontrava carregada positivamente devido à protonação de grupos aminos secundários, que atraem fortemente ânions, tais como íons Cl^- , assim como a água, eventualmente levando à corrosão do metal. Os resultados destes trabalhos mostram que o uso de silanos hidrofílicos para a proteção contra a corrosão de metais deve ser seguido de métodos de proteção adicional ou devem ser empregadas em condições mais específicas de hidrólise.

Montemor et al [76] estudaram as mudanças químicas que ocorrem no filme de BTSE depositado em aço galvanizado durante a imersão em solução diluída de NaCl (0,005 M). Os resultados obtidos por infravermelho e XPS mostram claramente um número significativo de grupos Si-OH depois da formação do filme e antes da imersão em NaCl, indicando uma reticulação incompleta. O infravermelho também revelou a presença de bandas características dos grupos Si-O-C, indicando que algumas moléculas de silano não foram totalmente hidrolisadas. Após a imersão no NaCl estes grupos éster restantes começam a reagir e o processo de hidrólise continua dentro da camada. Simultaneamente, os grupos Si-OH também reagem entre si levando à formação de ligações poliméricas de siloxano Si-O-Si, como evidenciado nos espectros de XPS. Os resultados de EIS, em solução de NaCl 0,005M, apresentados neste trabalho mostram que a resistência da camada intermediária rica em Si aumenta durante as primeiras horas de imersão, conduzindo ao aumento da impedância total do sistema e melhorando a proteção contra a corrosão. Os autores sugerem que os pré-tratamentos usando BTSE podem ser uma boa escolha para a proteção contra a corrosão temporária do aço galvanizado.

Yuan et al [64], usando diferentes técnicas de caracterização, estudaram a deposição de silanos organofuncionais (γ - APS e γ - UPS) sobre substratos puros de

zinco a partir de soluções aquosas. Os resultados apresentados mostraram que a espessura da camada de silano obtida depende primeiramente da concentração da solução e é quase independente do tempo de imersão na solução e que a estabilidade de ambas as camadas de silano melhoram após o envelhecimento ao ar.

4. PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL

4.1. Material utilizado

Para realização deste trabalho foi utilizada uma chapa de aço galvanizado, cuja composição química, de acordo com a especificação do fornecedor, está descrita na Tabela 4.

Tabela 4. Composição da camada do aço galvanizado utilizado.

Composição Química					
Elemento	C	Mn	S	P	Zn
(% wt máximo)	0,15	0,6	0,04	0,04	Restante

Os corpos de prova foram cortados na forma de quadrado com dimensões de 20 mm x 20 mm empregados nas análises de MEV, ângulo de contato e polarização potenciodinâmica. As amostras cortadas em retângulos com dimensões aproximadas de 20 mm x 40 mm para os ensaios de impedância eletroquímica.

4.2. Preparação da superfície

Os substratos de aço galvanizado foram lavados com etanol e secados com ar quente. Posteriormente, foram desengordurados com detergente neutro (pH=7), à 70°C por imersão durante 10 minutos. Em seguida foram lavados com água deionizada e secados e novamente foram lavados com etanol e secados com ar quente.

Os substratos de aço galvanizado que sofreram decapagem química foram decapados em uma solução de HCl de 50% de concentração durante 30 segundos, após foram lavados com água deionizada e secos e novamente foram lavados com etanol e secos com ar quente.

A metodologia da preparação da superfície do substrato está representada de acordo com o fluxograma da Figura 16.

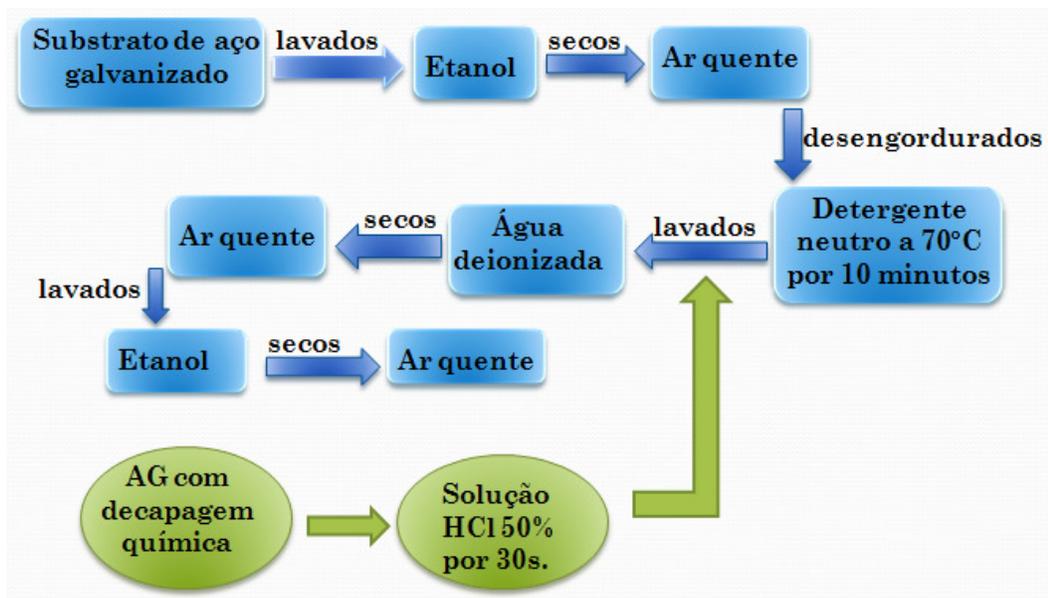


Figura 16. Fluxograma da preparação da superfície.

4.3. Elaboração dos filmes híbridos

As reações de hidrólise dos filmes híbridos através dos precursores silanos (TEOS) Tetraetoxisilano ($C_8H_{20}SiO_4$) e (TMSM) 3-(trimetoxisililpropil)metacrilato ($C_{10}H_{20}SiO_5$) foram conduzidas em soluções TEOS/ TMSM /álcool/água na proporção de concentração molar (mol/L) de 1:0,125:10,327:7,875 respectivamente, com adição de nitrato de cério na concentração de 0,01M. Em uma das amostras foi adicionado 1% do fotoiniciador α,α -dimetoxi- α -hidroxiacetofenona, que possui absorção de UV de 245-331 nm para o processo de cura UV. Após 24 horas de hidrólise da solução resultou no valor de pH final de 4,75. Para a solução de silano com pH 3,0 foi ajustado com ácido acético glacial.

4.3.1. Aplicação e cura dos filmes híbridos

A aplicação das soluções contendo os silanos hidrolisados foi realizada pelo processo de *dip-coating*, com velocidade de retirada de $20\text{cm}\cdot\text{min}^{-1}$. Para o estudo da influência do tempo de permanência na solução de silano foram utilizados 2, 10 e 15 minutos. Após o processo de *dip-coating*, os substratos pré-tratados com os filmes silanos foram curados empregando-se o mecanismo de cura térmica à temperatura de $60^\circ\text{C} \pm 2$ por 20 minutos em estufa. Para o estudo da influência do processo e mecanismo de cura analisou-se três diferentes processos de cura: o processo de cura ao

Na primeira etapa da síntese os precursores TEOS, que é o responsável por modular o teor de silício na fase siloxano do híbrido, e TMSM foram misturados a 60 °C por 1 hora e a hidrólise foi efetuada em meio de pH ácido, utilizando HCl como catalisador e etanol. Ocorreram então as reações de hidrólise e policondensação dos alcoóxidos. As combinações entre os compostos que possuem grupos silanóis (Si (OH)_n), provenientes da hidrólise do TMSM e do TEOS formaram as ligações siloxanos por policondensação. A segunda etapa consistiu na homogeneização à temperatura ambiente do MMA e o iniciador térmico peróxido de benzoíla (BPO). Finalmente as duas soluções foram misturadas. Este procedimento levou à obtenção de uma solução homogênea e transparente.

Por serem amorfos, os materiais híbridos podem acomodar espécies metálicas em sua nanoestrutura.

4.4.1. Depósito e cura dos filmes híbridos siloxano-PMMA

A deposição do filme híbrido nos corpos de aço galvanizado foi realizada utilizando *dip-coating*. Esse processo consiste na retirada, a uma velocidade controlada, do substrato imerso no sol híbrido. Durante o movimento de retirada, o sol é arrastado com o substrato, causando um aumento na área de evaporação e na taxa de secagem, o que leva à formação de uma camada de gel. Com o prosseguimento da secagem uma camada sólida é formada. Desse modo, esse processo pode ser dividido em cinco etapas: imersão, retirada do sol com velocidade controlada, deposição, nivelamento e evaporação.

Os substratos revestidos foram levados à estufa por 24h a uma temperatura de 55°C, nesta etapa ocorre o início das reações de polimerização que promovem a formação do PMMA por poliadição radicalar. A ligação covalente com PMMA deve ocorrer através da extremidade vinílica do TMSM por meio da iniciação radicalar promovida pelo BPO, dando origem à formação de cadeias híbridas. Posteriormente, os substratos revestidos foram tratados termicamente (cura) a uma temperatura próxima de 160°C por 3 horas sob uma taxa de aquecimento de 5°C/minuto. Este tratamento aumenta o grau de polimerização, pois favorece a formação de radicais livres a partir das ligações C=C existentes no TMSM e no MMA.

Mantendo uma razão fixa de MMA/ TMSM variou-se em 5 níveis a relação de TEOS/ TMSM conforme Tabela 5.

Esta formulação não será divulgada, pois está em fase de patente.

Tabela 5. Variação em 5 níveis de TEOS/TMSM para as amostras estudadas.

PROPORÇÕES PARA SÍNTESE E REVESTIMENTO					
Amostras	T0	T1	T2	T3	T4
TEOS/TMSM	1	2	3	4	5

4.5. Descrição das amostras

A Tabela 6 mostra a descrição das amostras utilizadas para os filmes híbridos.

Tabela 6. Descrição das amostras utilizadas para os filmes híbridos

Amostra	Descrição
AG	Aço galvanizado sem revestimento.
AG/Sol-gelAR	Aço galvanizado revestido com filme híbrido com cura ao ar.
AG/Sol-gelTR	Aço galvanizado revestido com filme híbrido com cura térmica.
AG/Sol-gelUV	Aço galvanizado revestido com filme híbrido com cura por radiação ultravioleta.
pH3CD	Aço galvanizado com decapagem química revestido com uma solução híbrida de pH=3,0.
pH3SD	Aço galvanizado sem decapagem química revestido com uma solução híbrida de pH=3,0.
pH5CD	Aço galvanizado com decapagem química revestido com uma solução híbrida de pH=5,0.
pH5SD	Aço galvanizado sem decapagem química revestido com uma solução híbrida de pH=5,0.
AG/Sol-gel2i	Aço galvanizado revestido com filme híbrido com tempo de permanência em solução de 2 min.
AG/Sol-gel10i	Aço galvanizado revestido com filme híbrido com tempo de permanência em solução de 10 min.
AG/Sol-gel15i	Aço galvanizado revestido com filme híbrido com tempo de permanência em solução de 15 min.

A Tabela 7 mostra a descrição das amostras utilizadas para os filmes híbridos siloxano-PMMA.

Tabela 7. Descrição das amostras utilizadas para os filmes híbridos siloxano-PMMA.

T0AN01	Aço galvanizado revestido com filme híbrido siloxano-PMMA e nível 1 da razão TEOS/TMSM.
T1AN01	Aço galvanizado revestido com filme híbrido siloxano-PMMA e nível 2 da razão TEOS/ TMSM.
T2AN01	Aço galvanizado revestido com filme híbrido siloxano-PMMA e nível 3 da razão TEOS/ TMSM.
T3AN01	Aço galvanizado revestido com filme híbrido siloxano-PMMA e nível 4 da razão TEOS/ TMSM.
T4AN01	Aço galvanizado revestido com filme híbrido siloxano-PMMA e nível 5 da razão TEOS/ TMSM.

4.6. Caracterização dos revestimentos

O comportamento eletroquímico do aço galvanizado na presença e ausência do filme híbrido em meio de NaCl 0,85 M apenas para a influência da quantidade de reticulante (TMSM) foi avaliado em meio contendo NaCl 0,05 M. As amostras foram estudadas com o uso de espectroscopia de impedância eletroquímica e curvas de polarização potenciostáticas anódicas e catódicas. A espectroscopia no infravermelho reflexão/absorção foi empregada para identificar as estruturas químicas presentes bem como monitorar o processo de reticulação quando os filmes são curados. Foram utilizadas também medidas de ângulo de contato para caracterização da hidrofobicidade da superfície revestida e a Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) para analisar a morfologia e a espessura de camada dos filmes obtidos.

4.6.1. Caracterização morfológica

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

4.6.2. Caracterização eletroquímica

4.6.2.1. Curvas de polarização potencioestática

O ensaio eletroquímico de polarização potencioestática foi realizado com um potencioestato/galvanostato Omnimetra MOD. PG-05 e uma célula convencional de três eletrodos, sendo o eletrodo de referência o de calomelano saturado (ECS) e contra-eletrodo de platina. A medida foi realizada em meio não agitado, naturalmente aerado e à temperatura ambiente, as concentrações do eletrólito NaCl foram de 0,85M e 0,05M. O potencial de circuito aberto foi monitorado durante a primeira hora de imersão no eletrólito antes do ensaio de polarização e antes das análises de impedância eletroquímica. O intervalo de varredura foi de -200 mV abaixo do potencial de circuito aberto e 1000 mV acima desse potencial, com velocidade de varredura de $1 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$.

Os dados obtidos das medidas de polarização potencioestática foram tratados com o software Corr View para a obtenção da taxa de corrosão, potencial de corrosão, corrente de corrosão e resistência de polarização.

4.6.2.2. Espectroscopia de impedância eletroquímica (EIE)

A espectroscopia de impedância eletroquímica tem sido o método mais utilizado para estudos de deterioração e processos corrosivos nos sistemas metal/revestimento. EIE é um método não destrutivo, e fornece vários parâmetros do sistema como a capacitância e a resistência do filme. Além disso, pode obter informações sobre os processos de difusão e transferência de carga que estejam ocorrendo na interface metal/revestimento [78].

Uma das aplicações da impedância eletroquímica é o estudo de eletrodos recobertos com filme de alta resistência, onde a técnica de polarização é praticamente inoperante, ou ainda como complementação dos métodos de polarização possibilitando grandes avanços no estudo de corrosão. Com o uso da técnica de impedância eletroquímica é possível obter parâmetros importantes de interface, como por exemplo: resistência do filme, sua capacitância, ou seja, as características eletroquímicas do filme [11].

Para as investigações das medidas de impedância eletroquímica foi utilizado um potencioestato (Omnimetra Mod. PG-05) acoplado a um analisador de resposta em frequência (Solartron 1255) As medidas foram realizadas no potencial de circuito aberto

aplicando-se um sinal senoidal de 10mV e varredura de 100kHz a 10mHz. As análises foram realizadas no eletrólito de NaCl 0,85 M e apenas para a influência da quantidade de reticulante (TMSM) foi avaliado por NaCl 0,05 M sendo a área exposta de eletrodo de 0,626 cm². Os sistemas foram monitorados durante 72 horas de imersão.

4.6.3. Caracterização físico-química

4.6.3.1. Ângulo de contato

Uma propriedade importante dos metais revestidos com silano é a sua energia de superfície. Esta propriedade é medida através do ângulo de contato θ , sendo esta medida uma ferramenta importante para caracterizar a molhabilidade dos sólidos, ou seja, o grau de hidrofobicidade.

O teste foi realizado pelo método da gota séssil a partir de um aparato desenvolvido pelo Laboratório de Óptica & Laser do Instituto de Física da Universidade Federal do Rio Grande do Sul em que uma gota de um líquido devidamente purificado é depositada sobre a superfície de um sólido por meio de uma micro seringa. A gota é observada por meio de uma lente de baixo aumento, e o ângulo de contato medido através de um goniômetro. Este tipo de medida é chamado de estático. O valor do ângulo de contato de uma gota de líquido depende da energia de superfície da amostra e a tensão superficial do líquido. Se a gota se esparramar por toda superfície do material seu ângulo de contato será de aproximadamente zero, mas se o espalhamento for parcial o ângulo de contato variará de 0 a 180°. O líquido selecionado determina o grau de molhabilidade e de interação com a superfície do substrato. Este líquido deve reunir as seguintes propriedades: baixa volatilidade, baixa viscosidade, ser estável e não atacar ou reagir com a superfície do substrato quando o ângulo de contato formado entre o líquido e o sólido é menor do que 90° [79].

É definido como ângulo de contato, o ângulo formado entre uma superfície sólida e a tangente à gota de líquido sobre a superfície na linha de contato entre o líquido, o sólido e a vizinhança da fase (geralmente vapor ou ar) medidas através do líquido [80]. A Figura 19 mostra a representação esquemática do ângulo de contato de um líquido sobre um substrato sólido.

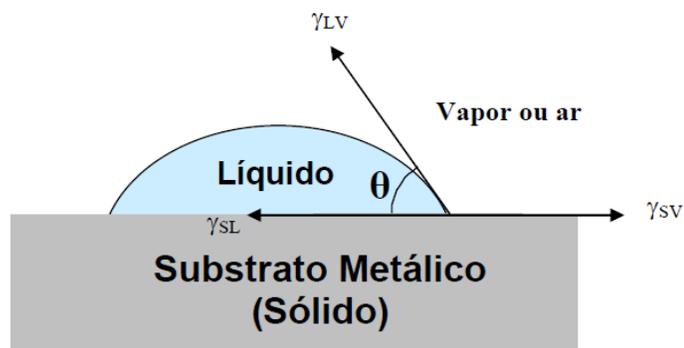


Figura 19. Representação esquemática do ângulo de contato formado por uma gota de um líquido sobre um sólido [adaptado de 80].

4.6.3.2. Espectroscopia no infravermelho (IR)

Segundo Ooij et al [48], a técnica de infravermelho (FTIR) é provavelmente a melhor ferramenta para caracterizar as estruturas químicas e as transformações que ocorrem nos revestimentos orgânicos. Através da técnica da espectroscopia na região do infravermelho é possível identificar as estruturas químicas presentes no filme, como por exemplo, os grupos Si-O-C₂H₅ não hidrolisados, os grupos Si-OH não reticulados bem como monitorar o processo de reticulação (ligações Si-O-Si) quando os filmes de silanos são curados [66, 67]. Os compostos químicos de uma forma geral absorvem radiação nas regiões do ultravioleta, do visível e também na região do infravermelho do espectro eletromagnético.

As medidas de espectroscopia no infravermelho foram realizadas no laboratório de Design e seleção de materiais da UFRGS utilizando um espectrofotômetro Spectrum ASCII 100. As amostras foram inseridas diretamente no compartimento de amostras, e as análises foram feitas com o feixe na região do infravermelho médio (4000 – 650cm⁻¹).

Os espectros foram obtidos a partir de filmes sem o substrato (*free-standing films*). Para esta caracterização, uma certa quantidade de solução constituída pelos precursores silanos 3-(trimetoxisililpropil)metacrilato (TMSM) e Tetraetoxisilano (TEOS) com adição de nitrato de cério na concentração de 0,01 mol.L⁻¹ foi depositada sobre uma placa de Petri, e curada nos três sistemas estudados: 24 horas ao ar, 20 minutos a 60°C e por radiação ultravioleta. Após a obtenção do filme uma pequena quantidade de cada sistema foi retirado para análise.

5. RESULTADOS E DISCUSSÃO

5.1. Influência da temperatura e do processo de cura dos filmes híbridos

De acordo com a literatura, o processo de cura contribui para a boa formação e desempenho da camada de silano, além de diminuir a espessura do filme. Os autores [66, 67, 68] destacam que a cura da camada de silano melhora as propriedades barreira devido à densa reticulação, dando origem à formação de uma camada menos porosa, acarretando em uma melhoria da proteção contra a corrosão. Nessa etapa do trabalho foi estudada a influência da temperatura e do processo de cura dos filmes híbridos.

5.1.1. Caracterização morfológica

A Figura 20, Figura 21 e a Figura 22 são as micrografias obtidas ao MEV para os sistemas estudados AG/Sol-gelAR, AG/Sol-gelTR e AG/Sol-gelUV respectivamente após processo de *dip-coating* e cura dos sistemas.

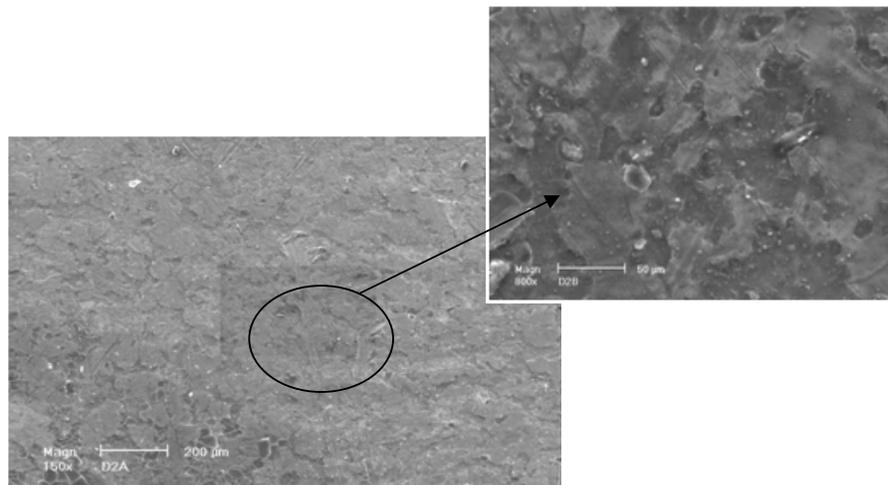


Figura 20. Micrografias obtidas ao MEV para o sistema AG/Sol-GelAR.

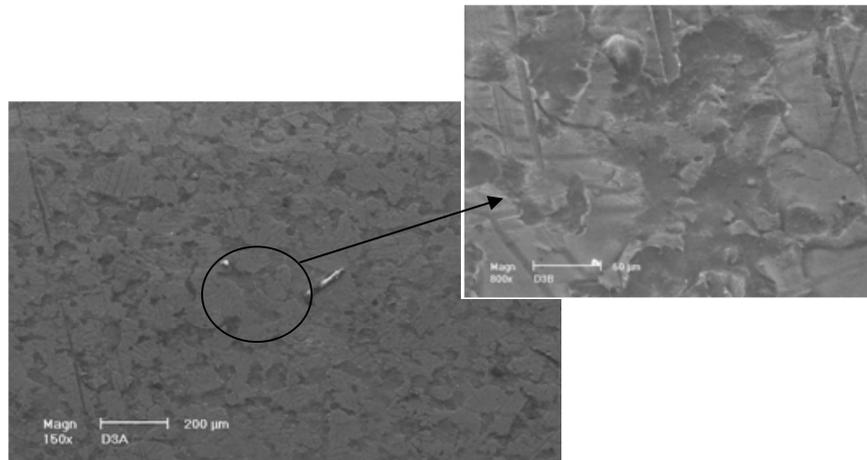


Figura 21. Micrografias obtidas ao MEV para o sistema AG/Sol-GelTR.

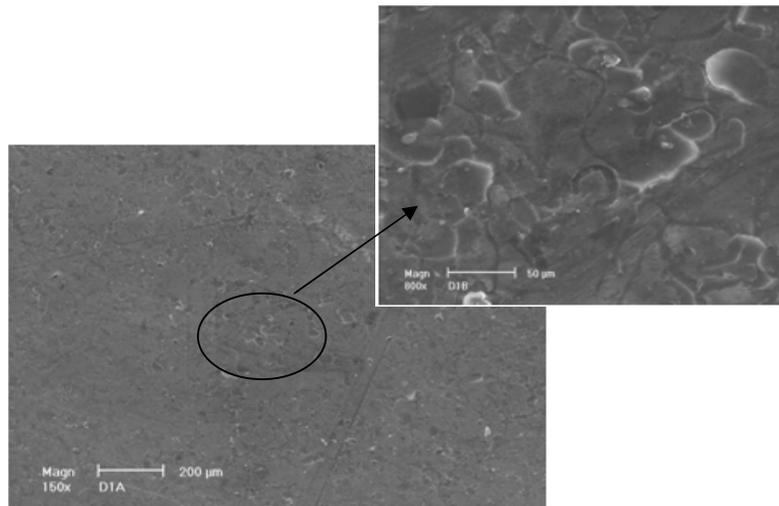


Figura 22. Micrografias obtidas ao MEV para o sistema AG/Sol-GelUV.

Observa-se, nas micrografias das Figura 20, Figura 21 e Figura 22 que todos os sistemas estudados AG/Sol-gelAR, AG/Sol-gelTR e AG/Sol-gelUV, apresentaram boa cobertura e compatibilidade com o substrato. Contudo, para o sistema obtido AG/Sol-gelTR, o revestimento obtido apresentou irregularidades (Figura 21) enquanto que o sistema AG/Sol-gelAR (Figura 20) apresentou irregularidades e fissuras no filme, isso indica que o processo de cura não foi efetivo. Conforme De Graeve et al [81] para uma solução de silano BTSE diluída em álcool curada a temperatura ambiente não houve a formação de uma rede, tampouco a criação de propriedades de barreira no filme

formado. No caso do sistema AG/Sol-gelUV (Figura 22), houve a formação de pequenas fissuras, indicando o comprometimento da aderência do filme ao substrato, isso se deve ao fato que conforme mostrado na literatura [82] a hidrólise combinada com reações fotoquímicas sob radiação ultravioleta pode acarretar transformações químicas nos filmes de silanos e levá-los à degradação, entretanto, neste sistema pode-se observar um filme mais homogêneo. A espessura de camada dos filmes foi observada por MEV (Figura 23) e os resultados estão apresentados na Tabela 8.

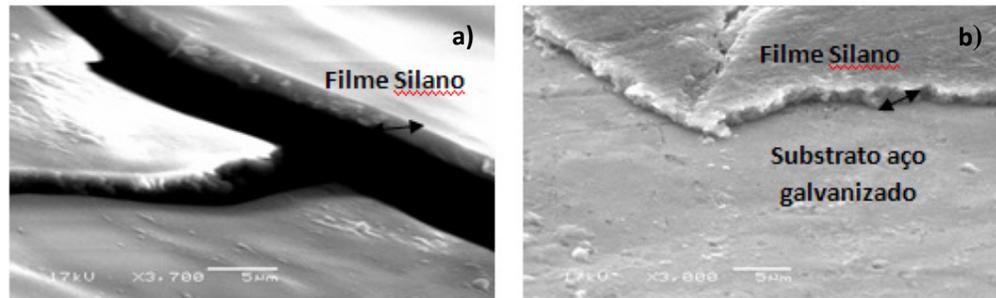


Figura 23. Micrografias obtidas para os revestimentos: (a) AG/Sol-GelAR e (b) AG/Sol-GelUV.

Como pode-se observar na Figura 23 e Tabela 8, quanto menor a temperatura de cura (para o processo de cura térmica) maior foi a espessura da camada obtida, isso se deve ao fato que o aumento da temperatura favorece a reticulação, além de diminuir sua espessura, devido a formação de um retículo mais denso de ligações de Si-O-Si.

Tabela 8. Espessura de camada dos revestimentos obtidos.

Amostra	Espessura (μm)	Desvio Padrão
AG/Sol-gelAR	1,87	0,17
AG/Sol-gelTR	0,88	0,24
AG/Sol-gelUV	1,19	0,38

5.1.2. Caracterização físico-química

5.1.2.1. Ângulo de contato

A Figura 24 mostra as imagens obtidas para a determinação do ângulo de contato pelo método da gota séssil. A partir da Tabela 9 é possível observar as medidas de ângulo de contato obtidas para os sistemas estudados.

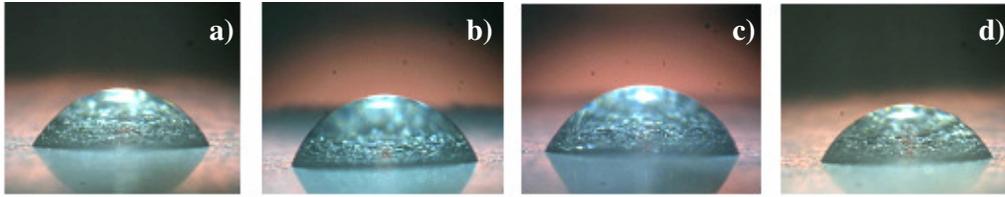


Figura 24. Imagens obtidas para determinação do ângulo de contato para os revestimentos: (a) AG/Sol-GelAR, (b) AG/Sol-GelTR, (c) AG/Sol-GelUV e (d) AG.

Tabela 9. Ângulo de contato médio e desvio padrão obtidos.

Amostra	Ângulo de contato
AG/Sol-gelAR	$76^{\circ} \pm 1$
AG/Sol-gelTR	$88^{\circ} \pm 1$
AG/Sol-gelUV	$86^{\circ} \pm 1$
AG	$66^{\circ} \pm 1$

Os resultados da Figura 24 e da Tabela 9 para todos os revestimentos estudados AG/Sol-gelAR, AG/Sol-gelTR e AG/Sol-gelUV, apresentaram um ângulo de contato maior em relação ao aço galvanizado sem revestimento (AG), o que indica que o filme obtido reduziu a molhabilidade da superfície. Segundo Ooij et al [50] os filmes de silanos reduzem a taxa com a qual a água ou íons alcançam o metal protegendo o substrato sobre o qual estão depositados atuando como uma barreira hidrofóbica, mas evidentemente isso depende da natureza do silano empregado. Contudo, pode-se observar que o sistema AG/sol-gelAR, curado pelo processo de cura ao ar foi aquele que apresentou entre os filmes estudados, mais baixo valor para o ângulo de contato, e conseqüentemente a maior molhabilidade. Isso pode estar associado à cura insuficiente do filme, que apresenta-se mais reativo comparativamente aos demais. Conforme Zhu et al [54] quando o filme de silano não está reticulado o suficiente, o filme apresenta caráter hidrofílico, indicando que não houve a formação de grupos siloxano (Si-O-Si) estáveis e desse modo a água e íons poderão alcançar a superfície metálica.

5.1.2.2. Espectroscopia de infravermelho

A Figura 25 mostra os espectros do IR do filme constituído pelos precursores silanos 3-(trimetoxisililpropil)metacrilato (TMSM) e Tetraetoxisilano (TEOS) com adição de nitrato de cério na concentração de $0,01 \text{ mol.L}^{-1}$. Os filmes foram curados em três diferentes sistemas: 24 horas ao ar, 20 minutos a 60°C e por cura pela radiação UV. Observa-se que os filmes híbridos apresentam algumas bandas de absorção (Tabela 10)

na mesma faixa de número de onda (γ), indicando que todos os filmes estudados após a etapa de cura possuem estruturas químicas semelhantes.

Tabela 10. Bandas de absorção características no espectro do infravermelho [adaptado de 5].

Número de onda da banda (cm^{-1})	Atribuição da banda ao grupo
700-800	Estiramento C-H (Si-CH ₂ - CH ₂ -Si)
890-920	Estiramento Si-O (Si-OH)
900-960	Estiramento simétrico Si-O-C ₂ H ₅ dos grupos não hidrolisados
1000-1250	Estiramento Si-O das ligações Si-O-Si reticuladas (pico duplo)
1300-1400	Dobramento de CH ₂ e CH ₃
1575-1600	Deformação angular simétrica N-H (NH ₂)
1600-1670	Deformação axial de C=C-H
1700-1750	Deformação axial de C=O (ácido acético)
1750-1780	Deformação axial de C=C-Si
2900-3000	Estiramento simétrico e assimétrico C-H (CH ₂ e CH ₃)
3200-3700	Deformação axial de OH do grupo Si-OH
3400-3700	Deformação axial simétrica e assimétrica de N-H

Observa-se na Figura 25 uma banda mais intensa cujo pico encontra-se em 910 cm^{-1} tanto os picos referentes ao estiramento Si-O da ligação Si-OH, como os picos referentes ao estiramento simétrico das ligações Si-O-C que não foram hidrolisadas. Este pico é menos intenso para os sistemas AG/Sol-gelTR e AG/Sol-gelUV indicando uma melhor condição de hidrólise e conseqüente reticulação para esses sistemas, comparativamente ao sistema AG/Sol-gelAR. Isso indica que os filmes curados, apresentam um efeito protetor bem melhor que o sistema curado a temperatura ambiente. Nota-se uma banda intensa em torno de 1033 cm^{-1} correspondente ao estiramento das ligações Si-O-Si que foram reticuladas durante o processo de cura [50]. A formação da ligação Si-O-Si dá a camada um efeito protetor ao substrato de aço galvanizado. Em torno de 2900 cm^{-1} encontra-se a banda referente ao estiramento simétrico e assimétrico de C-H (CH₂ e CH₃). A banda larga de absorção entre 3360 cm^{-1} a 3243 cm^{-1} é característica da deformação axial OH das ligações Si-OH que não foram reticuladas no processo de cura, neste caso, observa-se que a banda é mais intensa para o sistema AG/Sol-gelAR, que sugere maior quantidade de grupos hidrofílicos como foi observado no teste de ângulo de contato (Figura 24 e Tabela 9). Este fato revela que os grupos Si-OH necessitam de cura para se reticularem, formando as ligações Si-O-Si. Logo, para os sistemas os quais os filmes híbridos foram curados (AG/Sol-gelTR e AG/Sol-gelUV) a intensidade da banda referente às ligações Si-OH tornou-se mais

fraca, enquanto que a intensidade da banda característica das ligações Si-O-Si tornou-se mais forte, conferindo melhor efeito barreira ao aço galvanizado.

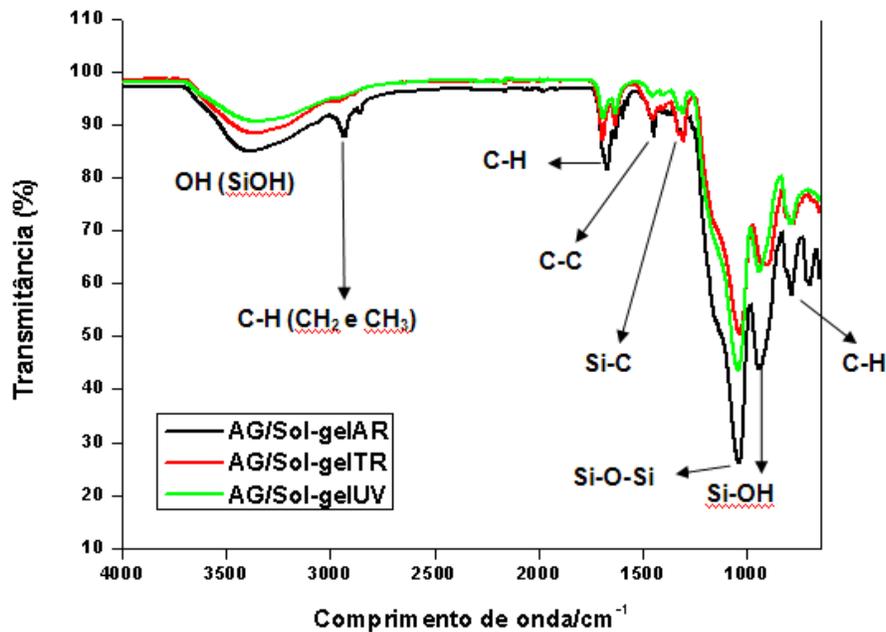


Figura 25. Espectro no infravermelho (no comprimento de onda de 4000 até 650 cm^{-1}) para a amostra constituída pelos silanos TMSM e TEOS com adição de nitrato de cério para os revestimentos: AG/Sol-gelAR, AG/Sol-gelTR e AG/Sol-gelUV.

5.1.3. Caracterização eletroquímica

5.1.3.1. Potencial de circuito aberto

Foram realizadas medidas de potencial de circuito aberto (OCP) com o objetivo de monitorar a variação do potencial com o tempo de imersão, em solução de NaCl 0,85M conforme ilustrado na Figura 26.

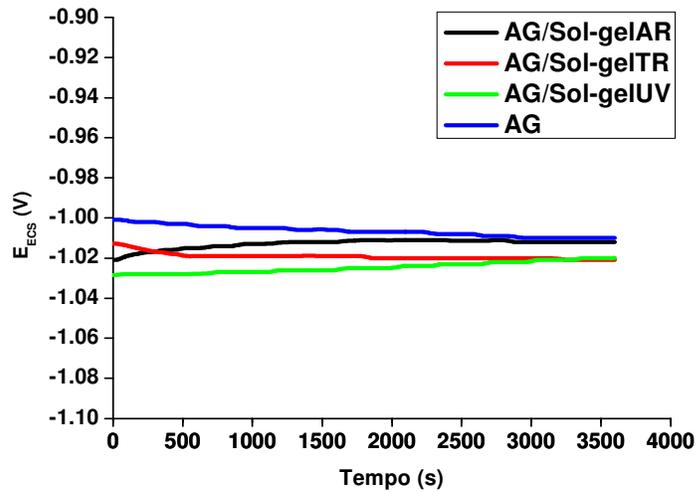


Figura 26. Curvas de potencial de circuito aberto para os sistemas estudados sob influência da temperatura de cura e para o aço galvanizado sem revestimento.

Os valores dos potenciais de circuito aberto (Figura 26) para todos os sistemas estudados ficaram muito próximos dos valores do potencial de circuito aberto do aço galvanizado. Isso evidencia que todos os filmes obtidos apresentam descontinuidades na superfície, o que foi mostrado nas imagens por MEV (Figura 20, Figura 21 e Figura 22).

5.1.3.2. Curvas de polarização

Os valores da densidade de corrente de corrosão (i_{corr}) obtidos das curvas de polarização foram determinados pela intersecção da reta de Tafel anódica com reta de Tafel catódica. A extrapolação da reta de Tafel anódica foi obtida considerando-se o trecho linear de aproximadamente 30 mV acima do potencial de corrosão (E_{corr}), enquanto que a extrapolação da reta de Tafel catódica foi obtida a partir de 30 mV abaixo do E_{corr} . A Figura 27 mostra a curva de polarização para os sistemas estudados e aço galvanizado sem revestimento. Na Tabela 11 determinou-se o potencial de corrosão, (E_{corr}) a corrente de corrosão (I_{corr}) e a resistência de polarização (R_p).

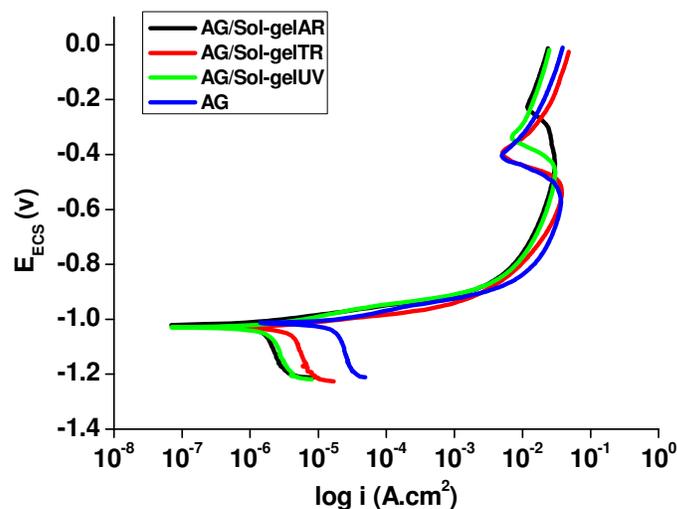


Figura 27. Curvas de polarização para os sistemas estudados sob influência da temperatura de cura e para o aço galvanizado sem revestimento.

Tabela 11. Dados obtidos partir da extrapolação das retas de Tafel.

Amostra	i_{corr} (A/cm ²)	E_{corr} (mV)	R_p (Ω/cm ²)
AG/Sol-gelAR	$1,19 \times 10^{-6}$	-1039	$2,19 \times 10^4$
AG/Sol-gelTR	$3,09 \times 10^{-6}$	-1050	$8,45 \times 10^3$
AG/Sol-gelUV	$1,43 \times 10^{-6}$	-1048	$1,82 \times 10^4$
AG	$1,84 \times 10^{-5}$	-1045	$1,42 \times 10^3$

Os resultados obtidos a partir do ensaio de polarização (Figura 27 e Tabela 11) mostraram que, o pós-tratamento com o filme híbrido promoveu o aumento da resistência de polarização (R_p) e a diminuição do i_{corr} , comparativamente ao aço galvanizado não revestido, para todos os filmes híbridos obtidos (Tabela 11) evidenciando a ação protetiva desses revestimentos.

A partir dos resultados obtidos pelas curvas de polarização não foi possível observar diferença significativa quanto ao desempenho em corrosão em função do processo de cura empregado.

5.1.3.3. Espectroscopia de impedância eletroquímica

Os diagramas de Bode obtidos por ensaio de impedância eletroquímica realizados durante 72 horas de imersão estão apresentados na Figura 28.

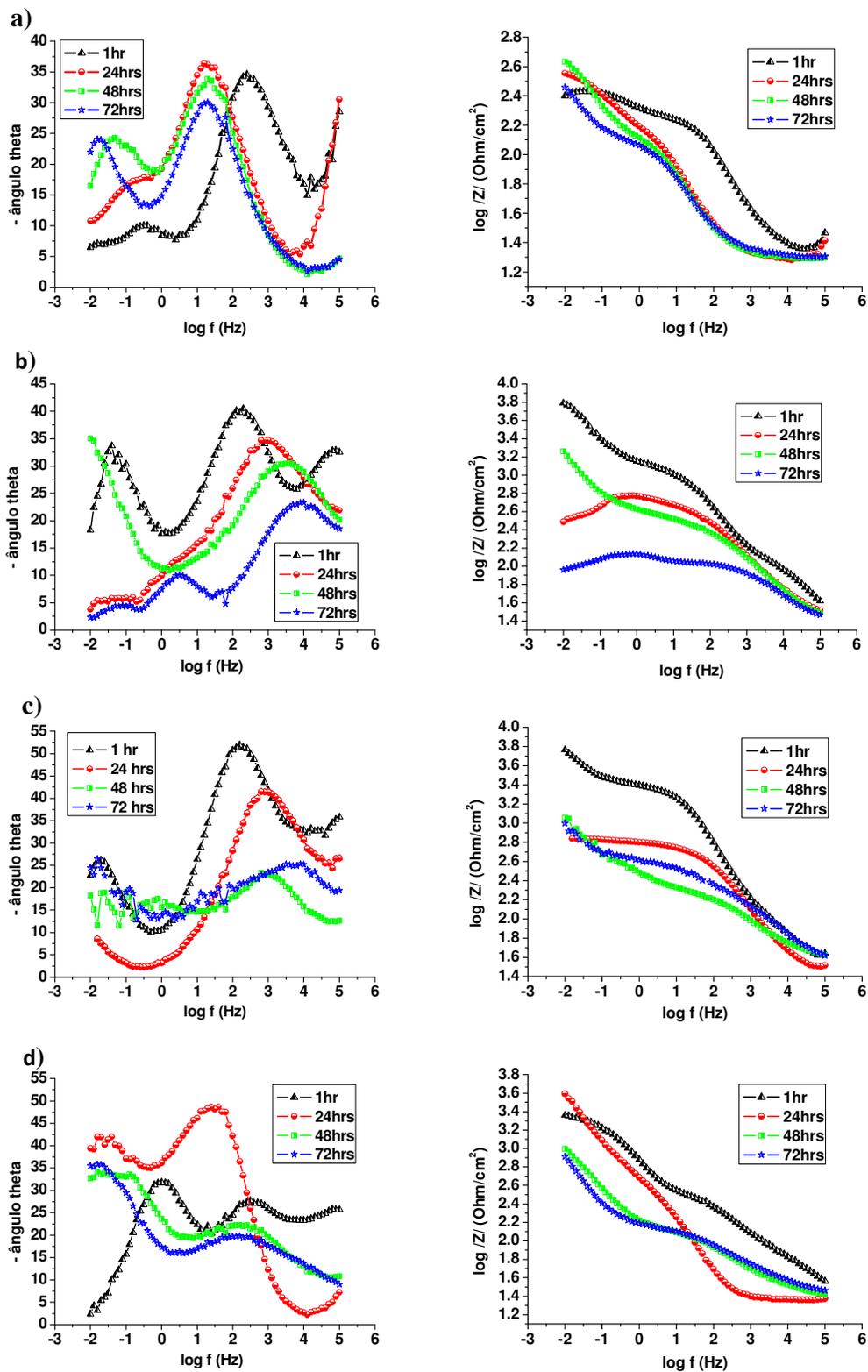


Figura 28. Diagramas de impedância com o tempo de imersão em NaCl 0,85M para os sistemas: (a) AG, (b) AG/Sol-gelAR, (c) AG/Sol-gelTR e (d) AG/Sol-gelUV.

A partir dos diagramas de bode (Figura 28) obtidos a partir do ensaio de impedância, é possível observar que o módulo de impedância é maior para sistemas revestidos com os filmes híbridos (Figura 28– b, c, d) em comparação ao substrato de aço galvanizado sem revestimento (Figura 28– a), evidenciando dessa forma o caráter protetivo do revestimento obtido.

Foi possível verificar nos sistemas estudados, que os revestimentos AG/Sol-gelAR e AG/Sol-gelTR (Figura 28–b, c) apresentaram maiores valores de módulo de impedância comparativamente ao pré-tratamento AG/Sol-gelUV (Figura 28– d) durante a primeira hora de imersão. No entanto, o sistema AG/Sol-gelUV (Figura 28– d) foi o único revestimento que em 24 horas de imersão em NaCl 0,85 M, obteve maior módulo de impedância, obtendo a estabilização do sistema em 48 e 72 horas, enquanto que os outros sistemas (AG/Sol-gelAR e AG/Sol-gelTR) atingiram estabilização a partir de 24 horas de imersão e apresentaram valores próximo ao aço galvanizado sem revestimento. Esse comportamento pode estar associado ao fato de que o sistema de cura UV, devido a alta radiação, apresenta uma melhor condição para reticulação promovendo desse modo uma maior densificação e tensionamento do filme formado, o que pode ocasionar o aumento de defeitos presentes no mesmo, prejudicando dessa forma o seu desempenho quanto à resistência à corrosão.

5.1.4. Conclusões parciais

Os resultados mostraram que os filmes de híbridos obtidos apresentaram cobertura regular, porém, foi observada a presença de discontinuidades para todos os filmes elaborados. Ainda assim, todos os filmes obtidos apresentaram um significativo aumento da resistência de polarização e diminuição da densidade de corrente de corrosão, comparativamente ao aço galvanizado sem revestimento.

Entre os revestimentos híbridos obtidos, o sistema AG/Sol-gelUV foi o que apresentou o pior desempenho com relação à resistência à corrosão. Isso pode estar associado ao fato de que os revestimentos curados pelo processo de cura UV, apresentam uma melhor condição para reticulação e, conseqüentemente, uma maior densificação e tensionamento do filme formado, resultando no aumento da quantidade de defeitos e no comprometimento da resistência à corrosão desse sistema.

As análises por infravermelho e determinação do ângulo de contato mostraram que o sistema AG/Sol-gelAR, apresentou maior quantidade de grupos hidrofílicos, ou seja, para esse sistema a cura foi ineficiente e não houve a formação de uma barreira efetiva contra a corrosão.

5.2. Influência do pré-tratamento do substrato de aço galvanizado e do pH do sol

Como já foi mencionado anteriormente, estudos mostraram a importância do tratamento alcalino do substrato antes da aplicação do filme silano. Esse tipo de tratamento proporciona o aumento da concentração de hidroxilas (Me-OH) na superfície metálica, o que a torna mais ativa [54]. Conforme descrito por Van Ooij et al [48] as limpezas ácidas ou neutras não favorecem o aumento das hidroxilas quando comparadas à limpeza alcalina. Outra variável importante para a formação da camada de silanos é o pH da solução, que é considerado o parâmetro responsável pela estabilidade do silano em solução aquosa. Nessa etapa do trabalho foi estudada a influência do pré-tratamento do aço galvanizado e do pH do sol.

5.2.1. Caracterização morfológica

A partir das micrografias obtidas por MEV (Figura 29), pode-se observar que todos os sistemas estudados pH3CD, pH3SD, pH5CD e pH5SD, apresentaram uma cobertura regular, contudo a presença de descontinuidade foi observada. Além disso, os sistemas que apresentaram maior regularidade e compatibilidade com o substrato foram aqueles obtidos sem a decapagem química, ou seja, os sistemas pH3SD e pH5SD (Figura 29-b e d). O filme obtido com decapagem química e solução de silano de pH=3, pH3CD e (Figura 29-a) apresentou maior número de fissuras e o comprometimento da aderência do filme ao substrato.

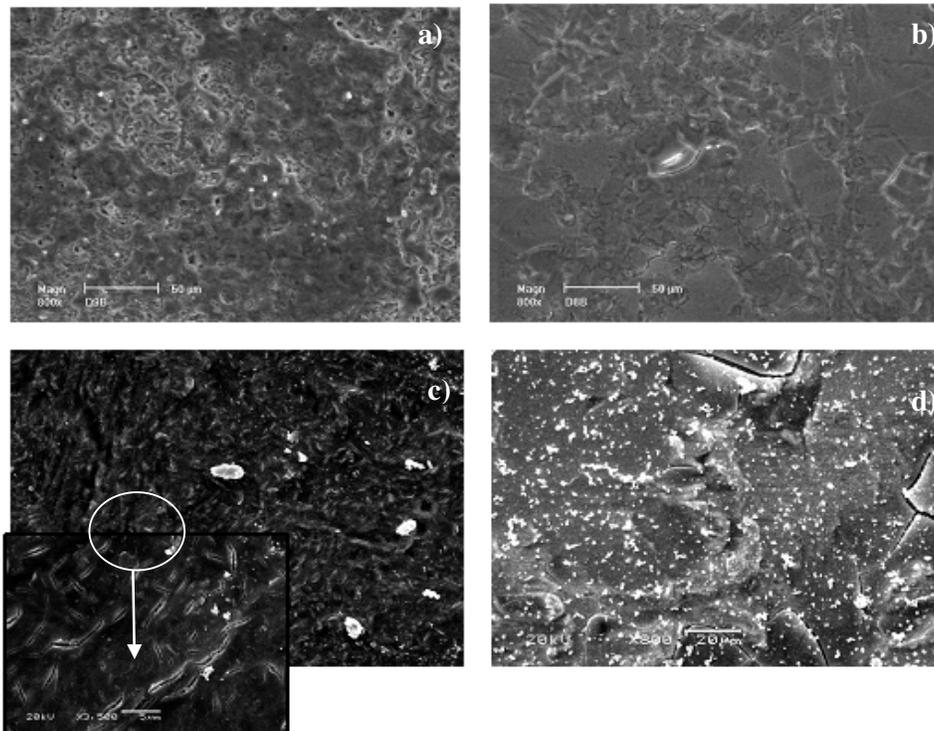


Figura 29. Micrografias obtidas ao MEV para os todos os sistemas estudados: (a) pH3CD, (b) pH3SD, (c) pH5CD e (d) pH5SD.

5.2.2. Caracterização físico-química

5.2.2.1. Ângulo de contato

A Figura 30 mostra as imagens obtidas para a determinação do ângulo de contato pelo método da gota sésnil. A partir da Tabela 12 é possível observar as medidas de ângulo de contato obtidas para os sistemas estudados.

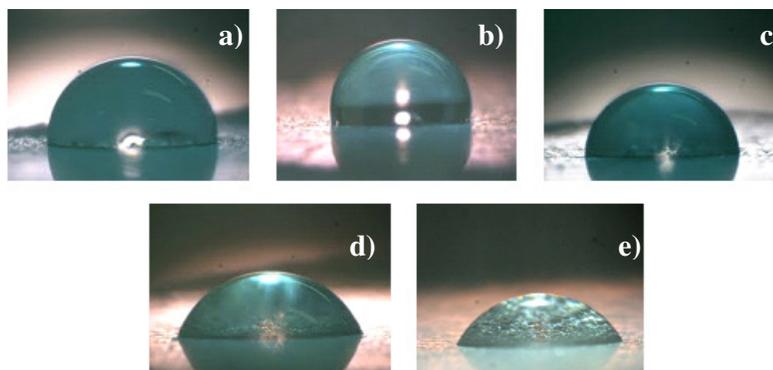


Figura 30. Imagens obtidas para a determinação do ângulo de contato para os sistemas: (a) pH3CD, (b) pH3SD, (c) pH5CD, (d) pH5SD e (e) AG.

Tabela 12. Ângulo de contato médio e desvio padrão obtidos.

Amostra	Ângulo de Contato
AG	$66^{\circ} \pm 1,0$
pH3CD	$95^{\circ} \pm 1,3$
pH3SD	$104^{\circ} \pm 1,5$
pH5CD	$89^{\circ} \pm 1,3$
pH5SD	$73^{\circ} \pm 1,4$

Os resultados (Figura 30 e Tabela 12) para todos os sistemas estudados pH3CD, pH3SD, pH5CD e pH5SD, apresentaram um ângulo de contato maior em relação ao aço galvanizado sem revestimento (AG), o que indica que o filme obtido reduziu a molhabilidade da superfície. Ainda assim, pode-se observar que dentre os sistemas estudados, o sistema pH3SD (Figura 30– b) obteve o maior ângulo de contato, indicando a maior hidrofobicidade, comparativamente aos demais sistemas. Isso pode estar associado ao fato de que esse revestimento apresente uma cobertura mais homogênea conforme mostrado nas imagens obtidas ao MEV (Figura 29). Contudo, observa-se que o sistema pH5SD, foi aquele que apresentou, entre os filmes estudados, mais baixo valor para o ângulo de contato, e conseqüentemente a maior molhabilidade. Isso pode estar associado ao pH da solução de silano que quanto mais ácida for a solução maior será a velocidade de hidrólise das moléculas de silano aumentando assim a reatividade do sistema e a formação de um filme barreira mais eficiente.

5.2.3. Caracterização eletroquímica

5.2.3.1. Potencial de circuito aberto

Os valores dos potenciais de circuito aberto (Figura 31) de todos os sistemas estudados ficaram muito próximos aos valores do potencial de circuito aberto do aço galvanizado. Isso indica que todos os filmes obtidos apresentam descontinuidades na superfície conforme observado nas imagens de MEV (Figura 29). Entretanto, é possível observar um deslocamento do potencial de circuito aberto no sentido de potenciais mais negativos para os filmes obtidos em solução de silano com menor valor de pH (pH 3) . Considerando os resultados obtidos no ensaio de molhabilidade (Tabela 12), esse comportamento pode estar associado a formação de um revestimento menos permeável já que os sistemas pH3CD e pH3SD foram aqueles que apresentaram maior hidrofobicidade.

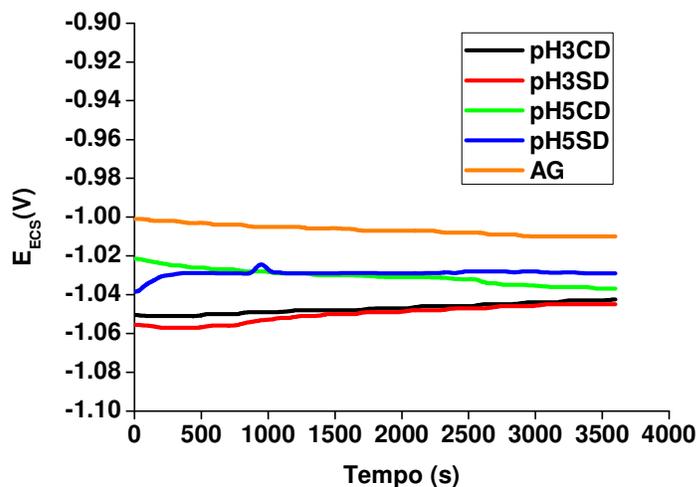


Figura 31. Potencial de circuito aberto (OCP) para todos os sistemas estudados sob influência do pH e do pré-tratamento e para o AG.

5.2.3.2. Curvas de polarização

A partir da Figura 32 é possível observar, nos primeiros potenciais de varredura, que todos os sistemas com revestimento apresentam comportamento muito semelhante, com exceção do sistema pH5CD. Observou-se que as amostras revestidas com filme híbrido, apresentaram um aumento da densidade de corrente desenvolvida com o aumento do potencial, fazendo com que as amostras revestidas (pH3CD, pH3SD e pH5SD) atingissem valores de densidade corrente superiores aqueles observados para o aço galvanizado. Contudo, em potenciais ainda maiores a densidade de corrente desenvolvida pelos sistemas revestidos com o filme híbrido diminuiu. Esse comportamento observado para os filmes híbridos pode estar associado à dificuldade da formação de produtos de corrosão do zinco em um primeiro momento durante a varredura (potenciais mais baixos), pois o eletrólito precisa atravessar o filme silano e em contato com o substrato atingir condições que favoreçam a formação desses produtos de corrosão. De acordo com o que indica a curva de polarização (Figura 32) essa condição é atingida em potenciais mais elevados, quando os valores de densidade de corrente desenvolvidos pelos sistemas com revestimento híbrido atingem valores menores do que o aço galvanizado não revestido. No entanto, o sistema pH5CD apresentou perfil da curva praticamente igual ao perfil da curva obtida para o aço galvanizado. Dessa forma, considerando tudo o que foi mencionado anteriormente para os demais sistemas, o resultado indica que não houve a formação de filme nesse caso,

ou ainda, que o filme obtido para o sistema pH5CD , não modifica o comportamento eletroquímico do aço galvanizado no meio estudado.

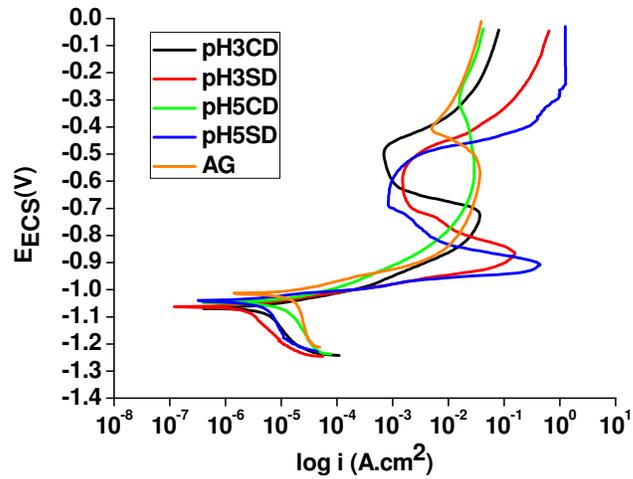
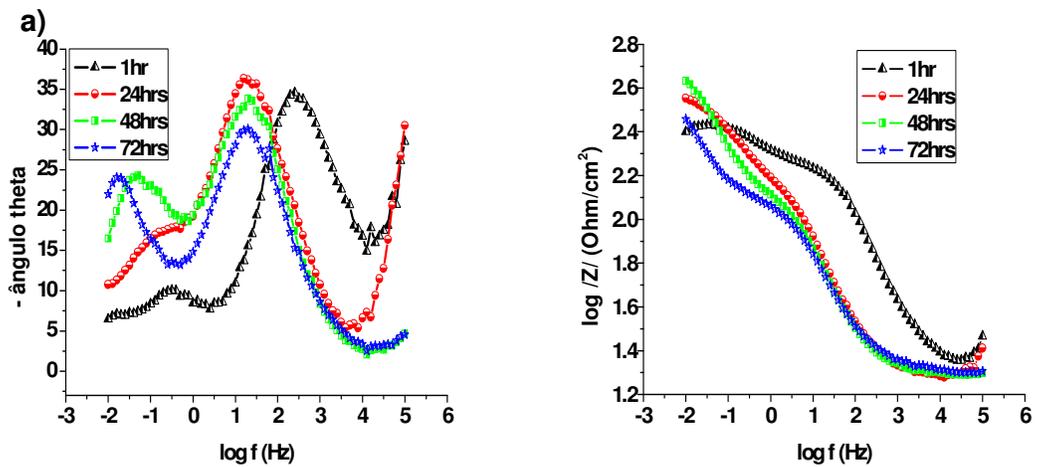
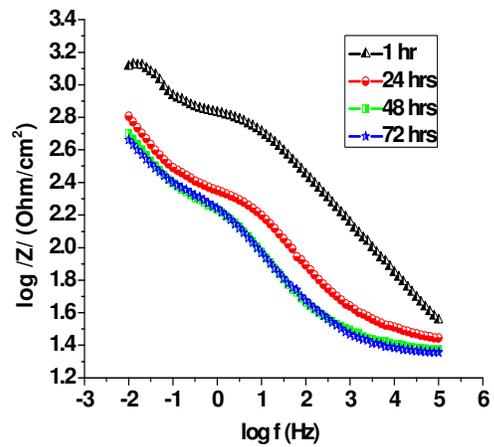
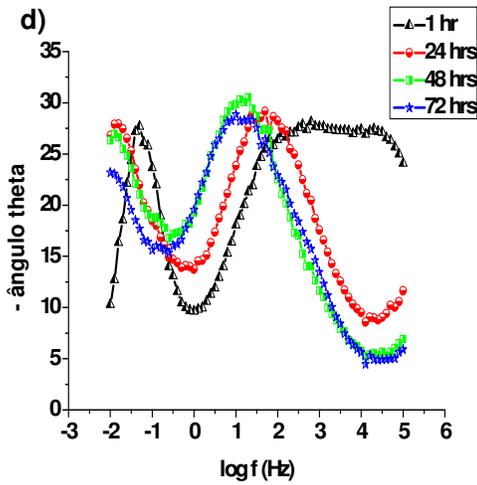
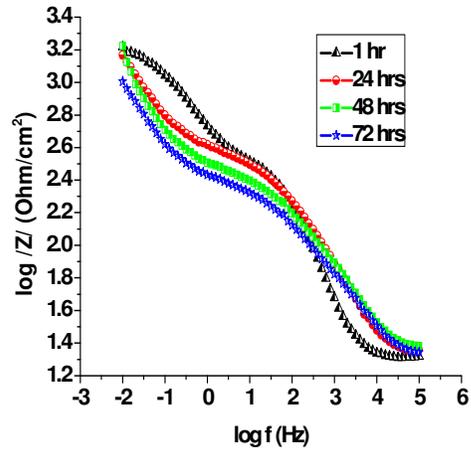
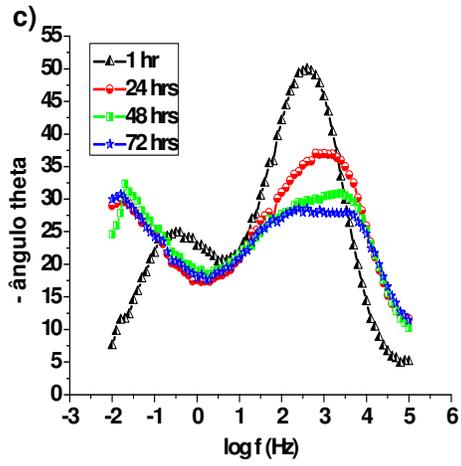
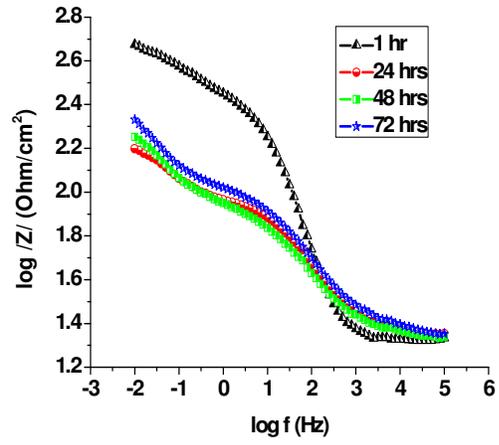
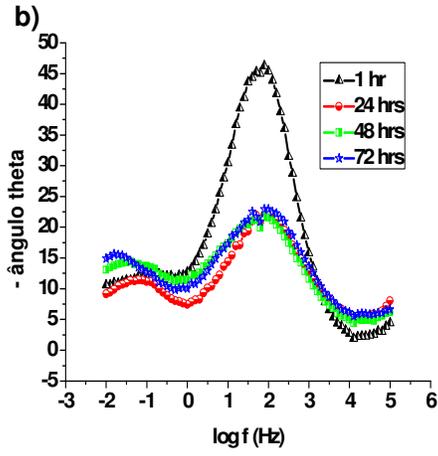


Figura 32. Curvas de polarização para todos os sistemas estudados sob influência do pH e do pré-tratamento e para o AG.

5.2.3.3. Espectroscopia de impedância eletroquímica

Os diagramas de Bode obtidos por ensaio de impedância eletroquímica realizados durante 72 horas de imersão estão apresentados na Figura 33.





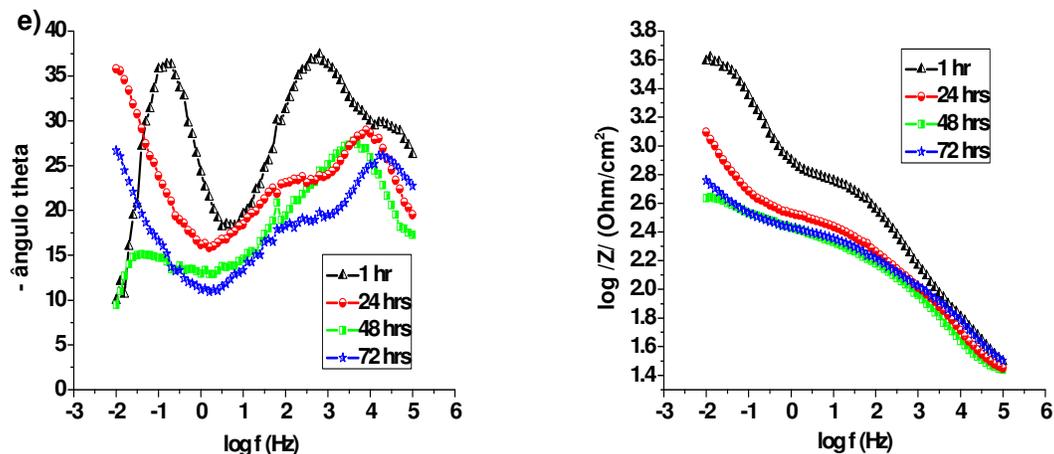


Figura 33. Diagramas de impedância com o tempo de imersão em NaCl 0,85M para os sistemas (a) AG; (b) pH3CD; (c) pH3SD; (d) pH5CD e (e) pH5SD.

A partir dos diagramas de Bode (Figura 33), foi possível observar que os valores do módulo de impedância, na primeira hora de imersão, são maiores para os sistemas revestidos com o filme híbrido (Figura 33– b, d e e) em comparação ao substrato de aço galvanizado sem revestimento (Figura 33– a). No entanto, a partir de 24 horas de imersão todos os sistemas, com exceção do sistema pH3SD (Figura 33- c), atingem valores de módulo de impedância semelhante ao aço galvanizado sem revestimento, indicando que esses filmes não apresentam características protetivas.

Considerando os resultados de impedância, o filme com melhor característica protetiva foi aquele obtido com pH 3,0 e sem decapagem do substrato. Além disso, sistema pH3SD foi o que apresentou maior hidrofobicidade, o que deve ter contribuído para um melhor desempenho quanto à resistência à corrosão desse sistema. Os resultados do ensaio de polarização anódica (Figura 32) também haviam indicado que a solução com pH 5,0 e a decapagem não favorecem a formação do filme, como foi observado para o sistema pH5CD. Os processos de elaboração dos filmes sem decapagem química contribuíram para a formação de um filme com maior compatibilidade com o substrato e a formação de um revestimento mais homogêneo melhorando o desempenho do filme barreira contra a corrosão conforme observado nas imagens de MEV (Figura 29).

5.2.4. Conclusões parciais

Os resultados obtidos mostraram que os sistemas estudados sem decapagem química (pH3SD e pH5SD) apresentaram uma cobertura regular sobre o aço galvanizado, ainda que descontinuidades (fissuras) tenham sido observadas na superfície do filme. O processo de decapagem prejudicou a aderência do filme, e possivelmente a formação do mesmo sobre o substrato, comprometendo dessa forma o desempenho quanto à resistência à corrosão.

Ficou evidenciado também, o efeito do pH da solução de silano. O filme obtido com pH=3 e sem decapagem química (pH3SD) apresentou melhor desempenho quanto à resistência à corrosão.

5.3. Influência do tempo de permanência do substrato no sol

Mesmo que alguns autores tenham observado que a formação do filme é praticamente independente do tempo de permanência do substrato no sol. Ooij et al [48] verificaram que o aumento do tempo de imersão da amostra na solução de silano hidrolisado não provoca um aumento na espessura do filme. Nessa etapa do trabalho optou-se por estudar a influência desse parâmetro considerando que a superfície do aço galvanizado apresenta-se normalmente muito irregular. Dessa forma, o tempo de permanência do substrato no sol poderia contribuir para a obtenção de um filme com melhor cobertura, visto que os filmes híbridos obtidos por *dip-coating* apresentam um efeito nivelador.

5.3.1. Caracterização morfológica

A Figura 34 apresenta as micrografias obtidas ao MEV para todos os sistemas estudados AG/Sol-gel2i, AG/Sol-gel10i e AG/Sol-gel15i após o processo de *dip-coating* e cura dos sistemas.

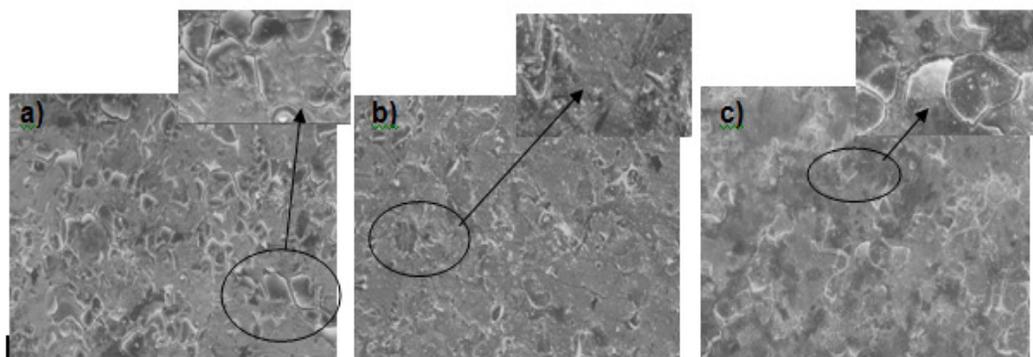


Figura 34. Micrografias obtidas ao MEV para os todos os sistemas estudados: (a) AG/Sol-gel2i, (b) AG/Sol-gel10i e (c) AG/Sol-gel15i.

A partir das micrografias obtidas por MEV (Figura 34), pode-se observar que todos os sistemas estudados AG/Sol-gel2i, AG/Sol-gel10i e AG/Sol-gel15i, apresentaram uma cobertura regular, contudo a presença de descontinuidade foi observada. Além disso, os sistemas que apresentaram maior regularidade e compatibilidade com o substrato foram aqueles obtidos com maior tempo de permanência no sol, ou seja, os sistemas AG/Sol-gel10i e AG/Sol-gel15i (Figura 34-b e c). O filme obtido com tempo de permanência no sol igual a 2min, AG/Sol-gel2i e

(Figura 34-a) apresentou maior número de fissuras e o comprometimento da aderência do filme ao substrato.

5.3.2. Caracterização físico-química

5.3.2.1. Ângulo de contato

A Figura 35 mostra as imagens obtidas para a determinação do ângulo de contato pelo método da gota séssil. A partir da Tabela 13 é possível observar as medidas de ângulo de contato obtidas para os sistemas estudados.

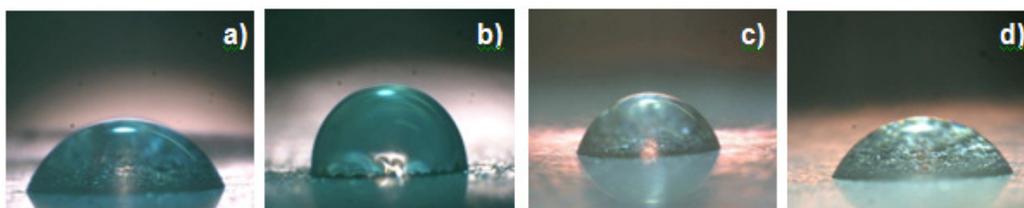


Figura 35. Imagens obtidas para a determinação do ângulo de contato para os sistemas: (a) AG/Sol-gel2i; (b) AG/Sol-gel10i; (c) AG/Sol-gel15i e (d) AG.

Tabela 13. Ângulo de contato médio e desvio padrão obtidos.

Amostra	Ângulo de contato
AG/Sol-gel2i	$67^{\circ} \pm 1,6$
AG/Sol-gel10i	$92^{\circ} \pm 0,9$
AG/Sol-gel15i	$76^{\circ} \pm 0,4$
AG	$66^{\circ} \pm 1,1$

Os resultados de ângulo de contato (Figura 35 e Tabela 13) para todos os sistemas estudados AG/Sol-gel2i, AG/Sol-gel10i e AG/Sol-gel15i, apresentaram um ângulo de contato maior em relação ao aço galvanizado sem revestimento (AG), o que indica que o filme obtido reduziu a molhabilidade da superfície. Ainda assim, pode-se observar que dentre os sistemas estudados, o sistema AG/Sol-gel10i (Figura 35 – b) obteve o maior ângulo de contato, indicando a maior hidrofobicidade, comparativamente aos demais sistemas. Isso pode estar associado ao fato de que esse revestimento apresente uma cobertura mais homogênea conforme mostrado nas imagens obtidas ao MEV (Figura 34). Contudo, pode-se observar que o sistema AG/sol-gel2i, foi aquele que apresentou entre os filmes estudados, mais baixo valor para o ângulo de contato, e conseqüentemente a maior molhabilidade. Isso pode estar associado às fissuras conforme mostrado nas imagens de MEV (Figura 34).

5.3.3. Caracterização eletroquímica

5.3.3.1. Potencial de circuito aberto

Foram realizadas medidas de potencial de circuito aberto a fim de monitorar a variação do potencial com o tempo de imersão (Figura 36).

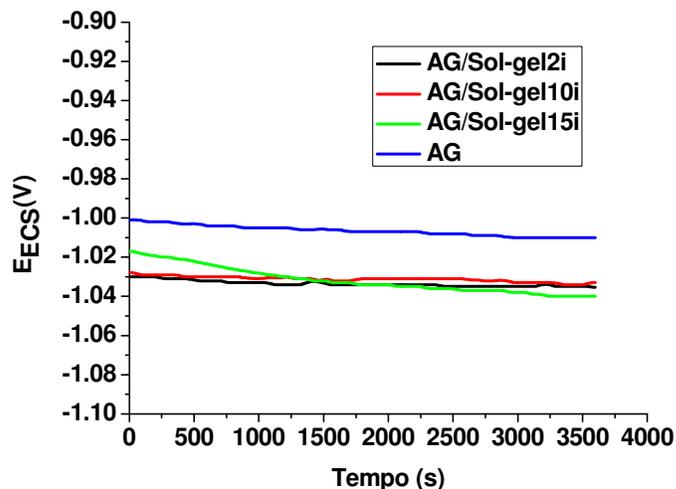


Figura 36. Curvas de potencial de circuito aberto para todos os revestimentos com tempos de imersão estudados e AG.

Os valores dos potenciais de circuito aberto (Figura 36) para todos os sistemas estudados ficaram muito próximos dos valores do potencial de circuito aberto do aço galvanizado. Isso evidencia que todos os filmes obtidos apresentam descontinuidades na superfície.

5.3.3.2. Curvas de polarização

A partir da extrapolação das retas de Tafel, aplicada às curvas de polarização apresentadas na Figura 37, foram determinados o potencial de corrosão (E_{corr}), a densidade de corrente de corrosão (i_{corr}) e a resistência de polarização (R_p) para todos os sistemas estudados (Tabela 14).

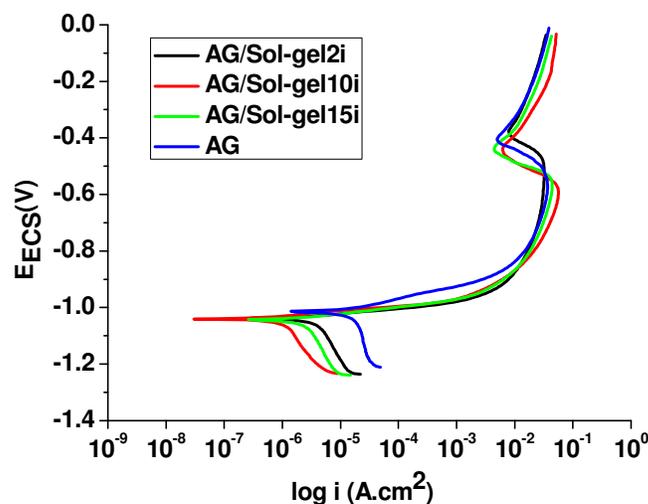


Figura 37. Curvas de polarização para todos os revestimentos com tempos de imersão estudados e AG.

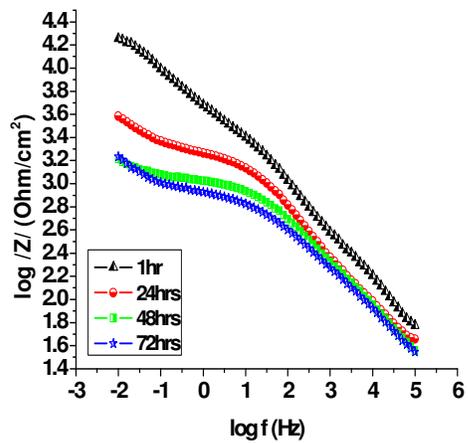
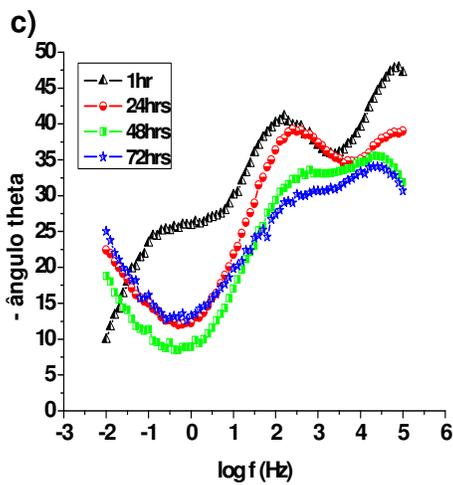
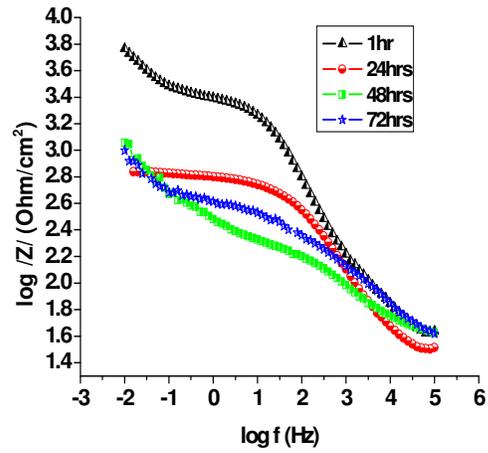
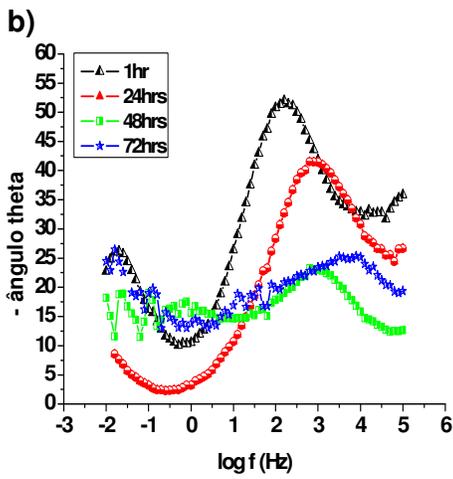
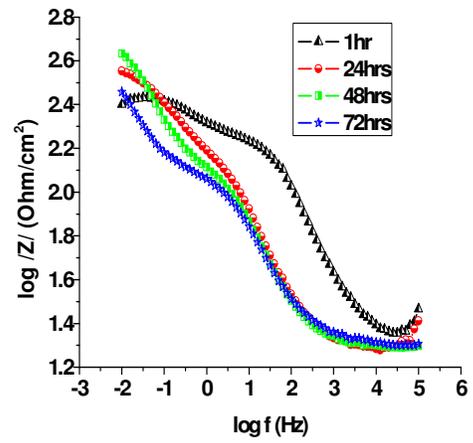
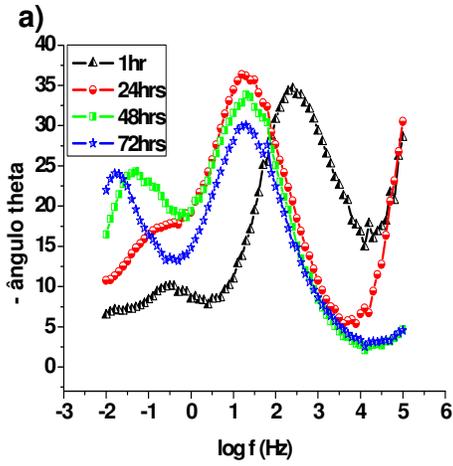
Tabela 14. Dados obtidos a partir da extrapolação das retas de Tafel para os sistemas com tempos de imersão estudados e AG.

Amostra	i_{corr} (A/cm ²)	E_{corr} (mV)	R_p (Ω/cm ²)
AG/Sol-gel2i	$9,12 \times 10^{-6}$	-1043	$2,86 \times 10^3$
AG/Sol-gel10i	$2,37 \times 10^{-6}$	-1044	$1,10 \times 10^4$
AG AG/Sol-gel15i	$6,40 \times 10^{-6}$	-1047	$4,08 \times 10^3$
AG	$1,84 \times 10^{-5}$	-1045	$1,42 \times 10^3$

A partir dos resultados obtidos pelas curvas de polarização não foi possível observar diferença significativa quanto ao desempenho em corrosão. Entretanto, os revestimentos AG/Sol-gel10i e AG/Sol-gel15i foram os sistemas que obtiveram o melhor desempenho em relação ao outro sistema estudado (AG/Sol-gel2i). Isso evidencia a influência do tempo de permanência na solução e o efeito positivo dos pós-tratamentos estudados na proteção contra a corrosão do aço galvanizado, quando esses ficaram mais tempo imersos na solução contendo os precursores silanos (10 e 15 minutos).

5.3.3.3. Espectroscopia de impedância eletroquímica

Os diagramas de Bode obtidos por ensaio de impedância eletroquímica realizados durante 72 horas de imersão estão apresentados na Figura 38.



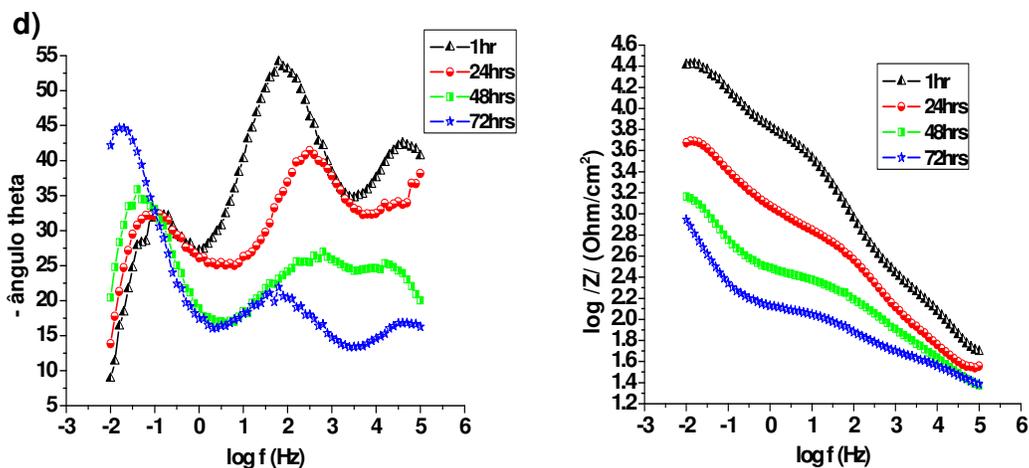


Figura 38. Diagramas de impedância com o tempo de imersão em NaCl 0,85M para os sistemas (a) AG; (b) AG/Sol-gel2i; (c) AG/Sol-gel10i; e (d) AG/Sol-gel15i.

A partir dos gráficos de impedância eletroquímica obtidos (Figura 38), foi possível observar que o módulo de impedância é maior para os sistemas pré-tratados estudados (Figura 38– b, c, d) em comparação ao substrato de aço galvanizado sem revestimento (Figura 38– a), isso mostra a influência dos pré-tratamentos empregados.

Foi possível verificar, para os sistemas estudados, que os revestimentos AG/Sol-gel10i e AG/Sol-gel15i (Figura 38– c, d) foram os que apresentaram maiores valores de módulo de impedância comparativamente ao pré-tratamento AG/Sol-gel2i (Figura 38– a). Isso está associado ao fato de que os tempos maiores de permanência na solução melhoram o desempenho do filme barreira contra a corrosão, possivelmente devido a melhor homogeneidade do substrato conforme observado nos valores de ângulo de contato (Figura 35 e Tabela 13) e nas curvas de polarização obtidas (Figura 37 e Tabela 14).

Observa-se ainda que os sistemas AG/Sol-gel10i (Figura 38– c) e AG/Sol-gel15i (Figura 38– d) apresentaram um alto módulo de impedância para todos os tempos de imersão em NaCl 0,85 M (1, 24, 48 e 72 horas) em relação ao aço galvanizado sem revestimento (Figura 38– a). Isso mostra o efeito positivo do filme barreira formado quando o tempo de permanência na solução é adequado. Enquanto que para o sistema AG/Sol-gel2i (Figura 38– b) apenas na primeira hora de imersão no eletrólito houve um valor maior de módulo de impedância nos outros tempos de imersão estudados este

ficou estabilizado com um valor semelhante aquele observado para o AG (Figura 38– a) indicando a baixa resistência desse revestimento.

5.3.4. Conclusões parciais

Os resultados obtidos mostraram que todos os sistemas estudados apresentaram uma cobertura regular sobre o aço galvanizado, porém, descontinuidades (fissuras) foram observadas na superfície do filme silano, conforme avaliação por MEV, monitoramento do potencial de circuito aberto e os resultados obtidos a partir da técnica de impedância eletroquímica.

O revestimento AG/Sol-gel2i apresentou maior molhabilidade e menor valor para o módulo de impedância, comparativamente aos demais sistemas, o que indica que o tempo de permanência de 2 minutos no sol foi ineficiente para a formação de uma camada barreira protetiva.

Dessa forma, ficou evidenciado o efeito do tempo de permanência no sol sobre a uniformidade e conseqüentemente sobre a resistência à corrosão dos filmes híbridos obtidos. Esses resultados indicam que maiores tempos de permanência no sol permitem a obtenção de filmes com maior regularidade de cobertura e conseqüentemente com melhor efeito barreira. Os filmes obtidos com 10 (AG/Sol-gel10i) e 15 minutos (AG/Sol-gel15i) de permanência no sol apresentaram melhor desempenho quanto à resistência à corrosão.

5.4. Influência da relação TEOS/TMSM variada em 5 níveis com uma razão fixa de MMA/ TMSM.

A característica dos filmes híbridos obtidos depende da constituição dos mesmos. Os resultados obtidos nas etapas anteriores mostraram que filmes constituídos por TEOS e TMSM apresentam-se quebradiços. Nesse contexto, nessa etapa do trabalho foi realizado o estudo do comportamento de filmes híbridos constituídos por TEOS e TMSM com adição de MMA, visando atribuir ao filme obtido tenacidade e flexibilidade.

5.4.1. Caracterização morfológica

Da Figura 39 a Figura 43 são apresentadas as micrografias obtidas ao MEV para todos os sistemas estudados T0AN01, T1AN01, T2AN01, T3AN01 e T4AN01 respectivamente, e a Figura 44 mostra a superfície do aço galvanizado sem revestimento. Todas as imagens foram obtidas para as amostras antes do ensaio de impedância eletroquímica.

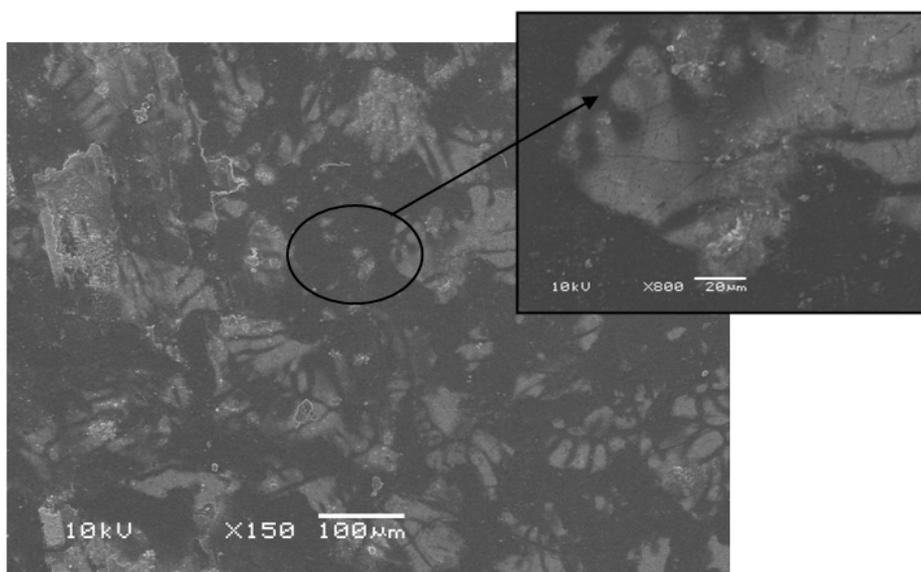


Figura 39. Micrografias obtidas ao MEV para o sistema T0AN01.

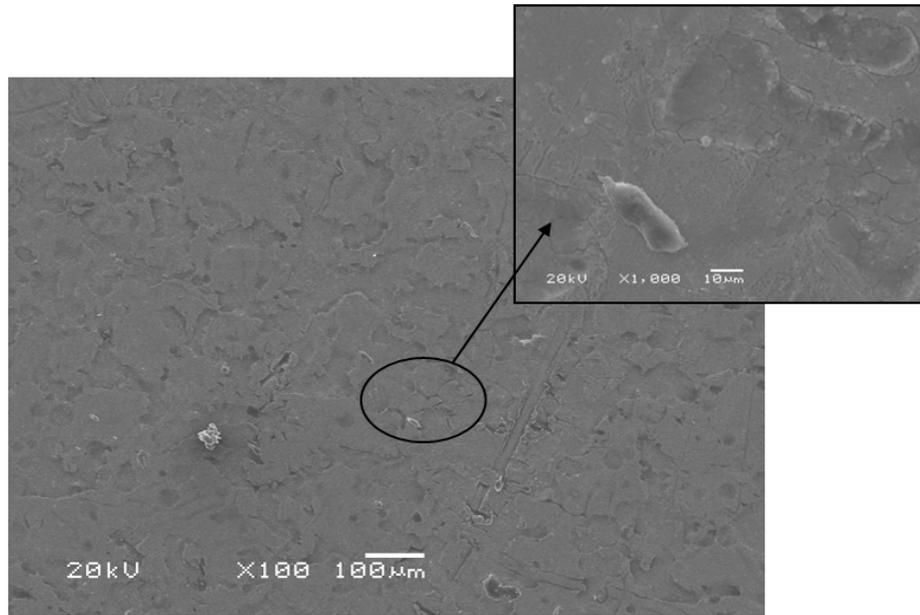


Figura 40. Micrografias obtidas ao MEV para o sistema T1AN01.

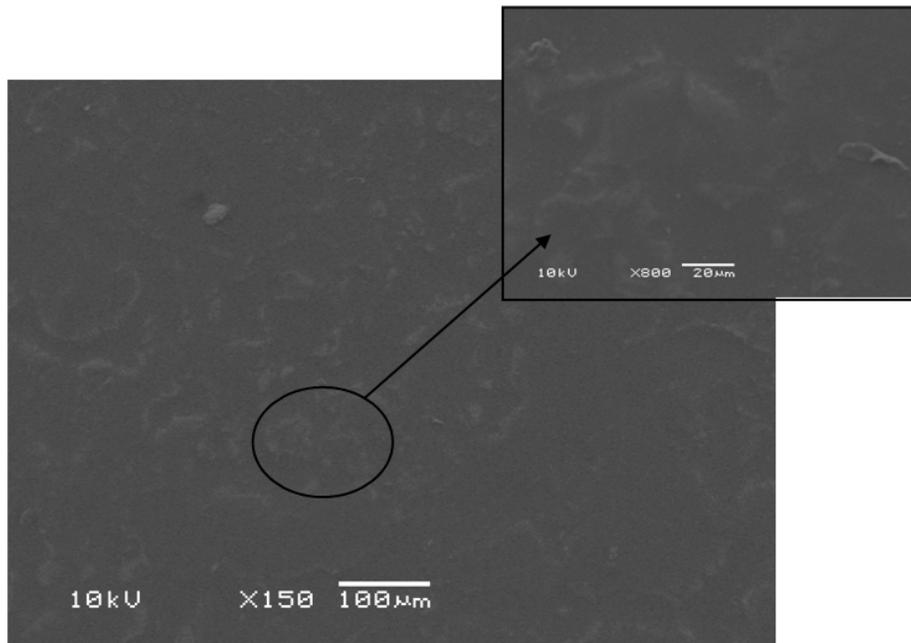


Figura 41. Micrografias obtidas ao MEV para o sistema T2AN01.

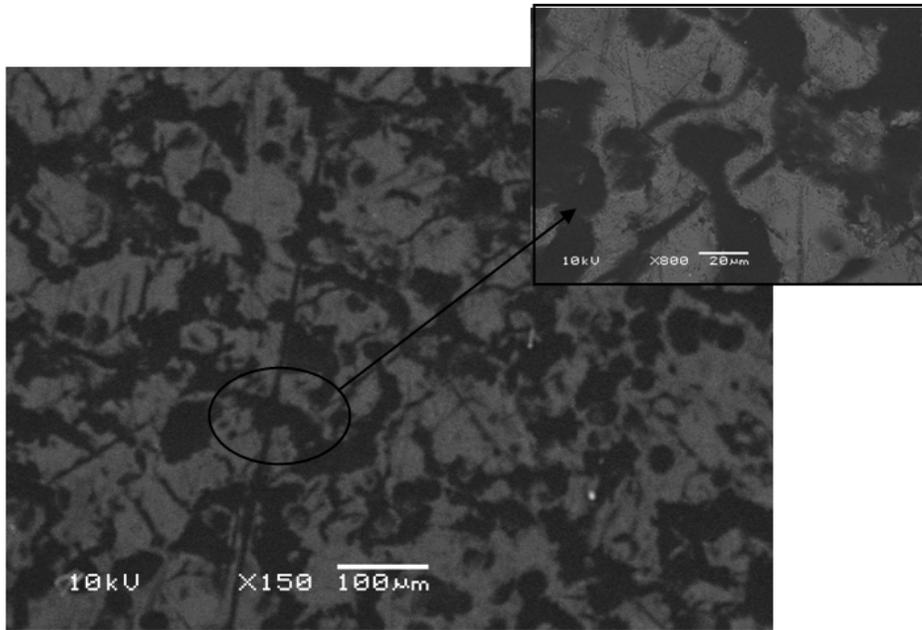


Figura 42. Micrografias obtidas ao MEV para o sistema T3AN01.

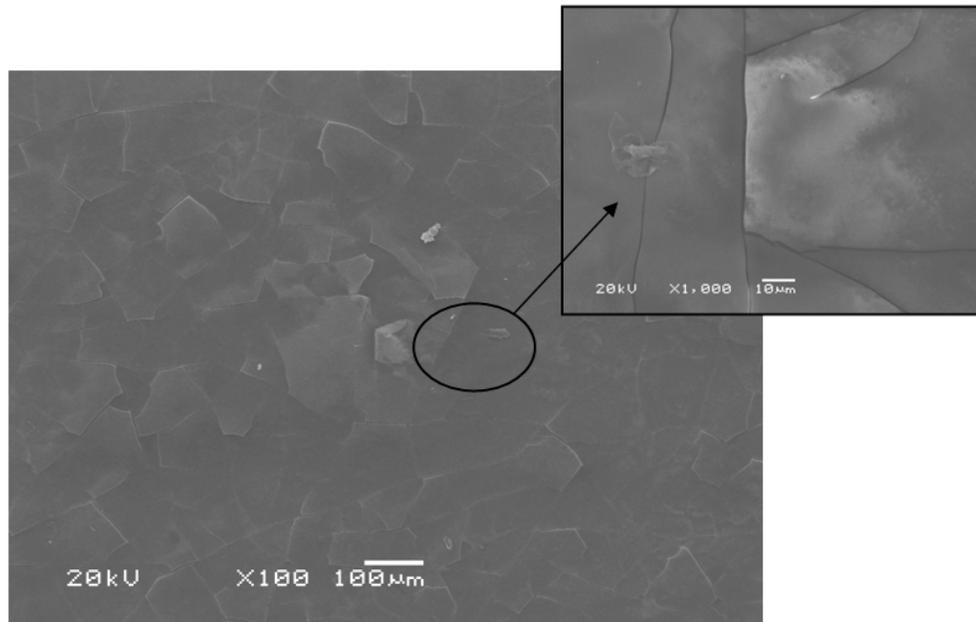


Figura 43. Micrografias obtidas ao MEV para o sistema T4AN01.

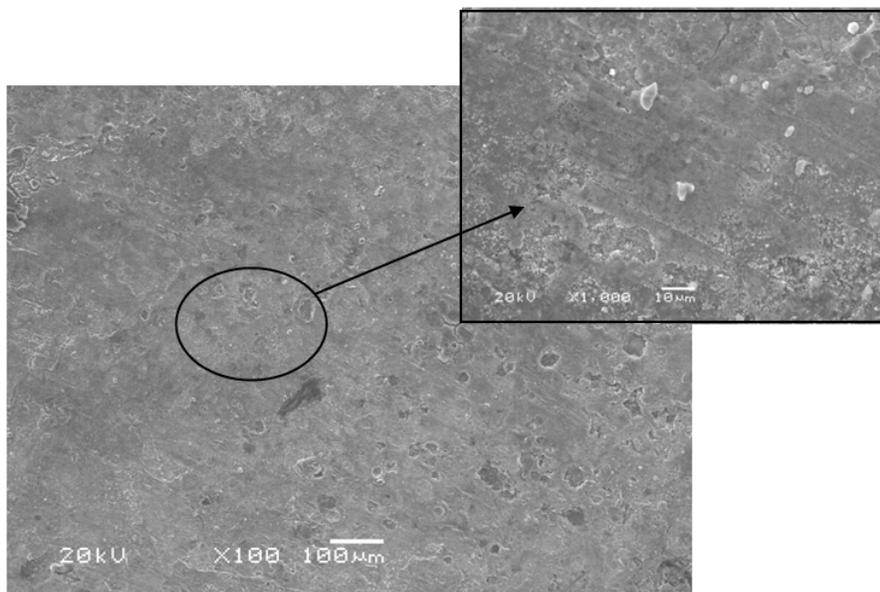


Figura 44. Micrografias obtidas ao MEV para o aço galvanizado sem revestimento.

O aspecto morfológico dos revestimentos obtidos já evidencia a influência da adição de MMA e a variação de níveis de TEOS ao sol. A partir das micrografias obtidas por MEV (Figura 39 a Figura 43) pode-se observar que o sistema T0AN01 (Figura 39) apresentou pequenas fissuras no revestimento e a formação de um filme heterogêneo. Para o sistema T1AN01 (Figura 40) houve a formação de pequenas fissuras no revestimento e a formação de um filme descontínuo, mas homogêneo. Para o sistema T2AN01 (Figura 41) pode-se observar um filme sem fissuras e homogêneo apenas com pequenas discontinuidades no revestimento. No caso do sistema T3AN01 (Figura 42) o filme não apresentou fissuras havendo apenas a formação de um filme muito heterogêneo com cobertura regular, enquanto no sistema T4AN01 (Figura 43) observa-se o filme fissurado, mas homogêneo. Considerando que o pré-tratamento aplicado a esses substratos, bem como, o processo de cura empregado foram os mesmos, esses resultados evidenciam a influência da constituição do sol na formação de um filme homogêneo. Filmes obtidos com o aumento da razão TEOS/TMSM (T2AN01, T3AN01 e T4AN01) apresentaram uma cobertura mais regular, ainda que o aspecto morfológico revele um filme heterogêneo (T3AN01) ou ainda quebradiço para nível elevado da razão de TEOS/TMSM (T4AN01).

5.4.1.1. Espessura de camada dos revestimentos

A espessura de camada dos filmes, determinada por análise em corte transversal, foi obtida por MEV (Figura 45) e os resultados estão apresentados na Tabela 15.

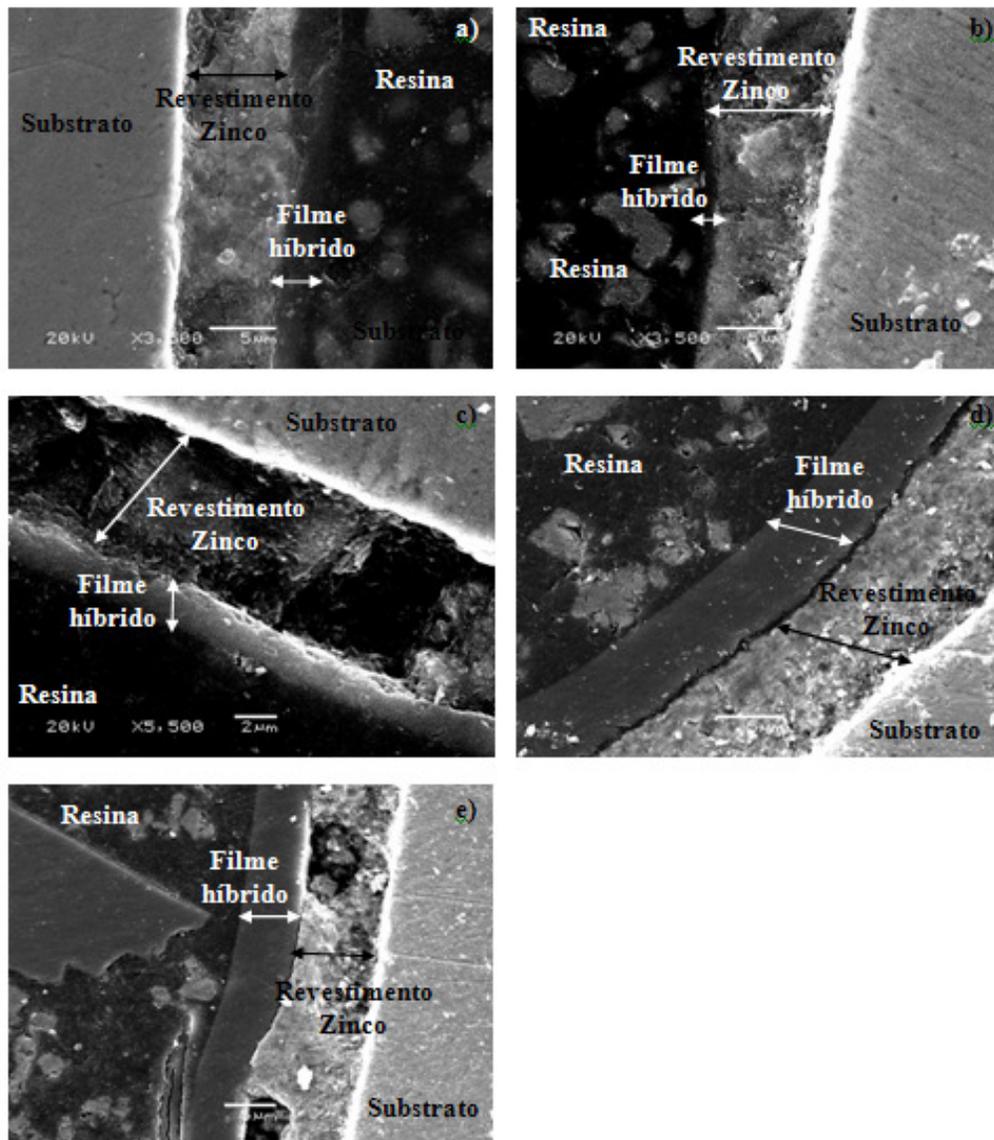


Figura 45. Micrografias obtidas ao MEV com corte transversal para a determinação de espessura de camada para os sistemas: (a) T0AN01, (b) T1AN01, (c) T2AN01, (d) T3AN01 e (e) T4AN01.

Tabela 15. Espessura de camada dos revestimentos obtidos.

Amostra	Espessura (μm)	Desvio Padrão (μm)
T0AN01	2,88	$\pm 0,42$
T1AN01	1,58	$\pm 0,18$
T2AN01	1,85	$\pm 0,16$
T3AN01	5,63	$\pm 0,33$
T4AN01	5,12	$\pm 0,76$

Como pode-se observar os sistemas que obtiveram maiores espessura de camada foram os filmes obtidos com o aumento do nível da razão TEOS/TMSM (T3AN01 e T4AN01). Isso está associado ao fato de que quanto maior a quantidade de TEOS no sistema maior será o teor de grupos silanóis, ou seja, maior será a fase inorgânica (siloxano) do sistema. A densidade real do híbrido siloxano-PMMA aumenta com o teor de siloxano no sistema, pois a densidade da fase siloxano ($2,2 \text{ g/cm}^3$) é maior que a densidade do PMMA ($1,2 \text{ g/cm}^3$) [35]. No entanto, pode-se observar que o sistema T0AN01 apresentou uma espessura de camada relativamente alta. Isso deve estar associado aos valores elevados de MMA que promovem o aumento da cadeia polimérica do filme. Os sistemas T1AN01 e T2AN01 apresentaram valores menores de espessura de camada devido, possivelmente, ao fato de que os níveis da relação TEOS/TMSM foram insuficientes para formar uma fase inorgânica (siloxano) com maior volume, e, além disso, a quantidade de MMA também foi reduzida diminuindo assim a proporção da fase polimérica para esses revestimentos.

5.4.2. Caracterização físico-química

5.4.2.1. Ângulo de contato

A Figura 46 mostra as imagens obtidas para a determinação do ângulo de contato pelo método da gota séssil. A partir da Tabela 16 é possível observar os valores dos ângulos de contato obtidos para os sistemas estudados.

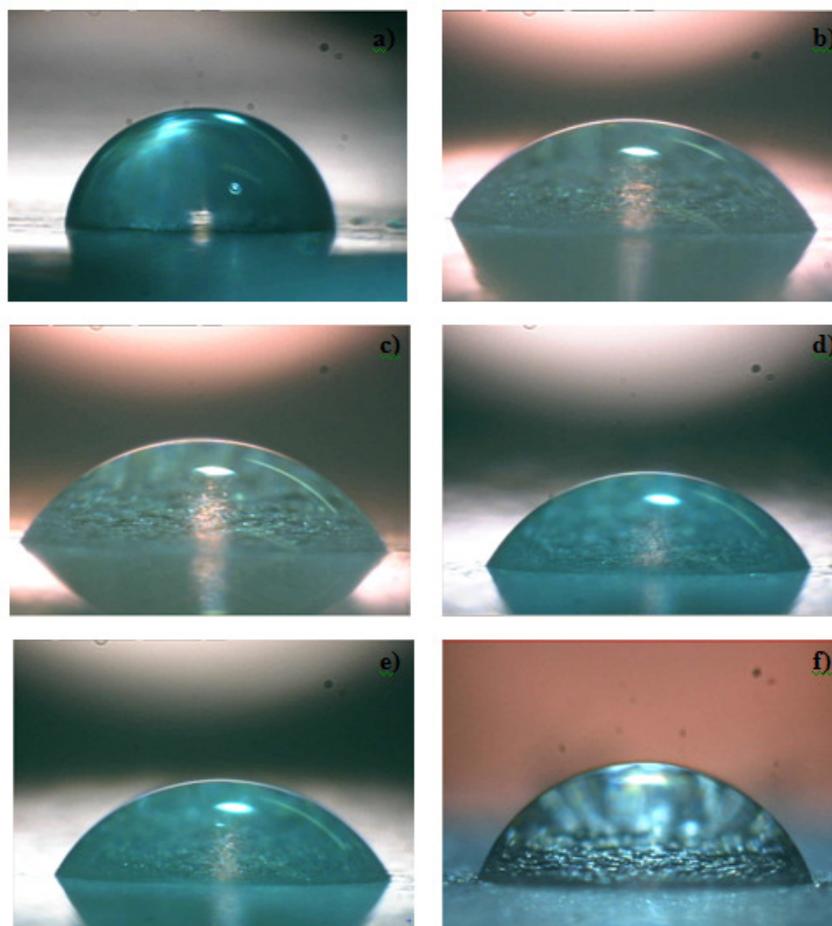


Figura 46. Imagens obtidas para determinação do ângulo de contato para os revestimentos: (a) T0AN01, (b) T1AN01, (c) T2AN01, (d) T3AN01, (e) T4AN01 e (f) AG (aço galvanizado sem revestimento).

Tabela 16. Ângulo de contato médio e desvio padrão obtidos.

Amostra	Valor
T0AN01	$87 \pm 0,35$
T1AN01	$62 \pm 0,54$
T2AN01	$62 \pm 1,54$
T3AN01	$61 \pm 0,81$
T4AN01	$62 \pm 0,61$
AG	$70 \pm 0,74$

A partir dos resultados de monitoramento do ângulo de contato (Figura 46 e Tabela 16), foi possível observar para todos os revestimentos estudados com exceção do sistema T0AN01, a diminuição do ângulo de contato em relação ao aço galvanizado sem revestimento (AG). Esse comportamento indica que o filme obtido não reduziu a molhabilidade da superfície. Isso pode estar associado às características dos precursores

adicionados, nesse caso, à característica hidrofílica do TEOS. Pode-se observar, também que o sistema T0AN01, sem adição de TEOS, apresentou entre os filmes estudados, mais alto valor para o ângulo de contato, e conseqüentemente a menor molhabilidade.

5.4.3. Caracterização eletroquímica

5.4.3.1. Potencial de circuito aberto (OCP)

Foram realizadas medidas de potencial de circuito aberto (OCP) com o objetivo de monitorar a variação do potencial com o tempo de imersão, em solução de NaCl 0,05M, conforme ilustrado na Figura 47.

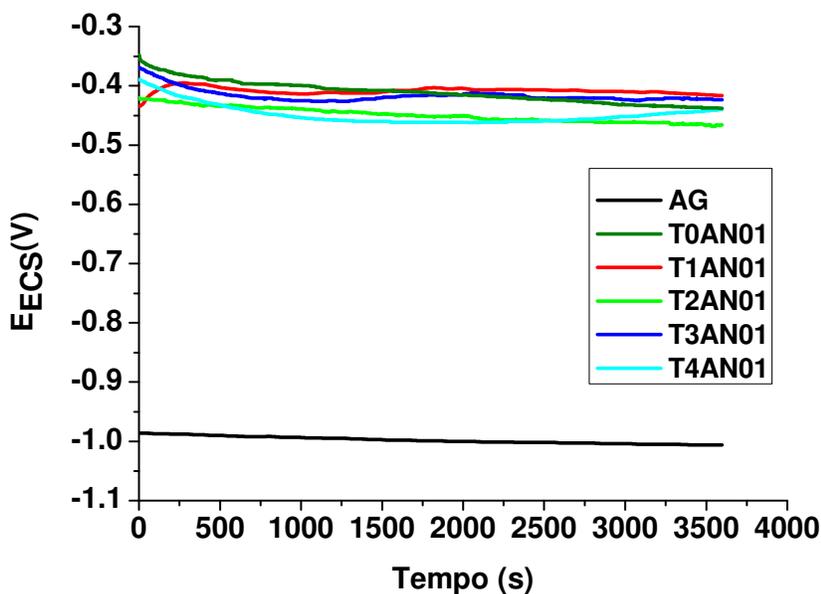


Figura 47. Curvas de potencial de circuito aberto para todos os revestimentos estudados e aço galvanizado (AG).

Analisando-se os valores de OCP, para os filmes híbridos estudados (Figura 47) foi possível observar que as amostras revestidas apresentaram valores de potenciais deslocados no sentido de potenciais menos ativos em relação ao aço galvanizado sem revestimento. Ou seja, os revestimentos híbridos obtidos promoveram a formação de uma barreira entre o substrato e o meio. Contudo, não foi possível verificar uma diferença significativa do potencial de circuito aberto entre os sistemas analisados.

5.4.3.2. Espectroscopia de impedância eletroquímica

5.4.3.2.1. Impedâncias representadas em gráficos de Bode

Nas Figura 48 e Figura 49 são apresentadas o gráfico de bode para todos os revestimentos híbridos siloxano-PMMA estudados e o aço galvanizado após 1 hora de imersão no eletrólito de NaCl 0,05M.

Para uma hora de imersão (Figura 48) pode-se observar um fenômeno em alta frequência para os filmes que não apresentam fissuras, ou seja, sistemas T2AN01 e T3AN01 (Figura 41 e Figura 42) ainda que o último tenha apresentado uma espessura de camada superior ao primeiro (Tabela 15). Para os demais sistemas (T0AN01, T1AN01 e T4AN01) que apresentaram fissuras e descontinuidades no filme formado, esse fenômeno em alta frequência, possivelmente associado ao efeito barreira do filme, não foi observado. Nesse caso, foi observado apenas um fenômeno em média frequência, possivelmente associado, ao efeito da permeabilidade do eletrólito através do filme.

Para todos os sistemas estudados inclusive para o aço galvanizado sem revestimento (AG) observa-se um fenômeno em baixa frequência, que está possivelmente associado à presença de produtos de corrosão do zinco.

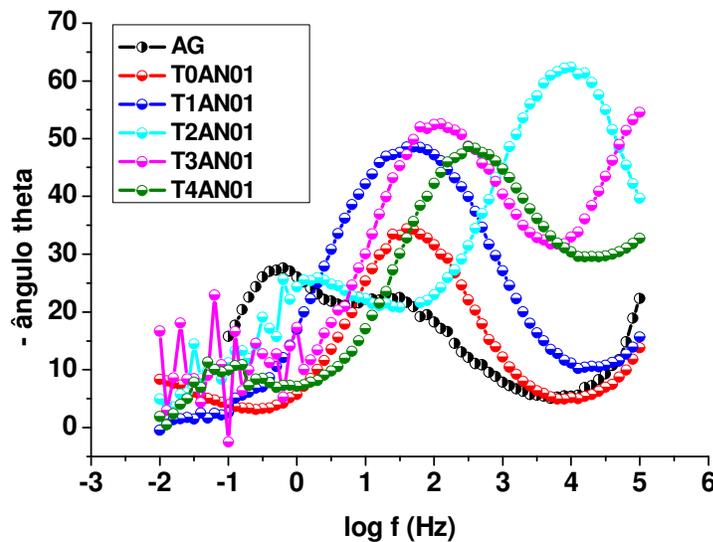


Figura 48. Gráfico de bode para todos os revestimentos estudados e o AG em 1 hora de imersão.

A partir dos gráficos de impedância eletroquímica obtidos após uma hora de imersão (Figura 49), foi possível observar que o módulo de impedância é maior para todos os sistemas estudados em comparação ao substrato de aço galvanizado sem revestimento (AG), isso mostra a influência dos revestimentos empregados sobre a resistência à corrosão do substrato.

Foi possível verificar, dentre os sistemas estudados, que os revestimentos T3AN01 e T2AN01 foram os que apresentaram maiores valores de módulo de impedância comparativamente aos demais sistemas. Para esses sistemas houve a formação de um filme sem fissuras, que de acordo com o que foi mencionado anteriormente, adicionou aos sistemas um efeito barreira do filme (associado ao fenômeno em alta frequência). Esse comportamento não foi observado para os demais sistemas, tendo sido apenas observado um fenômeno em média frequência, possivelmente associado, nesse caso, ao efeito da permeabilidade do eletrólito através do filme, o que justifica um módulo de impedância menor desses revestimentos quando comparados com os sistemas T3AN01 e T2AN01.

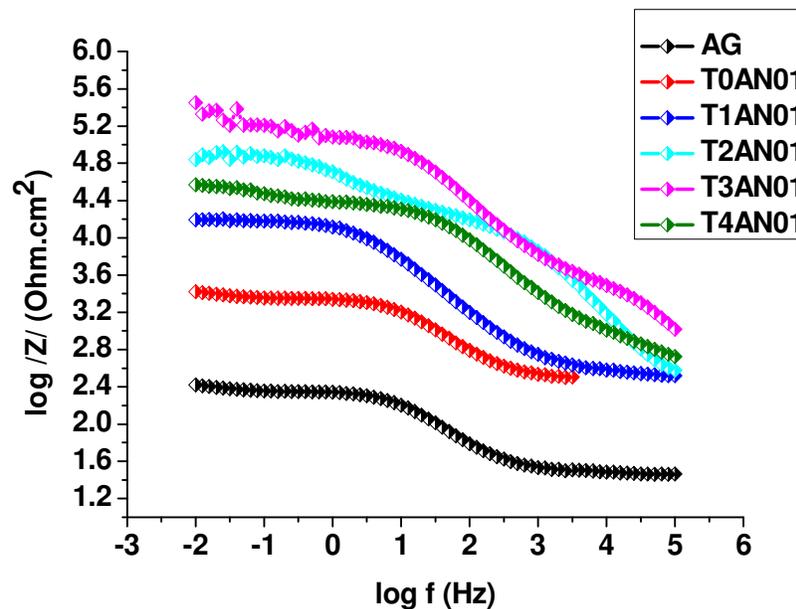


Figura 49. Gráfico de bode (módulo de impedância) para todos os revestimentos estudados e o AG em 1 hora de imersão.

Nas Figura 50 e Figura 51 são apresentadas o gráfico de bode para todos os revestimentos híbridos siloxano-PMMA estudados e o aço galvanizado após 24 horas de imersão em NaCl 0,05M.

Após 24 horas de imersão em NaCl 0,05M (Figura 50) pode-se observar para os sistemas T3AN01, T2AN01 que o fenômeno em alta frequência (associado ao efeito barreira do filme) permanece presente, indicando ainda a resistência por efeito barreira para esses filmes. Esse fenômeno em alta frequência também é evidenciado para o sistema T4AN01, e isso pode estar associado à contribuição da elevada espessura de camada devido ao efeito barreira do filme, considerando que esse sistema apresentou fissuras no revestimento (Figura 43), o que poderia prejudicar o efeito barreira. O fenômeno em média frequência, associado ao efeito da permeabilidade do eletrólito através do filme ou produto de corrosão (no caso do aço galvanizado sem revestimento) é observado para todos os sistemas incluindo T3AN01, T2AN01 e T4AN01.

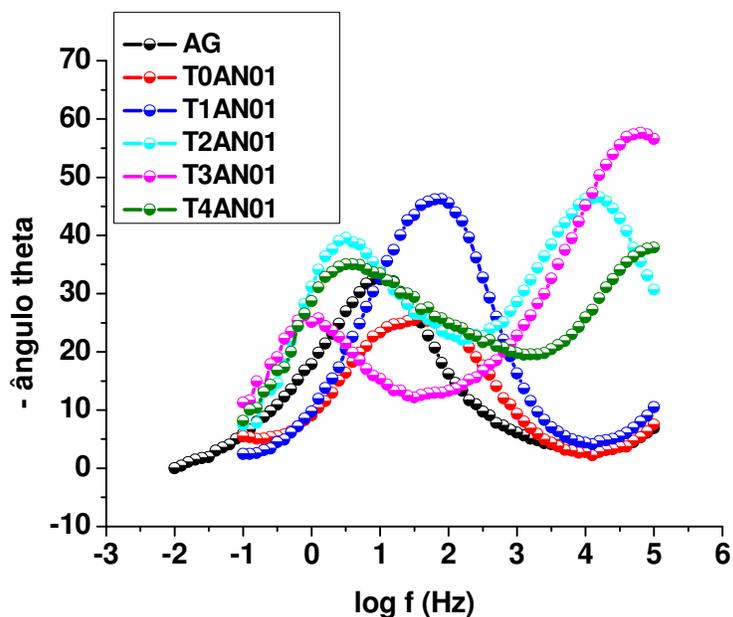


Figura 50. Gráfico de bode para todos os revestimentos estudados e o AG em 24 horas de imersão.

A partir da Figura 51 é possível observar que sistemas estudados apresentaram valores para o módulo de impedância maiores, em comparação ao substrato de aço galvanizado sem revestimento (AG).

Conforme observado anteriormente o fenômeno que aparece em alta frequência (efeito barreira do filme) para os sistemas T3AN01, T2AN01 e o T4AN01, mesmo após

24 horas de imersão, justifica o maior valor de módulo de impedância comparativamente aos demais sistemas os quais apresentam apenas o fenômeno em média frequência associado a permeabilidade do eletrólito.

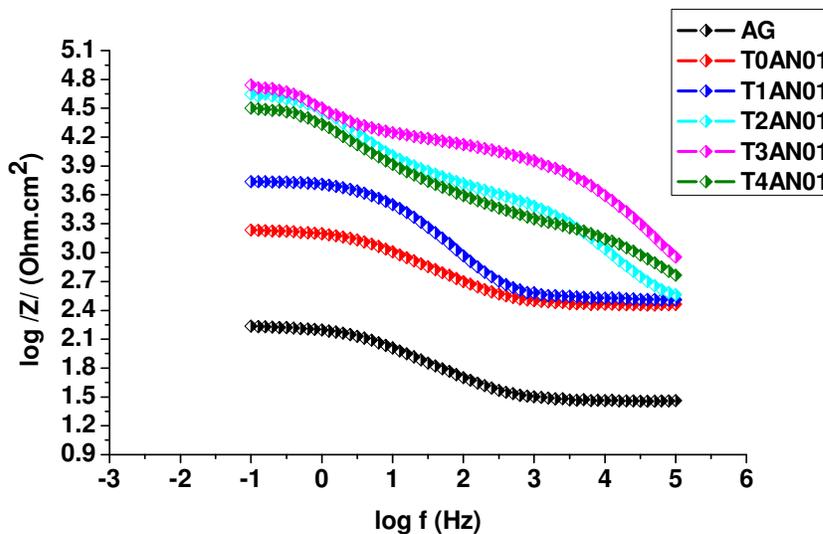


Figura 51. Gráfico de bode (módulo de impedância) para todos os revestimentos estudados e o AG em 24 horas de imersão.

Nas Figura 52 e Figura 53 são apresentadas o gráfico de bode para todos os revestimentos híbridos siloxano-PMMA estudados e o aço galvanizado após 72 horas de imersão em NaCl 0,05M. Pode-se ainda, observar que o fenômeno em alta frequência (associado ao efeito barreira do filme) aparece para os sistemas T3AN01 e T4AN01, no entanto, esse fenômeno agora não aparece tão bem definido como nos tempos de imersão inferiores à 72 horas. O fenômeno em média frequência, é observado para todos os sistemas excluindo T0AN01 e AG, que apresentam um fenômeno deslocado para mais baixa frequência, possivelmente associado ao produto de corrosão do zinco. Isso evidencia o caráter pouco protetivo do sistema T0AN01, que ao final de 72 h de imersão apresenta um comportamento muito semelhante ao aço galvanizado não revestido ainda que o módulo da impedância (Figura 53) seja superior ao aço galvanizado. Os sistemas T3AN01 e T4AN01 continuam obtendo maior módulo de impedância evidenciando o melhor desempenho desses revestimentos frente à corrosão quando comparados aos demais revestimentos e ao aço galvanizado sem revestimento.

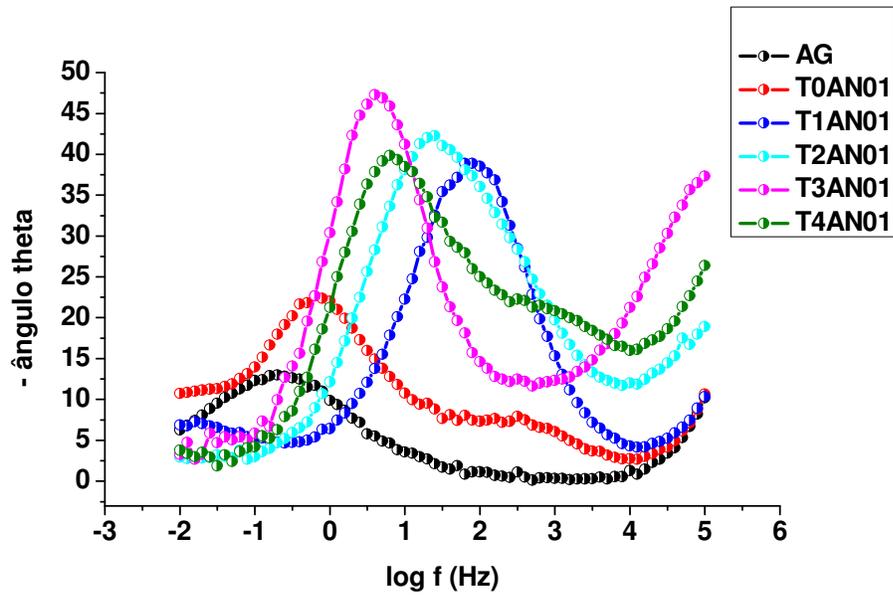


Figura 52: Gráfico de bode para todos os revestimentos estudados e o AG em 72 horas de imersão.

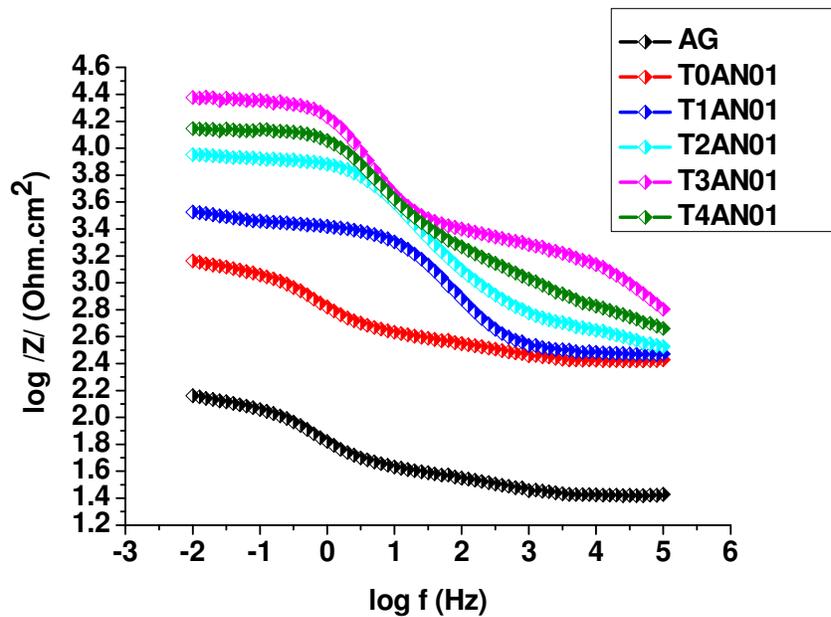


Figura 53. Gráfico de bode (módulo de impedância) para todos os revestimentos estudados e o AG em 72 horas de imersão.

Da Figura 54 a Figura 58 são apresentadas as micrografias obtidas ao MEV para todos os sistemas estudados T0AN01, T1AN01, T2AN01, T3AN01 e T4AN01

respectivamente e a Figura 59 é para o substrato de aço galvanizado sem revestimento, após ensaio de impedância eletroquímica.

Como pode-se observar o único revestimento que não apresentou fissuras após ensaio de impedância eletroquímica foi o sistema T2AN01 (Figura 56) denotando o bom desempenho desse revestimento.

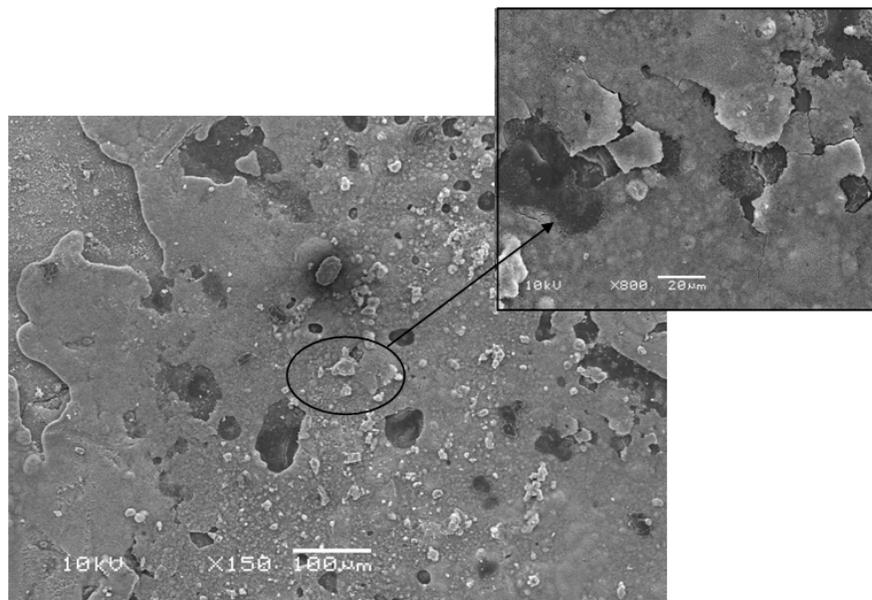


Figura 54. Micrografias obtidas ao MEV para o revestimento T0AN01 após os ensaios de impedância eletroquímica.

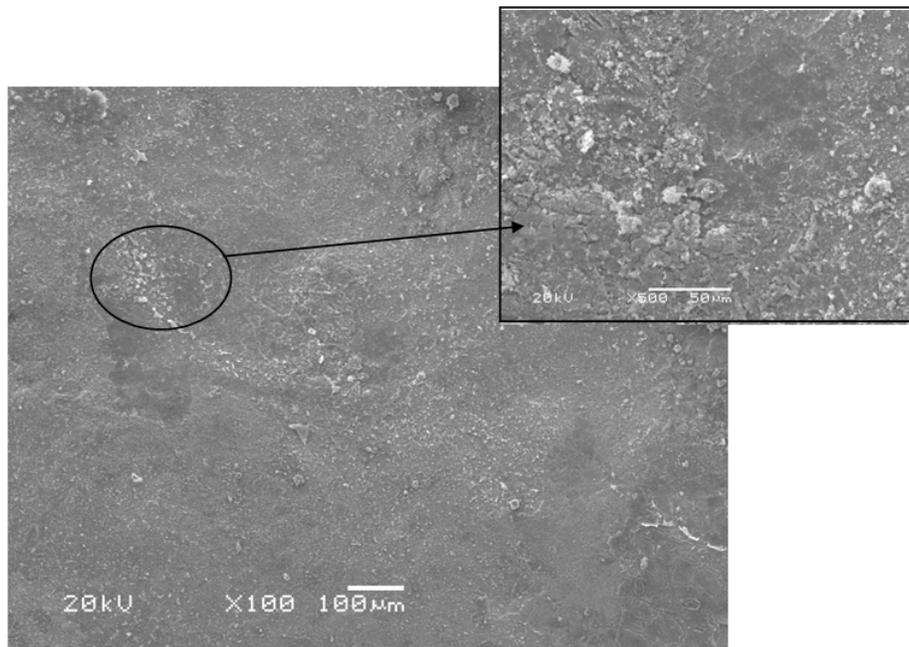


Figura 55: Micrografias obtidas ao MEV para o revestimento T1AN01 após os ensaios de impedância eletroquímica.

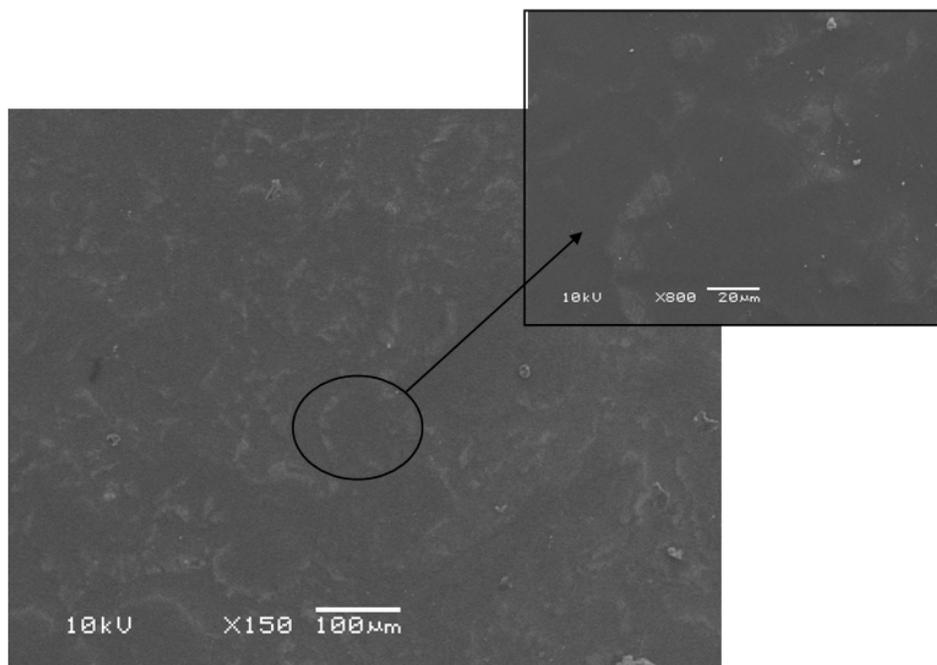


Figura 56: Micrografias obtidas ao MEV para o revestimento T2AN01 após os ensaios de impedância eletroquímica.

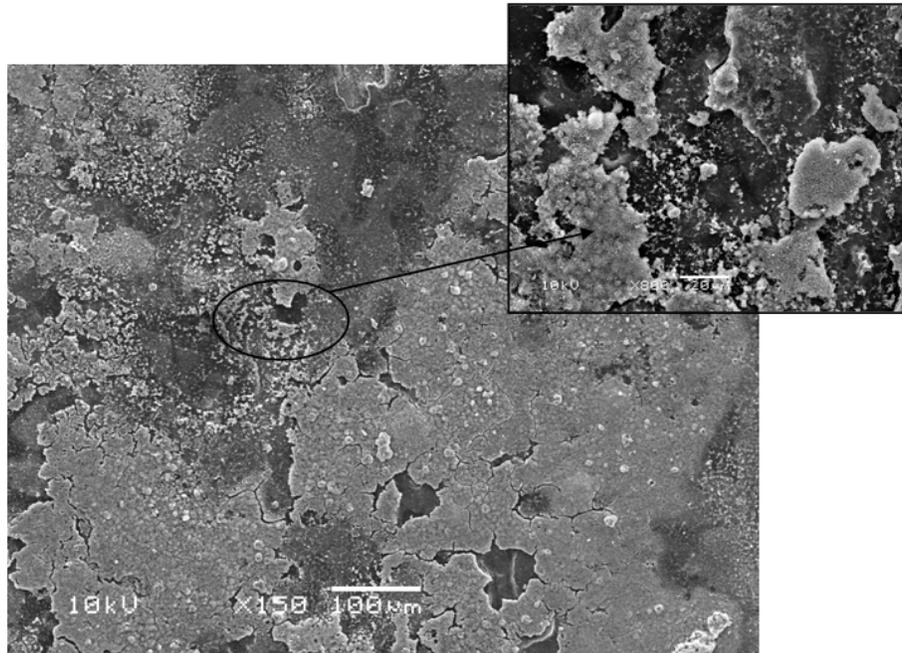


Figura 57: Micrografias obtidas ao MEV para o revestimento T3AN01 após os ensaios de impedância eletroquímica.

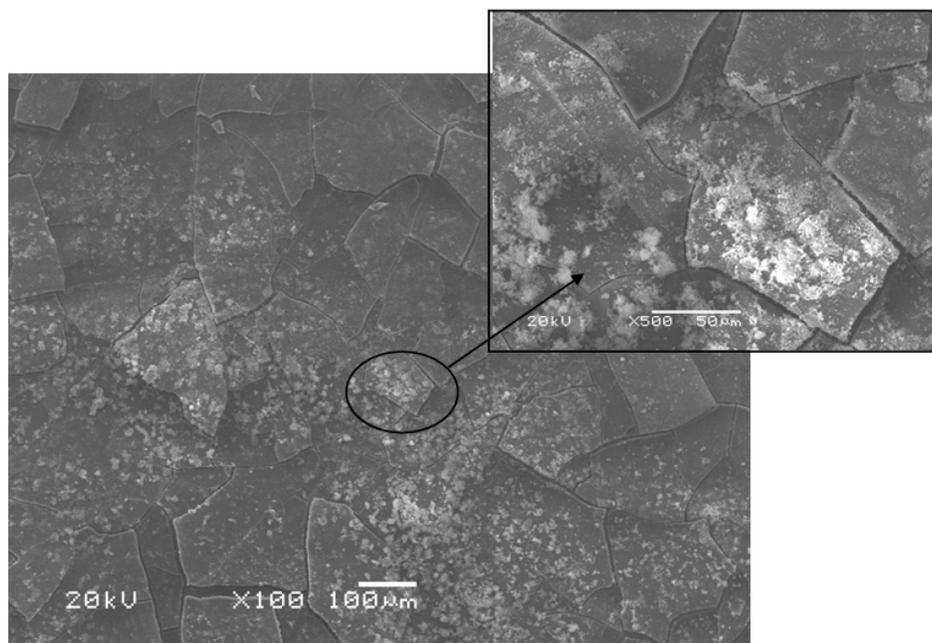


Figura 58: Micrografias obtidas ao MEV para o revestimento T4AN01 após os ensaios de impedância eletroquímica.

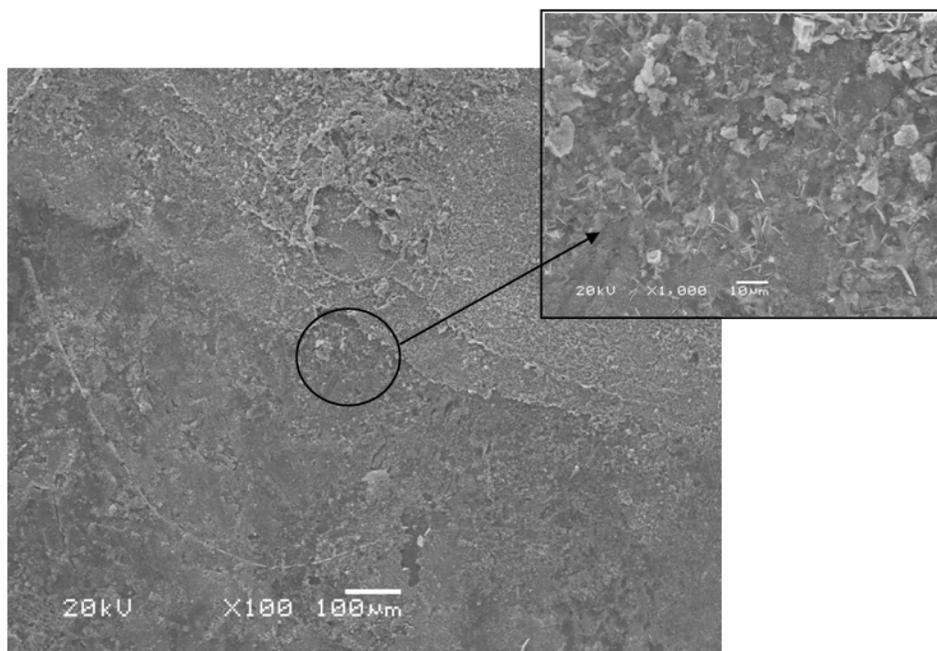


Figura 59: Micrografias obtidas ao MEV para o aço galvanizado sem revestimento após os ensaios de impedância eletroquímica.

5.4.4. Conclusões parciais

Como pode-se observar o sistema T3AN01 que obteve uma espessura de camada alta, não apresentou fissuras nem deslocamento, justificando o melhor desempenho desse revestimento em relação aos outros estudados. O sistema T4AN01 apresenta espessura de camada semelhante ao T3AN01 porém com fissuras em todo o revestimento. Em relação ao sistema T0AN01, este apresentou espessura de camada regular, porém observaram-se fissuras nesse revestimento, o que justifica o baixo desempenho desse revestimento nos ensaios eletroquímicos. Os sistemas T2AN01 e T1AN01 obtiveram os dois menores valores de espessuras de camadas em relação aos outros sistemas, porém o T2AN01 obteve um melhor desempenho devido ao revestimento não apresentar fissuras. Para o sistema T1AN01 este apresentou pequenas fissuras e a formação de um filme descontínuo justificando os resultados não satisfatórios nos ensaios eletroquímicos.

Pode-se observar ainda que os resultados obtidos mostraram que os filmes híbridos siloxano-PMMA estudados apresentaram uma cobertura regular sobre o revestimento de zinco. No entanto, foram verificadas discontinuidades (poros) e

fissuras foi observadas em alguns revestimentos na superfície do filme silano que comprometeram o mecanismo de proteção por barreira desse filme. Ainda assim, foi possível observar o deslocamento dos potenciais de circuito aberto no sentido de potenciais menos ativos após a aplicação do filme silano. Os resultados de EIE mostraram que o revestimento T3AN01 foi o que apresentou, entre os filmes estudados, o melhor desempenho devido a sua alta espessura de camada e à formação de um filme sem fissuras e descontinuidades sendo esse uma alternativa bastante eficiente e promissora para a substituição do uso de camadas de conversão química baseadas em banhos contendo Cr (VI).

6. CONCLUSÕES GERAIS

Através dos resultados mostrados neste trabalho conclui-se que a temperatura e o processo de cura influenciaram nos filmes híbridos formados e que o melhor sistema foi o de cura térmica (20 minutos a 60°C), mas ainda assim houve a formação de descontinuidades no filme. O processo de cura ao ar foi ineficiente, pois as análises por infravermelho e determinação do ângulo de contato mostraram que o sistema AG/Sol-gelAR, apresentou maior quantidade de grupos hidrofílicos, ou seja, para esse sistema não houve a formação de uma rede, tampouco a criação de propriedades de barreira no filme formado.

O sistema AG/Sol-gelUV foi o que apresentou o pior desempenho com relação à resistência à corrosão, pois no filme obtido houve a formação de pequenas fissuras, indicando o comprometimento da aderência do filme ao substrato. Isso se deve ao fato que conforme mostrado na literatura a hidrólise combinada com reações fotoquímicas sob radiação ultravioleta pode acarretar transformações químicas nos filmes de silanos e levá-los à degradação.

Os resultados obtidos mostraram que os sistemas estudados sem decapagem química (pH3SD e pH5SD) apresentaram uma cobertura regular sobre o aço galvanizado, ainda que descontinuidades (fissuras) tenham sido observadas na superfície do filme. O processo de decapagem prejudicou a aderência do filme, e possivelmente a formação do mesmo sobre o substrato, comprometendo dessa forma o desempenho quanto à resistência à corrosão.

Ficou evidenciado também, o efeito do pH da solução de silano. O filme obtido com pH=3 e sem decapagem química (pH3SD) apresentou melhor desempenho quanto à resistência à corrosão.

Os resultados obtidos para os filmes híbridos sobre a influência do tempo de permanência no sol mostraram que todos os sistemas estudados (2, 10 e 15 minutos) apresentaram uma cobertura regular sobre o aço galvanizado, porém, descontinuidades (fissuras) foram observadas na superfície do filme silano, conforme avaliação por MEV, monitoramento do potencial de circuito aberto e os resultados obtidos a partir da técnica de impedância eletroquímica.

O revestimento AG/Sol-gel2i apresentou maior molhabilidade e menor valor para o módulo de impedância, comparativamente aos demais sistemas, o que indica que o tempo de permanência de 2 minutos no sol foi ineficiente para a formação de uma camada barreira protetiva. Portanto, ficou evidenciado o efeito do tempo de permanência no sol sobre a uniformidade e conseqüentemente sobre a resistência à corrosão dos filmes híbridos obtidos. Esses resultados indicam que maiores tempos de permanência no sol permitem a obtenção de filmes com maior regularidade de cobertura e conseqüentemente com melhor efeito barreira. Os filmes obtidos com 10 (AG/Sol-gel10i) e 15 minutos (AG/Sol-gel15i) de permanência no sol apresentaram melhor desempenho quanto à resistência à corrosão.

Os resultados obtidos mostraram que os filmes híbridos siloxano-PMMA estudados apresentaram uma cobertura regular sobre o revestimento de zinco tendo sido verificadas, no entanto, descontinuidades (poros), fissuras e deslocamento em alguns revestimentos na superfície do filme silano e que comprometeram o mecanismo de proteção por barreira desse filme. Ainda assim, foi possível observar o deslocamento dos potenciais de circuito aberto no sentido de potenciais menos ativos após a aplicação do filme silano. Os resultados de EIE mostraram que o revestimento T3AN01 foi o que apresentou entre os filmes estudados o melhor desempenho devido a sua alta espessura de camada e da formação de um filme sem fissuras e descontinuidades sendo esse uma alternativa bastante eficiente e promissora para a substituição do uso de camadas de conversão química baseadas em banhos contendo Cr(VI).

7. SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

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

- Aplicação de sistemas de pinturas automotivos sobre o sistema T3AN01. Caracterização do grau de aderência, flexibilidade e resistência à corrosão do sistema silano/tinta através da espectroscopia de impedância eletroquímica.
- Completar a caracterização microestrutural do filme através de espectroscopia Raman.
- Aplicação da dupla camada de silano, sendo a primeira camada de um silano não funcional e a segunda camada de um silano funcional sobre o aço galvanizado a fim de verificar através de técnicas eletroquímicas a resistência à corrosão.

8. TRABALHOS PUBLICADOS

Artigos completos publicados em periódicos

1. KUNST, S. R.; KORB, M. A.; MATOS J. F.; MALFATTI, C. F.; Desarrollo de revestimientos protectores a base de silanos para la protección de aceros galvanizados. Revista Internacional Información Tecnológica. v. 22, n. 5, setembro de 2011, Chile (aceito).

Trabalhos completos publicados em anais de evento

1. KUNST, S. R.; BRANDOLT, C. S.; OLIVEIRA, C. T.; MENEZES, T. L. ; CORREA, P. S.; MALFATTI, C. F.; Elaboration and characterization of silanes as pre-treatment in corrosion resistance of galvanized steel. In: XII International Macromolecular Colloquium, 2010, Gramado. **Anais do XII International Macromolecular Colloquium**, 2010.

2. KUNST, S. R.; MENEZES, T. L.; BRANDOLT, C.S.; CORREA, P. S.; TESSARO, G.; MALFATTI, C. F.; Elaboração e caracterização de filmes silanos aplicados sobre a liga AA2024T3: efeito da temperatura de cura. In: XVIII Congresso Brasileiro de Engenharia Química, 2010, Foz do Iguaçu. **Anais do XVIII Congresso Brasileiro de Engenharia Química**, 2010.

3. KUNST, S. R.; BAGGIO, T. F.; BRANDOLT, C.S.; OLIVEIRA, C.T.; MENEZES, T. L.; MALFATTI, C. F.; Obtenção e caracterização de revestimentos protetores a base de silanos para a proteção do aço galvanizado. In: **Anais do XVIII Congresso Brasileiro de Engenharia Química**, 2010, Foz do Iguaçu. XVIII Congresso Brasileiro de Engenharia Química, 2010.

4. BAGGIO, T. F.; KUNST, S. R.; COSTA, M. V.; MULLER, I. L.; SILVA FILHO, L. C. P.; MALFATTI, C. F.; Elaboração e caracterização de filme silanos aplicados sobre aço CA50. In: **Anais do Intercorr 2010**, Fortaleza - Ceará.

5. KUNST, S. R.; COSTA, M.V.; CORREA, P. S.; Malfatti, C. F.; BONINO, Jean-pierre; XUEREB, E.; Elaboração e caracterização de filmes de silano obtidos a partir de um sol constituído por 3-(trimetoxisililpropil)metacrilato e tetraetoxisilano sobre a liga AA2024T3. In: **Anais do Intercorr 2010**, Fortaleza - Ceará.

6. KUNST, S. R.; TESSARO, G.; BRANDOLT, C. S.; MENEZES, T. L.; OLIVEIRA, C. T.; Malfatti, C. F.; Influência da cura do silano como pré-tratamento na resistência à corrosão do aço galvanizado para a Indústria da Construção Civil. In: Congresso Brasileiro do Concreto, 2010, Fortaleza. **Anais do 52º Congresso Brasileiro do Concreto**, 2010.

7. KUNST, S. R.; CORREA, P. S.; OLIVEIRA, C. T.; MENEZES, T. L.; Malfatti, C. F.; Elaboração e caracterização de filmes de silanos aplicados sobre o alumínio AA2024-T3 sob a influência de cura do pré-tratamento. In: Congresso Brasileiro de Engenharia e Ciências dos materiais, 2010, Campos do Jordão. **Anais do 19º CBECiMat - Congresso Brasileiro de Engenharia e Ciência dos Materiais**, 2010.

8. BAGGIO, T. F.; KUNST, S. R.; OLIVEIRA, C.T.; MENEZES, T. L.; SILVA FILHO, L. C. P.; Malfatti, C. F.; Elaboração e caracterização de filmes de silano viniltrimetoxisilano como pré-tratamento do aço galvanizado para proteção contra corrosão. In: 19º CBECiMat - Congresso Brasileiro de Engenharia e Ciência dos Materiais, 2010, Campos de Jordão. **Anais do 19º CBECiMat - Congresso Brasileiro de Engenharia e Ciência dos Materiais**, 2010. v. 19º.

9. KUNST, S. R.; CORREA, P. S.; BRANDOLT, C.S.; OLIVEIRA, C.T.; MENEZES, T. L.; Malfatti, C. F.; Resistência à corrosão do aço galvanizado pós-tratado com os precursores silanos TMSPMA e TEOS com adição de PMMA. In: 19º CBECiMat - Congresso Brasileiro de Engenharia e Ciência dos Materiais, 2010, Campos de Jordão. **Anais do 19º CBECiMat - Congresso Brasileiro de Engenharia e Ciência dos Materiais**, 2010. v. 19º.

10. CORREA, P. S.; KUNST, S. R.; BRANDOLT, C. S.; OLIVEIRA, C. T.; MENEZES, T. L.; MALFATTI, C. F.; Resistência à corrosão do aço galvanizado pós-tratado com filmes de BTSE e Z-6341 com adição de íons de cério. In: 19º CBECiMat - Congresso Brasileiro de Engenharia e Ciência dos Materiais, 2010, Campos de Jordão. **Anais do 19º CBECiMat - Congresso Brasileiro de Engenharia e Ciência dos Materiais**, 2010. v. 19º.

11. BRANDOLT, C. S.; KUNST, S. R.; FALCADE, T.; OLIVEIRA, C. T.; MENEZES, T. L.; MALFATTI, C. F.; Avaliação do efeito da temperatura de cura e da concentração do composto alcoxissilano organofuncional com um óxido metálico na obtenção de filmes para a proteção contra corrosão do aço galvanizado. In: 19º CBECiMat - Congresso Brasileiro de Engenharia e Ciência dos Materiais, 2010, Campos de Jordão. **Anais do 19º CBECiMat - Congresso Brasileiro de Engenharia e Ciência dos Materiais**, 2010. v. 19º.

12. KUNST, S. R.; MENEZES, T. L.; SANTOS J. G.; KORB, M. A.; TESSARO G.; MALFATTI, C. F.; Resistência à corrosão do aço galvanizado pós-tratado com o precursor silano BTSE: influência da concentração. **Anais do 11º Coteq – Conferência sobre tecnologia e equipamentos**, 2011 em Porto de Galinhas – Pernambuco.

13. KUNST, S. R.; TESSARO G.; SOUZA J. G.; KORB, M. A.; MULLER I. L.; MALFATTI, C. F.; Elaboração e caracterização de filmes de silano obtidos a partir de um sol constituído por 3-(trimetoxisililpropil)metacrilato e tetraetoxissilano com adição de íons cério. **Anais do 11º Coteq – Conferência sobre tecnologia e equipamentos**, 2011 em Porto de Galinhas – Pernambuco.

14. KUNST, S. R.; TESSARO G.; SANTOS J. G.; KORB, M. A.; OLIVEIRA C. T.; MALFATTI, C. F.; Influência do pH e da preparação da superfície sobre a resistência à corrosão do aço galvanizado pós-tratado com os precursores silanos TMSPMA e TEOS com adição de íons cério. **Anais do 11º Coteq – Conferência sobre tecnologia e equipamentos**, 2011 em Porto de Galinhas – Pernambuco.

15. KUNST, S. R.; MENEZES, T. L.; SANTOS J. G.; KORB, M. A.; TESSARO G.; MALFATTI, C. F.; Elaboração e caracterização de filmes silanos com adição de fotoiniciadores para o sistema de cura UV sobre o aço galvanizado. **Anais do 11° Coteq – Conferência sobre tecnologia e equipamentos**, 2011 em Porto de Galinhas – Pernambuco.
16. KUNST, S. R.; TESSARO G.; SANTOS J. G.; KORB, M. A.; OLIVEIRA C. T.; MALFATTI, C. F.; Resistência à corrosão da liga de alumínio AA2024-T3 pós-tratado com os precursores silanos TMSPMA e TEOS com adição de PMMA e sob efeito da temperatura. **Anais do 11° Coteq – Conferência sobre tecnologia e equipamentos**, 2011 em Porto de Galinhas – Pernambuco.
17. KUNST, S. R.; VIEIRA D.; SOUZA J. G.; KORB, M. A.; MULLER I. L.; MALFATTI, C. F.; Resistência à corrosão do aço galvanizado pós-tratado com os precursores silanos TMSPMA e TEOS: efeito do tempo de imersão em solução. **Anais do 66° ABM – Congresso Brasileiro de Metalurgia**, 2011 em São Paulo – SP.
18. KUNST, S. R.; MOURA C. R.; SANTOS J. G.; MENEZES, T. L.; OLIVEIRA C. T.; MALFATTI, C. F.; Resistência à corrosão do aço galvanizado pós-tratado com o precursor silano GPTMS: influência da velocidade de retirada. **Anais do 66° ABM – Congresso Brasileiro de Metalurgia**, 2011 em São Paulo – SP.
19. KUNST, S. R.; MENEZES, T. L.; VIEIRA D.; KRISCHER C. A.; KORB, M. A.; MALFATTI, C. F.; Pré-tratamento ecologicamente correto nos processos de pintura industrial para aço galvanizado e efeito barreira contra a corrosão. **Anais do 66° ABM – Congresso Brasileiro de Metalurgia**, 2011 em São Paulo – SP.
20. KUNST, S. R.; VIEIRA D.; KORB, M. A.; SANTOS J. G.; MENEZES, T. L.; MALFATTI, C. F.; Filmes híbridos obtidos a partir dos precursores silanos 3-(trimetoxisililpropil)metacrilato (TMSPMA) e Tetraetoxisilano (TEOS) com adição de íons cério: influência do processo de cura. **Anais do 66° ABM – Congresso Brasileiro de Metalurgia**, 2011 em São Paulo – SP.

Resumos publicados em anais de congressos

1. BRANDOLT, C.S.; KUNST, S. R.; CORREA, P. S.; MENEZES, T. L.; OLIVEIRA, C.T.; MALFATTI, C. F.; Aço galvanizado revestido com filme de silanos gama-glicidoxipropiltrimetoxisilano e viniltrimetoxisilano submetidos à cura térmica e cura por luz ultravioleta. In: **Feira de Iniciação Científica, 2010, Universidade Feevale em Novo Hamburgo.**

9. ANEXO

Impedâncias da influência da quantidade de TEOS/TMSM adicionada no híbrido com adição PMMA representadas em diagrama de Nyquist.

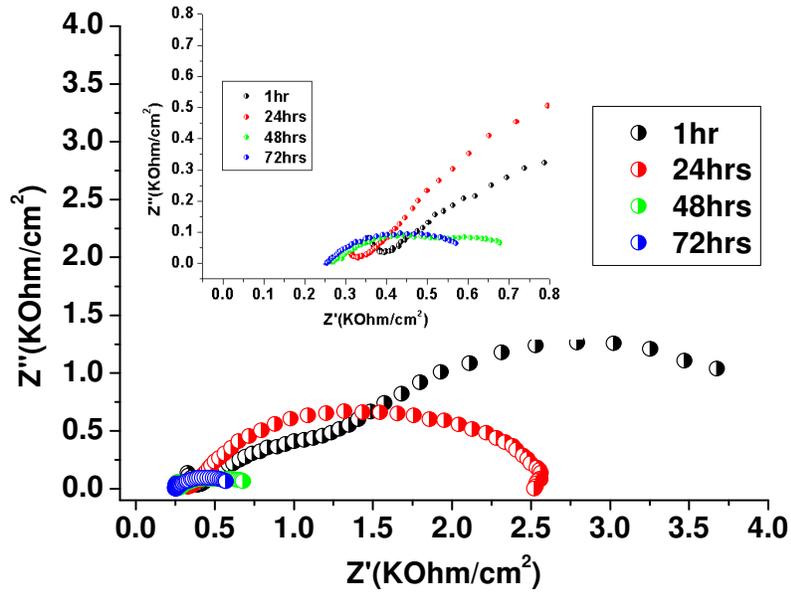


Figura 60: Aço galvanizado sem revestimento em 72 horas de imersão em NaCl 0,05 M.

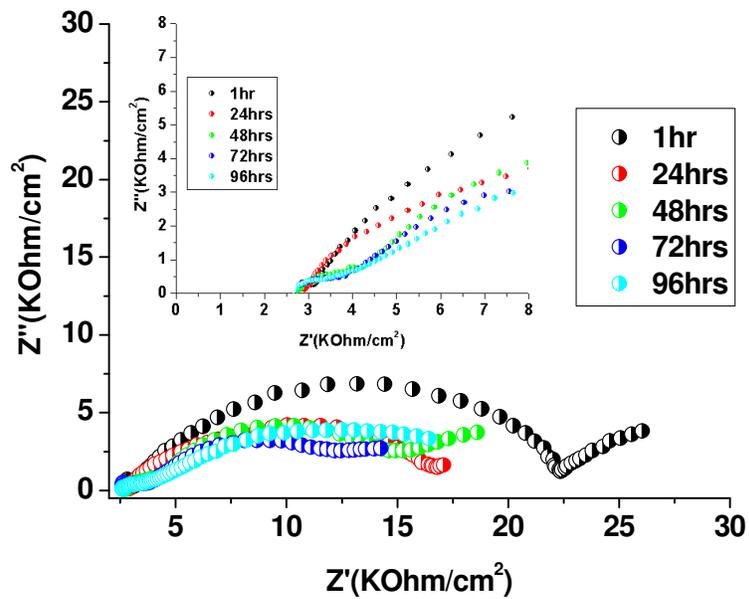


Figura 61: Revestimento T0AN01 em 96 horas de imersão em NaCl 0,05 M.

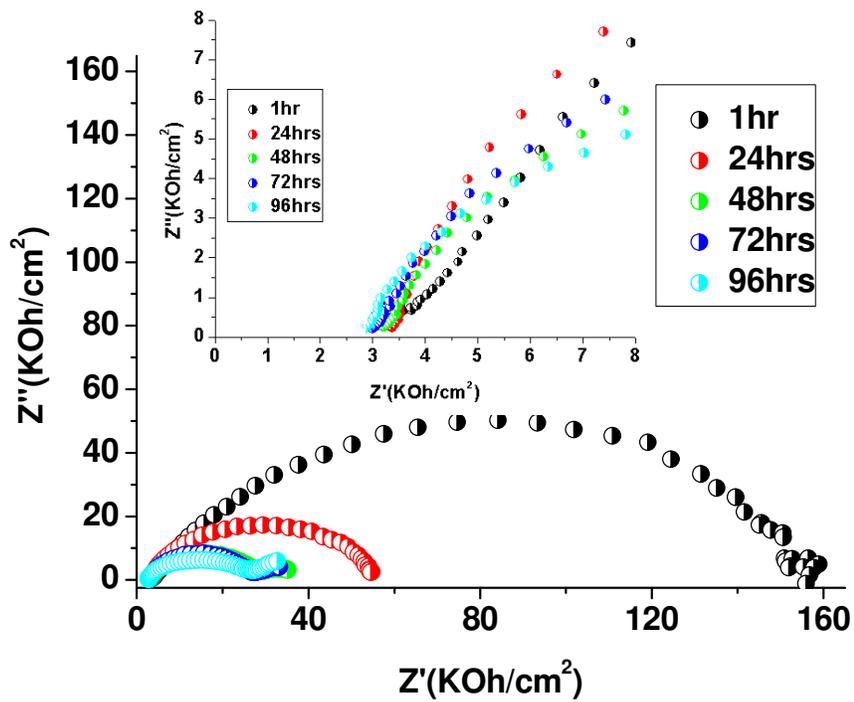


Figura 62: Revestimento T1AN01 em 96 horas de imersão em NaCl 0,05 M.

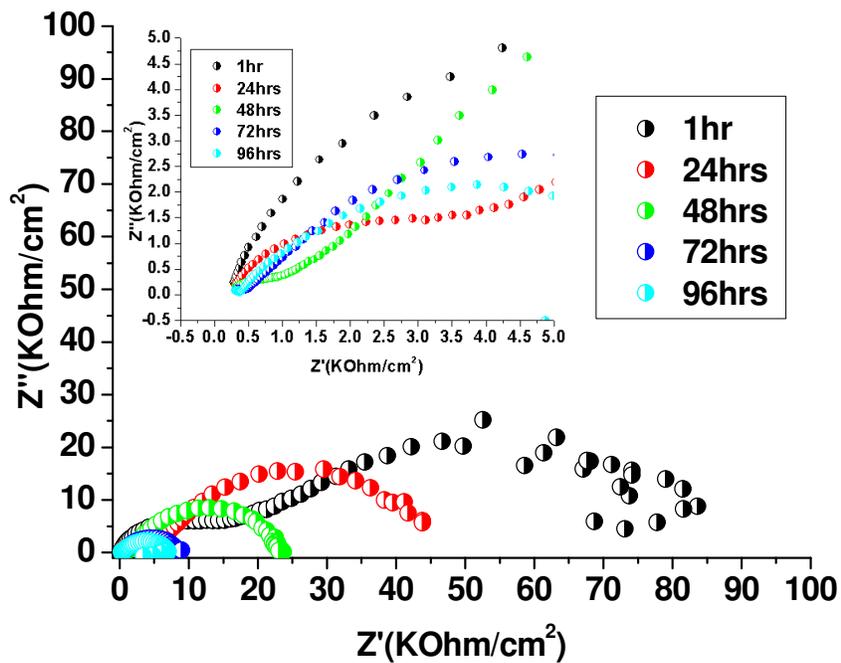


Figura 63: Revestimento T2AN01 em 96 horas de imersão em NaCl 0,05 M.

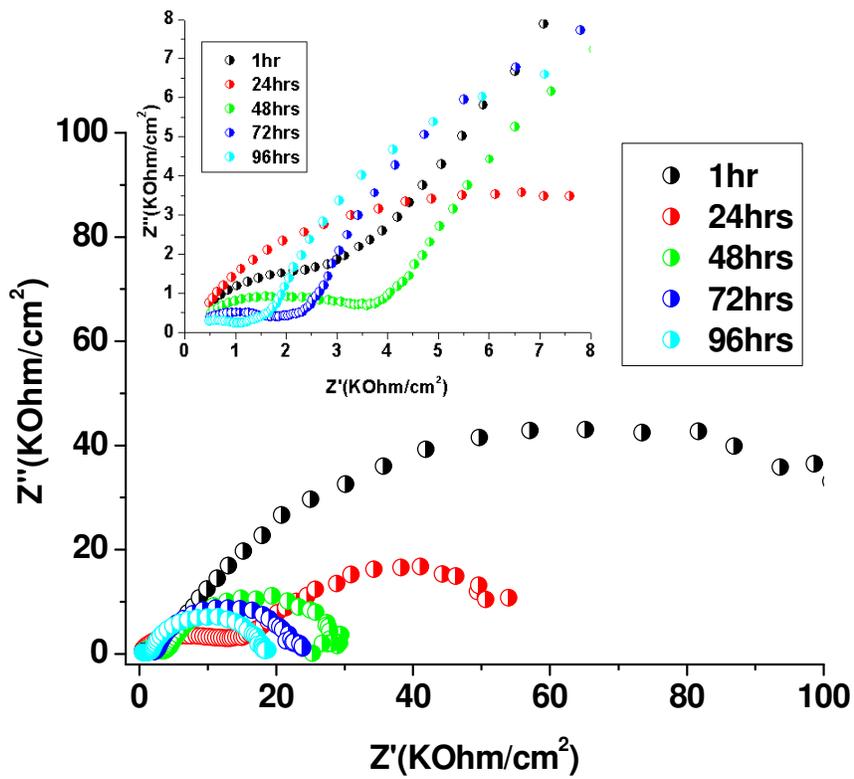


Figura 64: Revestimento T3AN01 em 96 horas de imersão em NaCl 0,05 M.

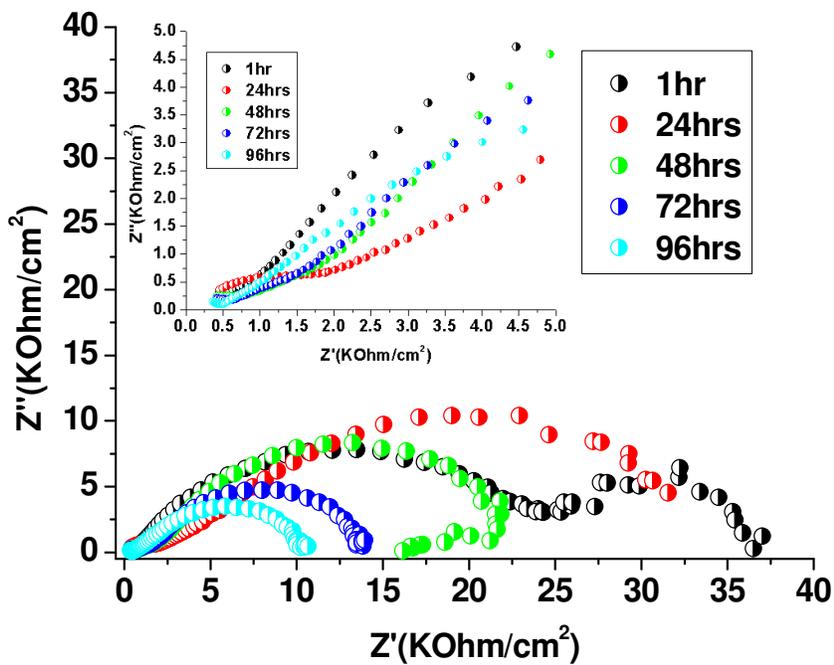


Figura 65: Revestimento T4AN01 em 96 horas de imersão em NaCl 0,05 M.

Impedâncias da influência da quantidade de TEOS/TMSM adicionada no híbrido com adição PMMA representadas em diagrama de Bode

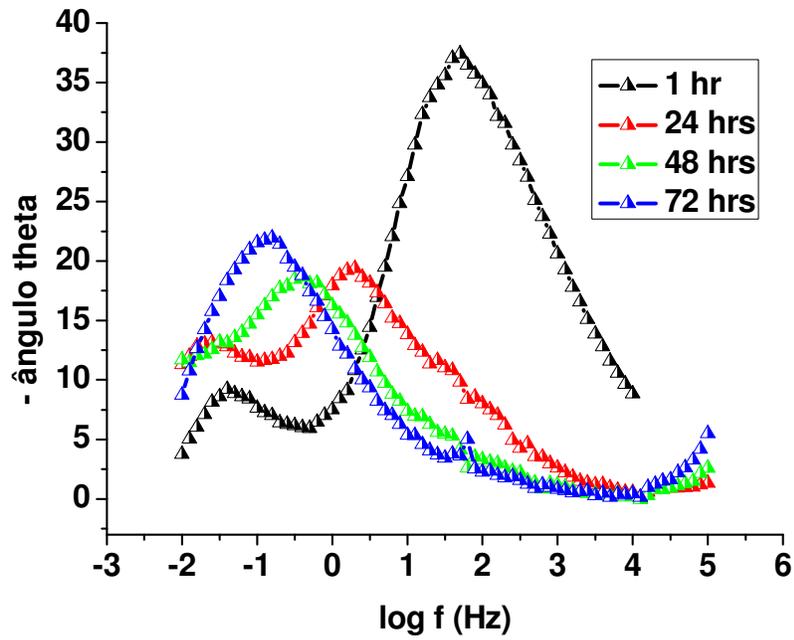


Figura 66: Aço galvanizado sem revestimento em 72 horas de imersão em NaCl 0,05 M.

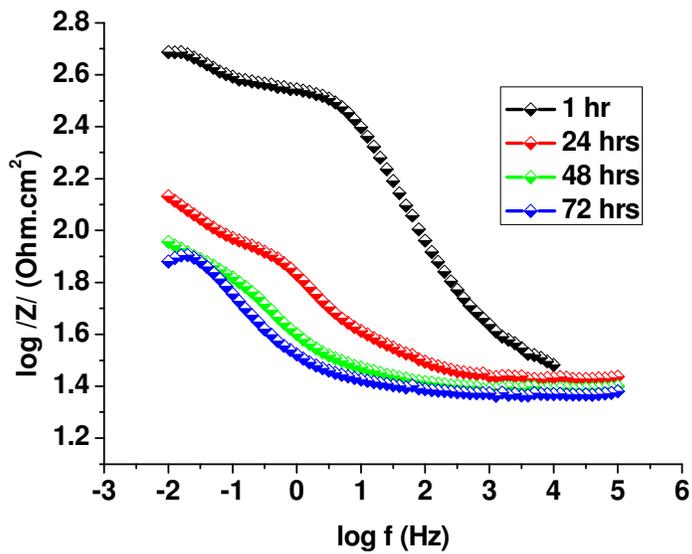


Figura 67: Gráfico do módulo de impedância para o aço galvanizado sem revestimento em 72 horas de imersão em NaCl 0,05 M.

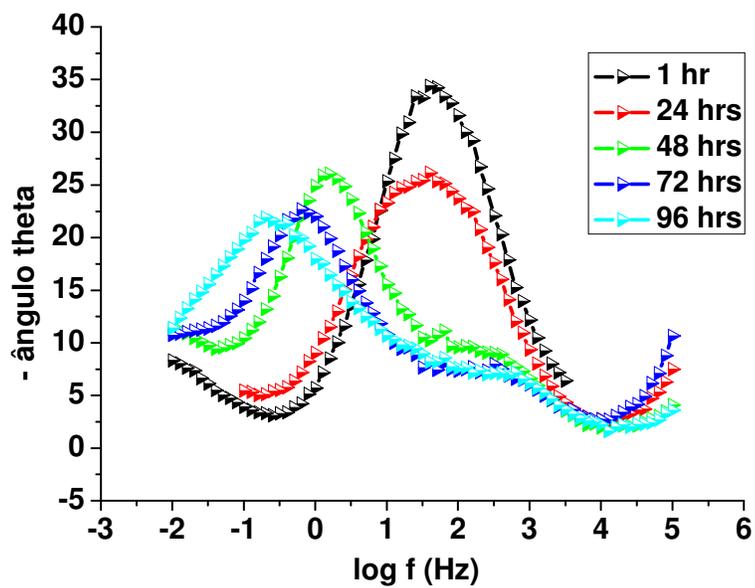


Figura 68: Revestimento T0AN01 em 96 horas de imersão em NaCl 0,05 M.

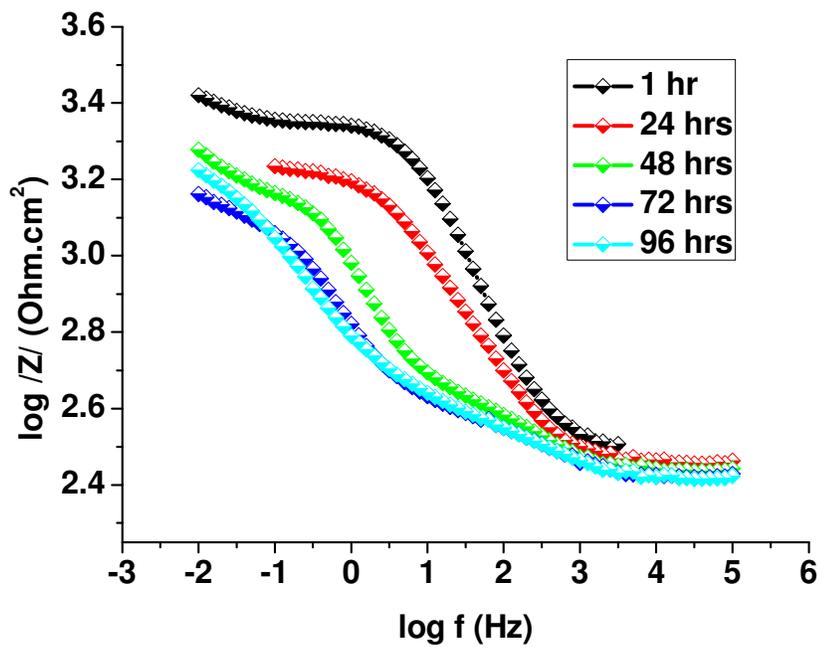


Figura 69: Gráfico do módulo de impedância para o revestimento T0AN01 em 96 horas de imersão em NaCl 0,05 M.

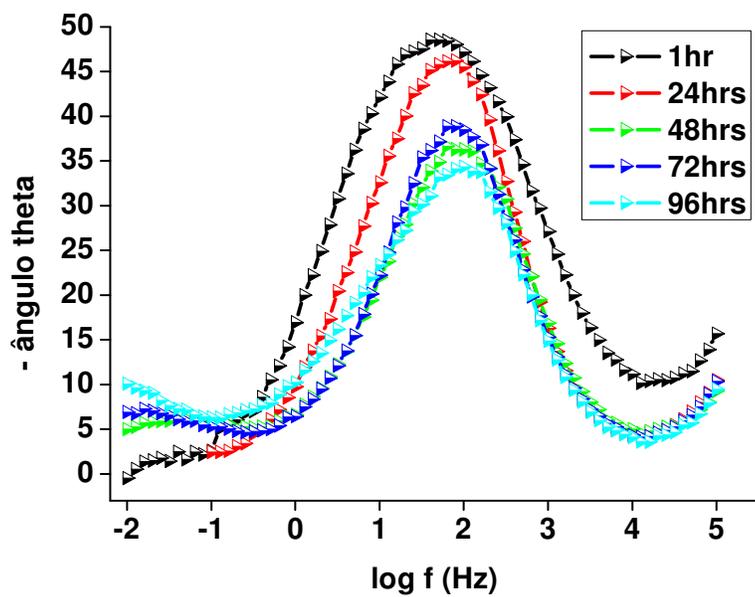


Figura 70: Revestimento T1AN01 em 96 horas de imersão em NaCl 0,05 M.

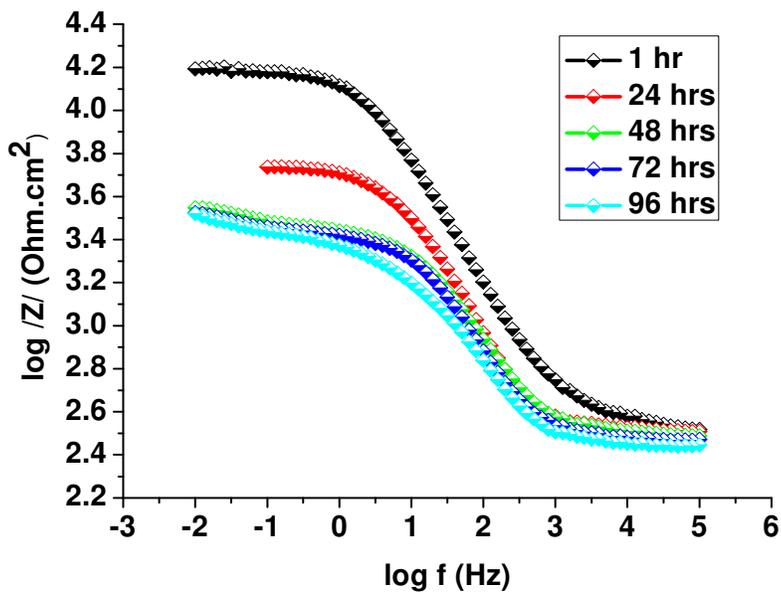


Figura 71: Módulo de impedância para o revestimento T1AN01 em 96 horas de imersão em NaCl 0,05 M.

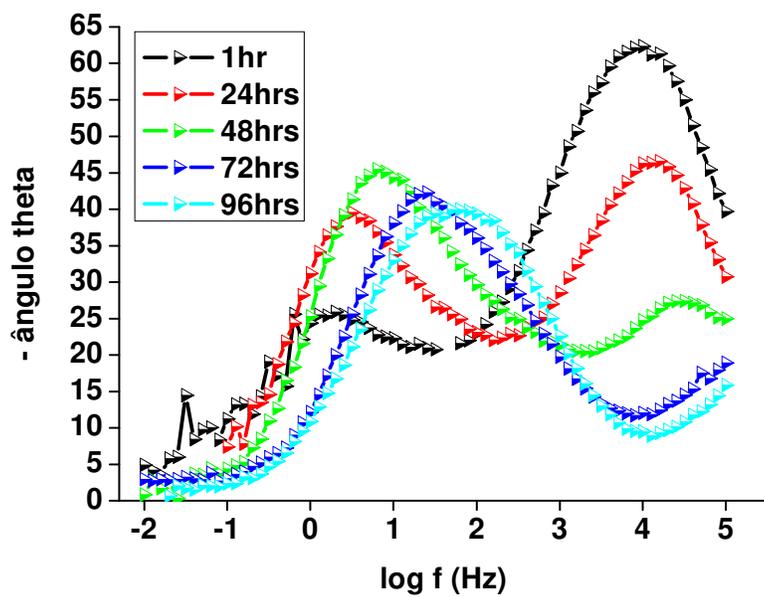


Figura 72: Revestimento T2AN01 em 96 horas de imersão em NaCl 0,05 M.

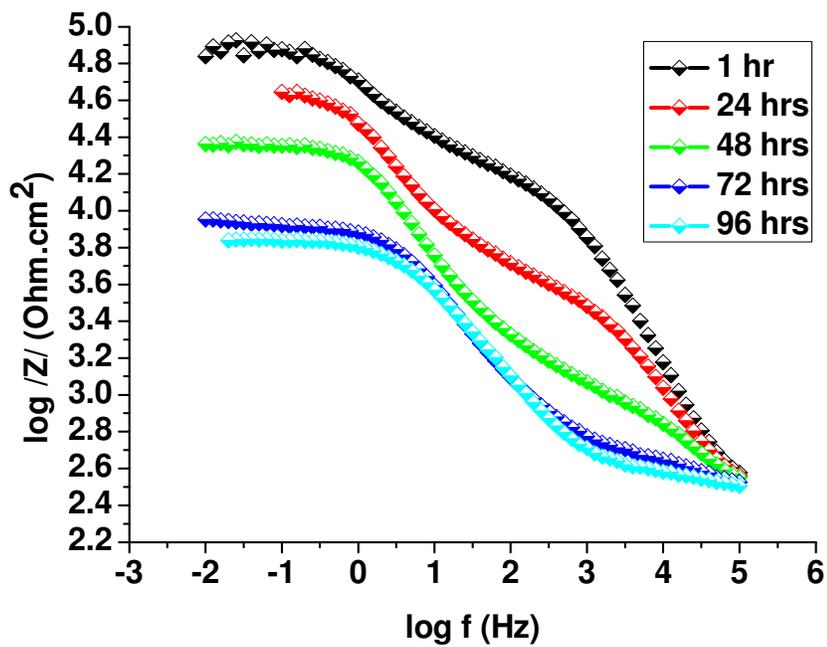


Figura 73: Módulo da impedância para o revestimento T2AN01 em 96 horas de imersão em NaCl 0,05 M.

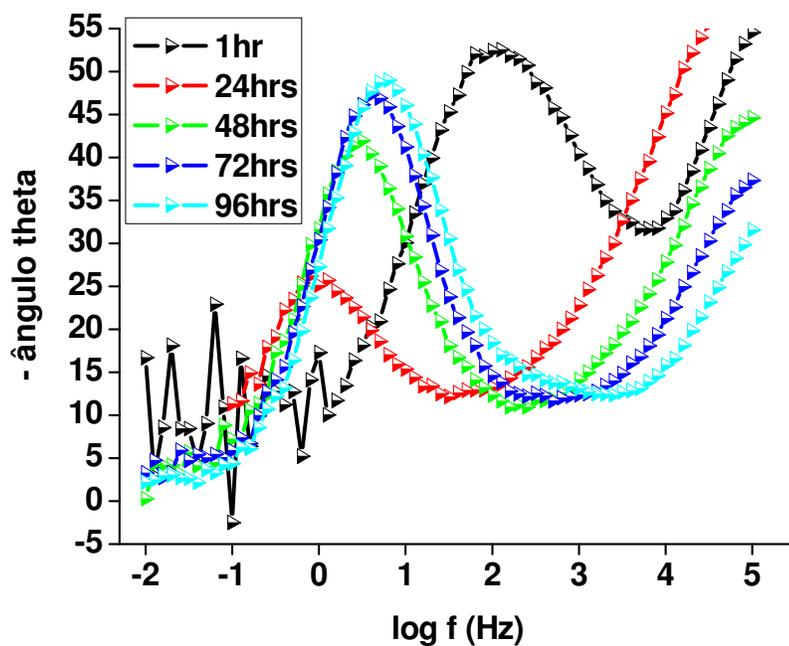


Figura 74: Revestimento T3AN01 em 96 horas de imersão em NaCl 0,05 M.

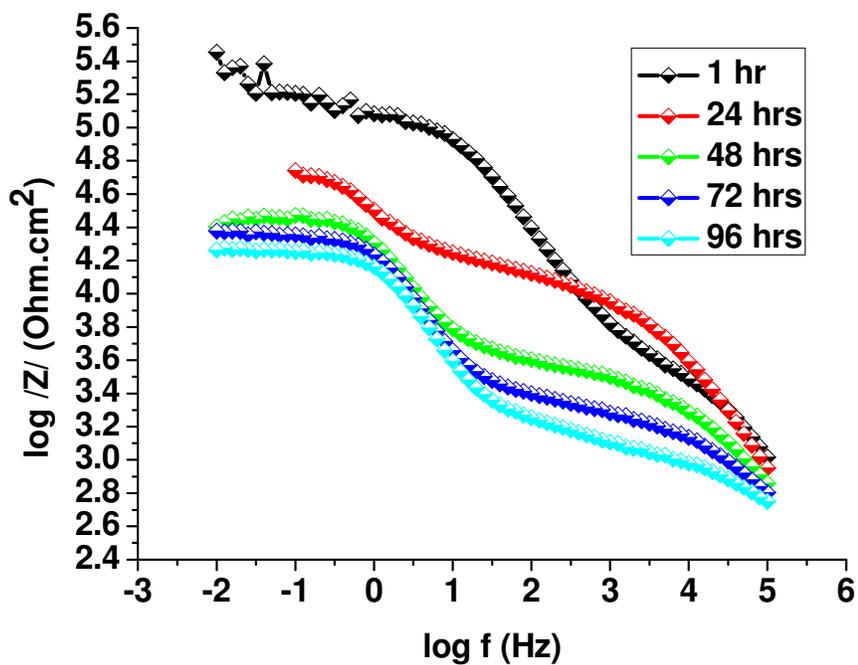


Figura 75: Módulo de impedância para o revestimento T3AN01 em 96 horas de imersão em NaCl 0,05 M.

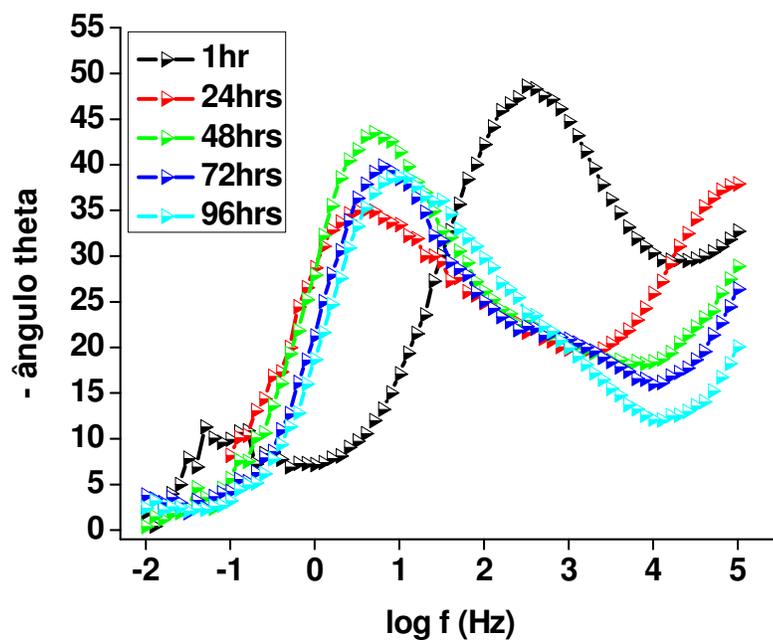


Figura 76: Revestimento T4AN01 em 96 horas de imersão em NaCl 0,05 M.

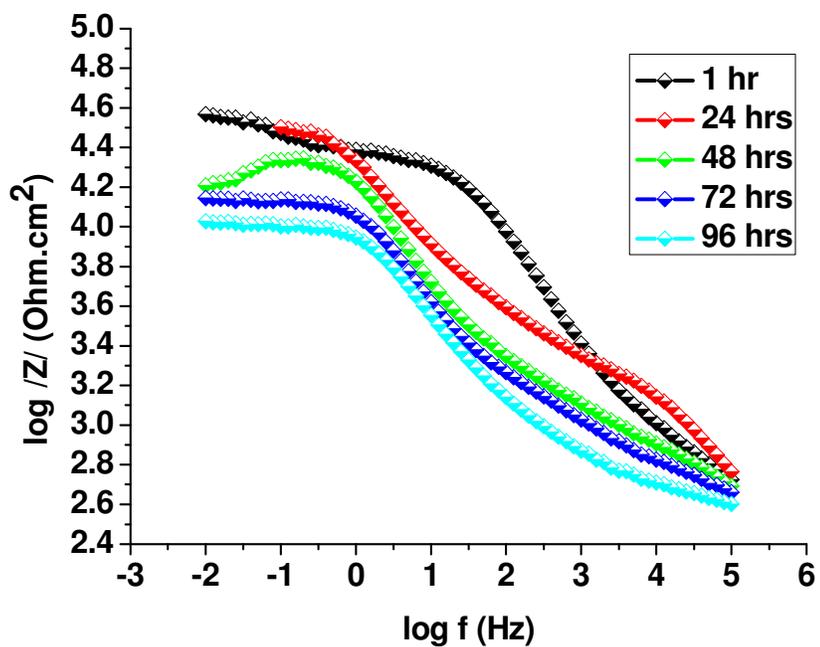


Figura 77: Módulo de impedância para o revestimento T4AN01 em 96 horas de imersão em NaCl 0,05 M.

10. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- [1] E.R. Cabral and W.A. Mannheimen. “Galvanização, sua aplicação em equipamentos elétricos”. **Livro técnico s/a, indústria e comércio**, Rio de Janeiro, (1979).
- [2] D.A. Jones. “Principles and prevention of corrosion”; 2nd ed., **prentice-hall inc**; USA, p. 477 (1996).
- [3] EPA – Environmental Protection Agency. “Toxicological review of hexavalent chromiumre”; 1998. Disponível em: <http://www.epa.gov>. Acessado em: 15/12/2010.
- [4] W. Trabelsi, E. Triki, L. Dhouibi, M.G.S. Ferreira, M.F. Montemor. “An electrochemical and analytical assessment on the early corrosion behavior of galvanized steel pretreated with aminosilanes”. **Surface & Coatings Techonology**, 2004.
- [5] I.P. Aquino. “**Caracterização da superfície do aço-carbono ABNT 1008 revestida com organo-silanos por meio de técnicas eletroquímicas e físico-químicas**”. São Paulo, 2006 129p. Dissertação (mestrado) – Escola politécnica, Universidade de São Paulo.
- [6] L.D. Landau, B.G. Levich, **Acta Physiochim** 17, U.R.S.S, p. 42-54, 1942.
- [7] H. Dóhler, M. Ferenz, S. Herweth; “Utilização de silanos epóxi-funcionais como aditivos de aderência para revestimentos de liberação de silicone” – **Patente PI0603786-0A**, 2007.
- [8] B. Kavitha, P. Santhosh, M. Renukadevi, A. Kalpana, P. Shakkthivel, T. Vasudevan, “Role of organic additives on zinc coating”, **Surface & Coatings Technology**. vol. 201, p. 3438–3442, 2006.
- [9] IPT, “Corrosão e proteção contra corrosão em equipamentos e estruturas metálicas”, vol.2, p. 642, 1993.
- [10] A.J Stravos, J.W. Gambrell, “Hot dip coatings”, **Metals Handbook**, v.13, p.432-445, 1992.

-
- [11] T. L. Meneses. “**Elaboração e caracterização de revestimentos compósitos de zinco com talco e bentonita**”. Porto Alegre, 2008, 88p. **Dissertação (mestrado)** – Programa de pós-graduação em engenharia de minas, metalúrgica e de materiais (PPGEM) – Universidade Federal do Rio Grande do Sul.
- [12] F. Scatolin, “Estudo dos parâmetros operacionais de cromatização de arames galvanizados”. **Trabalho de diplomação do curso de Engenharia de Materiais - UFRGS**, 2005.
- [13] A. R. Marder, “The metallurgy of zinc-coated steel”, **Progress in Materials Science**, vol. 45, p. 193 – 213, 2000.
- [14] American Galvanizers Association. “Hot-Dip Galvanizing for Corrosion Protection of Steel Products”, 2000. Disponível em: http://www.galvanizeit.org/images/uploads/publicationPDFs/SP_COOR_00.pdf. Acessado em: janeiro 2011.
- [15] F. W. Eppensteiner, M. R. Jenkins, “Chromate conversion coatings”, **Metal Finishing**, v. 97, p. 494-506, 1999.
- [16] EPA – Environmental Protection Agency. Toxicological review of hexavalent chromium, 1998. Disponível em: <http://www.epa.gov>. Acessado em fevereiro de 2011.
- [17] A. M. Cabral, W. Trabelsi, R. Serra, M. F. Montemor, M. L. Zheludkevich, M. G. S. Ferreira. “The corrosion resistance of hot dip galvanized steel and AA2024-T3 pre-treated with bis-[triethoxysilylpropyl]tetrasulfide solutions doped with $Ce(NO_3)_3$ ”, **Corrosion Science**, v. 48, p. 3740-3758, 2006.
- [18] K. A. Yasakau, M. L. Zheludkevich, O. V. Karavai, M. G. S. Ferreira, “Influence of inhibitor addition on the corrosion protection performance of sol-gel coatings on AA2024”, **Progress in Organic Coatings**, v. 63, p. 352-361, 2007.
- [19] V. Palanivel, Y. Huang, W. J. V. Ooij, “Effects of addition of corrosion inhibitor to silane films on the performance of AA2024-T3 in a 0,5M NaCl solution”, **Progress in Organic Coatings**, v. 53, p. 153-168, 2005.

-
- [20] V. Palanivel. “**Modified silane thin films as an alternative to chromates for corrosion protection of AA2024-T3 alloy**”. Dissertation – Department of Materials Science and Engineering – University of Cincinnati, Ohio, 2003a.
- [21] D. Zhu, W. J. V. Ooij. “Corrosion protection of AA2024-T3 by bis-[triethoxysilylpropyl]tetrasulfide in chloride solution parte 2: mechanism for corrosion protection”. **Corrosion Science**, v. 45, p. 2177-2197, 2003.
- [22] W. J. V. Ooij, D. Zhu. “Electrochemical Impedance Spectroscopy of Bis-[Triethoxysilylpropyl]Tetrasulfide on AA2024-T3 Substrates”, **Corrosion**, v. 57, p. 413-427, 2001.
- [23] L. K. Wu, L. Liu, J. Li, J. M. Hu, J. Q. Zhang, C. N. Cao. “Electrodeposition of cerium III modified bis-[triethoxysilylpropyl]tetra-sulphide films on AA2024-T3 (aluminum alloy) for corrosion protection”, **Surface & Coatings Technology**, v. 204, p. 3920-3926, 2010.
- [24] F. Zuchi, V. Grassi, A. Frignani, G. Trabanelli. “Inhibition of copper corrosion by silane coatings”, **Corrosion Science**, v. 46, p. 2853-2865, 2004.
- [25] V. Subramanian, W. J. V. Ooij. “Effect of the amine functional group on corrosion rate of iron coated with organofunctional silanes”, **Corrosion**, v. 54, p. 204-215, 1998.
- [26] M. Ciéslik, K. Engvall, J. Pan, A. Kotarba. “Silane-parylene coating for improving corrosion resistance of stainless steel 316L implant material”, **Corrosion Science**, V. 53, p. 296-301, 2011.
- [27] W. Yuan, W. J. V. Ooij. “Characterization of organofunctional silanes films on zinc substrates”, **Jornal of Colloid and Interface Science**, v. 185, p. 197-209, 1997.
- [28] P. Wang, D. Zhang, R. Qiu, B. Hou. “Super-hydrophobic film prepared on zinc as corrosion barrier”, **Corrosion Science**, article in press, 2011.
- [29] F. Zuchi, V. Grassi, A. Frignani, C. Monticelli, G. Trabanelli. “Influence of silane treatment on the corrosion resistance of WE A43 magnesium alloy”, **Surface & Coating Technology**, 2005.

-
- [30] M. L. Zheludkevich, R. Serra, M. F. Montemor, I. M. Salvado, M. G. S. Ferreira. **Surface & Coatings Technology**, v. 200, p. 3084-3094, 2006.
- [31] A. M. Cabral, R. G. Duarte, M. F. Montemor, M. G. S. Ferreira. **Progress in Organic Coatings**, v. 54, p. 322-331, 2005.
- [32] Ji-Ming Hu, Liang Liu, Jian-Qing Zhang, Chu-Nan Cao. **Electrochimica Acta**, v. 51, p. 3944-3949, 2006.
- [33] D. Cangialosi, P. T. Mcgrail, G. Emmerson, A. Valenza, E. Calderaro, G. Spadaro. "Properties and morphology of PMMA/ABN blends obtained via MMA in situ polymerization through γ -rays", **Nuclear Instruments & Methods in Physics Research B**, v. 185, p. 262-266, 2001.
- [34] Y. T. Shieh, K. H. Liu, T. L. Lin. "Effetc of supercritical CO₂ on morphology of compatible crystalline/amorphous PEO/PMMA blends", **The Journal Supercritical Fluids**, v. 28, p. 101-112, 2004.
- [35] V. H. V. Sarmiento, K. Dahmouche, S. H. Pulcinelli, C. V. Santilli, A. F. Craievichi. "Small- angle X-ray and nuclear magnetic resonance study of siloxane-PMMA hybrids prepared by the sol gel process", **Journal of Applied Crystallography**, v. 36, p. 473-477, 2003.
- [36] B. K. Coltrain, C. J. T. Landry, J. M. O'Reilly, A. M. Chamberlain, G. A. Rakes, J. S. Sedita, L. W. Kelts, M. R. Landry, V. K. Long. "Role of tralkoxysilane functionalization in the preparation of organic-inorganic composites", **Chemistry of Materials**, v. 5, p. 1445-1455, 1993.
- [37] J. U. Park, W. S. Kim, B. S. Bae. "Photoinduced low refractive index in a photosensitive organic-inorganic hybrid material", **Journal of Materials Chemistry**, v. 13, p. 738-741, 2003.
- [38] L. Delattre, C. Dupuy, F. Babonneau. "Characterization on the hydrolysis and polymerization processes of methacryloxypropyltrimethoxylane", **Journal of Sol-gel Science and Thecnology**, v. 2, p. 185-188, 1994.

-
- [39] S. Ono, H. Tsuge, Y. Nishi, S. I. Hirano. "Improvement of corrosion resistance of metals by an environmentally friendly silica coating method", **Journal of Sol-gel Science and Thecnology**, v. 29, p. 147-153, 2004.
- [40] W. Trabelsi, E. Triki, L. Dhoubi, M. G. S. Ferreira, M. L. Zheludkevich, M. F. Montemor. "The use of pre-treatments based on doped silane solutions for improve corrosion resistance of galvanized steel substrates", **Surface and Coatings Technology**, v. 200, p. 4240-4250, 2006.
- [41] M. F. Montemor, M. G. S. Ferreira. **Progress in Organic Coatings**, v. 60, p. 228-237, 2007.
- [42] D. Zhu, W. J. V. Ooij. "Corrosion protection of metals by water-based silane mixtures of bis-[trimethoxysilylpropyl]amine and vinyltriacetoxysilane", **Progress in Organic Coatings**, v. 49, p. 42-52, 2004b.
- [43] k. Aramaki. "Preparation of chromate free, self healing polymer films containing sodium silicate on zinc pretreated in a Cerium (III) nitrate solution for preventing zinc corrosion at scratches in 0.5M NaCl", **Corrosion Science**, V. 44, p. 1375-1389, 2002b.
- [44] R. G. Bucheit, S. B. Mamidipally, P. Schmutz, H. Guan. "Active corrosion protected in Ce-Modified hydrotalcite conversion coatings", **Corrosion**, v. 58, p. 3-14, 2002.
- [45] A. Decroly, J. P. Petitjean. "Study of the deposition of cerium oxide by conversion on to aluminium alloys", **Surface and Coatings Thecnology**, v. 194, p. 1-9, 2005.
- [46] K. Aramaki. "A self-healing protective film prepared on zinc by treatment in a $Ce(NO_3)_3$ solution and modification with $Ce(NO_3)_3$. **Corrosion Science**, v. 47, p. 1285-1298, 2005.
- [47] M.F. Montemor, M.G.S. Ferreira. **Electrochimica Acta**, v. 52, p. 7486-7495, 2007.
- [48] W. J. V. Ooij, T. F. Child. "Protecting metals with silanes coupling agents", **Chemtech**, p. 26-35, 1998.

-
- [49] W. J. V. Ooij. “Corrosion Protection Properties of Organofunctional Silanes – An Overview”, **Tsinghua Science and Technology**, v. 10, p. 639-664, 2005.
- [50] W. J. V. Ooij, D. Zhu, V. Palanivel, J. A. Lamar, M. Stacy. “Potencial of silanes for chromate replacement in metal finishing industries”, Department of Materials Science Engineering. University of Cincinnati, Ohio, 2002 , http://www.eng.uc.edu/~wvanooij/SILANE/pot_chromate_rpl.pdf. Acesso em 27 de fevereiro de 2011.
- [51] D. Zhu, W. J. V. Ooij. “Enhanced corrosion resistance of AA2024-T3 and hot-dip galvanized steel using a mixture of bis-[triethoxysilylpropyl]tetrasulfide and bis-[trimethoxysilylpropyl]amine”, **Electrochimica Acta**, v. 49, p. 1113-1125, 2004.
- [52] A. Franquet, C. L. Pen, H. Therryn, J. Vereecken. “Effect of bath concentration and curing time on the structure of non-functional thin organosilane layers on aluminium”, **Electrochimica Acta**, V. 48, p. 1245-1255, 2003a.
- [53] Teo et al. “Investigation of interfaces formed between bis-1,2-(triethoxysilyl)ethane (BTSE) and aluminium after different Forest Product Laboratory pre-treatment times”, **Applied Surface Science**, v. 221, p. 340-348, 2004.
- [54] D. Zhu. “Corrosion protection of metals by silane surface treatment”, Dissertation – Doctor of Philosophy. **Department of Materials and Engineering** – University of Cincinnati, Ohio, 2005.
- [55] R. Supplit, T. Koch, U. Schubert. **Corrosion Science**, v. 49, p. 3015-3023, 2007.
- [56] F. Deflorian, S. Rossi, L. Fedrizzi. **Electrochimica Acta**, v. 51, p. 6097-6103, 2006.
- [57] V. T. Schaftinghen, C. Le Pen, H. Therryn, F. Horzenberger. “Investigation of the barrier properties of silanes on cold rolled steel”, **Electrochimica Acta**, v. 49, p. 2997-3004, 2004.
- [58] F. M. Oliveira. “**Estudo da influência de organo-silanos na resistência à corrosão de aço-carbono por meio de técnicas eletroquímicas**”. Tese (Doutorado) – Escola Politécnica, Universidade de São Paulo, São Paulo, 2006.

-
- [59] N. Capiotto. “**Uso de silano BTSE como protetivo contra a corrosão de laminados de aço carbono**”. Dissertação (mestrado) - Escola Politécnica, Universidade de São Paulo, São Paulo, 2006.
- [60] P. H. Suegama, A. A. C. Recco, A. P. Tschiptschin, I. V. Aoki. “Influence of silica nanoparticles added to an organosilane film on carbon steel electrochemical and tribological behavior”, *Progress Organic Coatings*, Lausame, 2006.
- [61] D. Susac, X. Sun, K. A. R. Mitchee. “Adsorption of BTSE and γ -APS organosilanes on different microstructural regions of 2024-T3 aluminium alloy”, *Applied Surface Science*, v. 207, p. 40-50, 2003.
- [62] W. J. V. Ooij, T. F. Child. “Improved service life of coated metals by engineering the Polymer-Metal interface”, *American Chemical Society*, p. 354-377, 1999.
- [63] E. P. Plueddemann. **Silane Coupling Agents**, 2 ed, Plenum Press, New York, 1982.
- [64] W. Yuan, W. J. V. Ooij. “Characterization of organofunctional silanes films on zinc substrates”, *Journal of Colloid and Interface Science*, v. 185, p. 197-209, 1997.
- [65] T. Child, W. J. V. Ooij. “Application of silane technology to prevent corrosion of metals improve paint adhesion”, *Coatings World*, p. 42-53, 1999.
- [66] A. Franquet, C. L. Pen, H. Therryn, J. Vereecken. “Determination of the thickness of thin silanes films on aluminium surfaces by means of spectroscopy ellipsometry”, *Thin Solid Films*, v. 384, p. 37-45, 2001.
- [67] A. Franquet, C. L. Pen, H. Therryn, J. Vereecken. “Composition and thickness of non-functional films coated on aluminium studied by means of infra-red spectroscopy ellipsometry”, *Thin Solid Films*, v. 441, p. 76-84, 2003b.
- [68] A. Franquet, C. L. Pen, H. Therryn, J. Vereecken. “IRSE study on effect of thermal curing on the chemistry and thickness of organosilane films coated on aluminium”, *Applied Surface Science*, v. 211, p. 259-269, 2003c.

-
- [69] R. S. Grandall, B. W. Faughnan. "Dynamics of coloration of amorphous electrochromic films WO_3 at low voltages", **Applied Physics Letters**, v. 28, p. 95-97, 1976.
- [70] E. Costa. "**Preparação e caracterização de filmes finos sol-gel de $\text{Nb}_2\text{O}_5\text{-TiO}_2$** ", São Carlos, 1998, 83p. Dissertação (Mestrado) – Área Interunidades em Ciência e Engenharia de Materiais da EESC, IQSC e IFSC, Universidade de São Paulo.
- [71] L. R. A. Ribeiro. "**Preparação e caracterização de materiais híbridos à base de sílica e de caulinita para diferentes aplicações.**" Franca (SP), 2010, 114p. Tese (Doutorado) – Área Ciências Químicas, Universidade de Franca.
- [72] G. Kong, J. Lu, S. Zhang, C. Che, H. Wu. "A comparative study of molybdate/silane composite films on galvanized steel with different treatment process", **Surface and Coatings Technology**, v. 205, p. 545-550, 2010.
- [73] M. Fedel, M. E. Druart, M. Olivier, M. Poelman, F. Deflorian, S. Rossi. "Compatibility between cathodic electro-coating and silane surface layer for the corrosion protection of galvanized steel", **Progress in Organic Coatings**, v. 69, p. 118-125, 2010.
- [74] M. F. Montemor, A. M. Simões, M. G. S. Ferreira, E. H. Williams. "The corrosion performance of organosilane based pre-treatments for coatings on galvanized steel", **Progress in Organic Coatings**, v. 38, p. 17-26, 2000.
- [75] W. Trabelsi, L. Dhouibi, E. Triki, M. G. S. Ferreira, M. F. Montemor. "An electrochemical and analytical assessment on the early corrosion behavior coatings of galvanized steel pretreated with aminosilanes", **Surface and Coatings Technology**, v. 192, p. 284-290, 2005a.
- [76] M. F. Montemor, A. F. Rosqvist, H. Fagerholm, M. G. S. Ferreira. "The early corrosion behavior of hot dip galvanized steel pre-treated with bis-1,2-(triethoxysilyl)ethane", **Progress in Organic Coatings**, v. 51, p. 188-191, 2004a.

[77] V. H. V. Sarmiento. “**Estrutura e propriedades de materiais híbridos siloxano-PMMA preparados pelo processo sol-gel**”. 168 p. Tese (doutorado em química) – Universidade Estadual Paulista, Araraquara, 2005.

[78] L. G. Pacheco. “**Análise de viabilidade de implantação da técnica de Espectroscopia de Impedância Eletroquímica para controle de processos de tratamento de superfície no setor aeroespacial**”. 158 p. Dissertação (mestrado em engenharia) – Escola de Engenharia de Lorena da Universidade de São Paulo, 2007.

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

[80] F. K. Hansen. “The measurement of surface energy of polymer by means of contact angle of liquids on solid surfaces”. A short overview of frequently used methods. Disponível em http://folk.uio.no/fhansen/surface_energy.pdf. Acessado em 05/03/2011.

[81] I. De Graeve. “Silane coatings and metal substrates: Complementary use of electrochemical, optical and thermal analysis for the evaluation of film properties”, **Progress in Organic Coatings**, v. 59, p. 224-229, 2007.

[82] J. Flis, M. Kanoza. “Electrochemical and surface analytical study of vinyl-triethoxy silane films on iron after exposure to air”, **Electrochimica Acta**, v. 51, p. 2338-2345, 2006.