MINISTÉRIO DA EDUCAÇÃO

UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO SUL

Escola de Engenharia

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

PPGE3M

REVESTIMENTOS DE SILANOS OBTIDOS SOBRE AÇO CARBONO E SUA UTILIZAÇÃO COMO AGENTES PROMOVEDORES DE ADESÃO EM UNIÕES AÇO-RESINA EPÓXI

Guillermo Alejandro Mudry

Dissertação para obtenção do título de Mestre

em Engenharia

Porto Alegre

2011

MINISTÉRIO DA EDUCAÇÃO

UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO SUL

Escolha de Engenharia

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

PPGE3M

REVESTIMENTOS DE SILANOS OBTIDOS SOBRE AÇO CARBONO E SUA UTILIZAÇÃO COMO AGENTES PROMOVEDORES DE ADESÃO EM UNIÕES AÇO-RESINA EPÓXI

Guillermo Alejandro Mudry

Engenheiro Mecânico Eletricista

Trabalho realizado no Laboratório de Metalurgia Física (LAMEF) do Departamento de Metalurgia (DEMET) da Escola de Engenharia da Universidade Federal do Rio Grande do Sul (UFRGS), dentro do Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Minas, Metalúrgica e de Materiais – PPGE3M, como parte dos requisitos para obtenção do título de Mestre em Engenharia.

Área de Concentração**:** Ciência e Tecnologia dos Materiais

Porto Alegre

2011

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

Orientador: Prof. Dr. Telmo Roberto Strohaecker

Banca Examinadora:

Prof. Dr. Luciano Volcanoglo Biehl (FURG) Rio Grande

Profa. Dra. Célia de Fraga Malfatti (UFRGS) Porto Alegre

Prof. Dr. Thomas Gabriel Rosauro Clarke (UFRGS) Porto Alegre

Dedicatória:

A meu pai Jorge pelo exemplo de perseverar por sobre todas as coisas.

A mina mãe Isabel por me mostrar que devemos sempre seguir aquilo que nos motiva.

AGRADECIMENTOS

Ao professor Dr. Telmo Roberto Strohaecker pela orientação e correção deste trabalho e por sempre incentivar as novas idéias.

A professora Dr[a] Célia de Fraga Malfatti, pelo apoio e recomendações para a realização deste trabalho.

Ao Jonathan Tobias Ramos, pelo apoio desinteressado e por ter me incentivado a trabalhar em esta área.

Ao Msc. Eng. Gabriel Alejandro Tarnowski, por ter me incentivado a realizar o mestrado e ter me incorporado ao LAMEF e a Eng. Maria Cristina Haupt pela ajuda e apoio oferecidos.

Aos Funcionários, professores e alunos que formam parte do LAMEF, pelos conselhos, e pela amizade nestes anos.

Ao Msc. Eng. Facundo Sebastián López, pelos conselhos para este trabalho e experiências compartilhadas nestes anos.

A toda minha família, pelo constante estimulo e carinho e por ter apoiado sempre a iniciativa de continuar meus estudos em outro pais.

Ao grupo de argentinos em Porto Alegre, pela amizade e bons momentos compartilhados durante estes anos.

SUMÁRIO

SUMÁRIO vi

1 INTRODUÇÃO 1

2 OBJETIVOS 2

3 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA 3

3.1 Silanos 3

3.1.1 Definição 4

3.1.2 Estrutura básica e classificação 5

3.1.3 Hidrólise 9

3.1.4 Preparação Superficial 13

3.1.5 Formação do filme 14

3.1.6 Escolha do tipo de silano 26

3.2 Resinas epóxi 28

3.2.1 Química e tipos de resinas epóxi: 30

3.2.2 Classificação das resinas epóxi: 33

3.2.3 Mecanismo de cura das resinas epóxis 34

3.3 Adesão silano-substrato e silano-revestimento: 36

3.3.1 Ensaio de aderência através do teste de fita adesiva: 37

3.3.2 Teste de aderência através do teste de arrancamento (*pull-out*): 39

4 MATERIAIS E MÉTODOS 42

4.1 Silanos Utilizados: 42

4.2 Preparação das soluções de silano: 45

4.3 Preparação do substrato 45

4.4 Aplicação do silano sobre o substrato: 46

4.5 Formação dos filmes de silano 46

4.6 Resina Epóxi 47

4.7 Substrato de Aço 47

4.8 Microscopia eletrônica de varredura (MEV/EDS) 48
4.9 Ensaios de aderência 48
4.9.1 Teste de aderência através do método de fita adesiva ASTM 3359 50
4.9.2 Teste de *pull-out* 50
4.9.3 Projeto de Experimentos 51
5 RESULTADOS 53
5.1 Teste de aderência por método de fita adesiva e MEV 53
5.1.1 Amostra 1: Branco com tratamento 54
5.1.2 Amostra 2:Silano 4 sem tratamento 56
5.1.3 Amostra 3: Silano 4 com tratamento 59
5.1.4 Amostra 4: Silano 6 sem tratamento 62
5.1.5 Amostra 5: Silano 6 com tratamento 64
5.1.6 Amostra 6: Silano 3 sem tratamento 67
5.1.7 Amostra 7: Silano 3 com tratamento 69
5.1.8 Amostra 8: Silano 1 sem tratamento 71
5.1.9 Amostra 9: Silano 1 com tratamento 74
5.1.10 Amostra 10: Silano 2 sem tratamento 76
5.1.11 Amostra 11: Silano 2 com tratamento 79
5.1.12 Amostra 12: Silano 5 sem tratamento 82
5.1.13 Amostra 13:Silano 5 com tratamento 85
5.1.14 Amostra 14: Silano 5 sem tratamento com cura 87
5.1.15 Amostra 15: Silano 5 com tratamento com cura 89
5.2 Teste de aderência pelo método de Pull-Out 92
6 DISCUSSÃO 97
7 CONCLUSÕES 100
8 SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS 101
9 REFERÊNCIAS BLIBIOGRÁFICAS 102

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 Química do C vs. Si. Silane Guide, 2005 4

Figura 2 Mecanismo de união através dos silanos, Silane Guide 2005..... 5

Figura 3 Exemplos de monossilanos comerciais Dow-Corning, Silane Guide 2005..... 6

Figura 4 Exemplos de bissilanos comerciais Dow-Corning, Silane Guide 2005..... 7

Figura 5 Reação de hidrólise em um silano adaptado de Aquino, 2006 9

Figura 6 Reação de condensação logo de hidrólise, adaptado de Silane Guide 2005..... 10

Figura 7 Relação do pH com as reações de condensação e hidrólise, adaptado de Van Ooij 2005. 11

Figura 8 Reações de condensação, adaptado de Silane Guide 2005 15

Figura 9 Relação entre o tempo de imersão e espessura de camada, Yuan 1997..... 17

Figura 10 Relação espessura filme com concentração silano, Franquet 2003 18

Figura 11 Relação espessura filme com concentração silano, Yuan 1997..... 18

Figura 12 União entre um bissilano e o metal, adaptado de Van Ooij, 2002..... 20

Figura 13 Filme formado por bissilano, adaptado de Van Ooij, 2002 21

Figura 14 Exemplo de bissilano sobre substrato de alumínio, adaptado de Van Ooij (2005)..... 21

Figura 15 Filme formado por monossilanos, adaptado de Van Ooij, 2002..... 22

Figura 16 Estrutura de união bissilano e monossilano, adaptado de Subramanian, 1999..... 23

Figura 17 Comparação espessura de filmes sem cura e totalmente curados, adaptado de Van Schaftinghen, (2004) 24

Figura 18 Diferentes aplicações de resinas epóxis, adaptado de Petrie (2006)..... 30

Figura 19 Anel epóxi, adaptado de Petrie, (2006)..... 30

Figura 20 Relação entre resistência de adesão e conteúdo de hidroxila, adaptado de Petrie, (2006)32

Figura 21 Tipos de resinas epóxi, adaptado de Petrie (2006) 33

Figura 22 Resultado do teste: (a) sem tratamento, (b) tratamento com silanos e (c) cromado, Van Ooij (2002) 38

Figura 23 Corpo de prova teste pull-out..... 40

Figura 24 Curva típica de ensaio tipo pull-out, adaptado de Hsueh (1989) 41

Figura 25 Silano comercial 1, Adaptado do datasheet do fabricante 42

Figura 26 Silano comercial 2, adaptado do fabricante 43

Figura 27 Silano comercial 3, adaptado do fabricante 43

Figura 28 silano comercial 4, adaptado de Van Ooij (2002)..... 44

Figura 29 silano TEOS ,adaptado de Ramos (2009) 44

Figura 30 Dimensões seção amostra utilizada 48

Figura 31 Diagrama do processo de avaliação de tratamentos..... 49

Figura 32 Dimensões de corpo de prova de arrancamento..... 50

Figura 33 Dispositivo para resinagem..... 51

Figura 34 Branco com tratamento 54

Figura 35 Amostra 1 região de análise aumento x500 55

Figura 36 Resultado do EDS sobre a região analisada..... 55

Figura 37 amostra 2 sem tratamento 56

Figura 38 amostra 2, região com camada de silano aumento x150..... 57

Figura 39 BTSE sem tratamento regiões de análise, aumento x500 57

Figura 40 amostra 2 tratamento resultado EDS sobre região sem camada 58

Figura 41 amostra 2 resultado EDS sobre a região com camada 58

Figura 42 amostra 3..... 59

Figura 43 amostra 3 camada retida, aumento x500..... 60

Figura 44 amostra 3, análise química..... 60

Figura 45 amostra 3, análise química..... 61

Figura 46 amostra 3 antes e depois do teste, aumento x500 61

Figura 47 amostra 4..... 62

Figura 48 amostra 4, região de interface aumento x 40 63

Figura 49 a e b amostra 4, resultado das análises por EDS..... 63

Figura 50 amostra 5 superfície testada..... 64

Figura 51 amostra 5, camada de silano. 65

Figura 52 a e b resultados de EDS sobre as regiões analisadas..... 65

Figura 53 Momentive com tratamento sobre superfície testada aumento x50 e análise de EDS..... 66

Figura 54 amostra 6, superfície riscada..... 67

Figura 55 amostra 6, região de análise aumento x500 68

Figura 56 amostra 6, resultado de EDS sobre camada de silano 68

Figura 57 superfície analisada da amostra 7 69

Figura 58 amostra 7 região de análise aumento x40 70

Figura 59 amostra 7, resultados de EDS 70

Figura 60 amostra 7, superfície de camada formada aumento x500 70

Figura 61 amostra 8, região riscada 71

Figura 62 amostra 8, sobre região riscada, aumento x500 72

Figura 63 amostra 8, aumento x1200 72

Figura 64 amostra 8, região perto a uma linha de riscado 73

Figura 65 amostra 9, região analisada 74

Figura 66 amostra 9, região analisada 75

Figura 67 amostra 9, resultado da análise química 75

Figura 68 amostra 10, região analisada 76

Figura 69 a e b amostra 10 região riscada, aumento x100 e análise química 77

Figura 70 amostra 10, região analisada aumento x500 77

Figura 71 a e b amostra 10, resultados de análises 78

Figura 72 amostra 11, imagem antes do teste de aderência, aumento x20 79

Figura 73 amostra 11, superfície logo do teste de aderência 80

Figura 74 amostra 11, região analisada aumento x100 80

Figura 75 amostra 11, resultado da análise química 81

Figura 76 amostra 12, imagem da região analisada 82

Figura 77 amostra 12, região escolhida para analise química 83

Figura 78 resultado da análise 83

Figura 79 análise química próxima a linha de riscado 84

Figura 80 a e b amostra 13, SE e SBSE aumento x500 85

Figura 81 amostra 13, resultado das análises 85

Figura 82 amostra 13, região testada 86

Figura 83 análise química sobre região testada 86

Figura 84 amostra 13, região testada 87

Figura 85 amostra 13, camada de silano formada, aumento x500 87

Figura 86 amostra 13, região analisada , aumento x1000 88

Figura 87 Resultado da análise química 88

Figura 88 amostra 15, região analisada, aumento x60 89

Figura 89 amostra 15,resultados de EDS 90

Figura 90 amostra 15, superfície avaliada pelo teste de aderência 90

Figura 91 a e b amostra 15 região sobre superfície testada, resultado de EDS 91

Figura 92 Configuração de montagem 93

Figura 93 Resultados dos testes de pull-out 93

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 Exemplo de monossilanos e bissilanos, adaptado de Aquino, 2006..... 7

Tabela 2 Silanos com bom desempenho sobre alguns metais, adaptado de Van Ooij (1998) 27

Tabela 3 Classificação do grau de adesão, adaptato da norma ASTM 3359..... 39

Tabela 4 Preparação dos silanos..... 45

Tabela 5 Formação do filme de silano..... 46

Tabela 6 Ordem das amostras..... 47

Tabela 7 Composição química das amostras utilizadas..... 48

Tabela 8 Classificação dos resultados 91

Tabela 9 Tratamentos escolhidos para teste de pull-out..... 92

Tabela 10 Resultados dos testes de pull-out..... 94

Tabela 11 Somas quadradas e totais 94

Tabela 12 Tabela ANOVA 94

Tabela 13 Media dos resultados obtidos para cada tratamento 95

Tabela 14 Desvio padrão e limite de decisão 95

Tabela 15 Comparação múltipla de medias..... 96

LISTA DE ABREVIATURAS

TEOS	tetraetoxisilano
PhTMS	feniltrimetoxisilano
APS	aminopropilsilano
γ-MPS	γ-mercaptopropiltrimetoxisilano
γ-GPS	γ-glicidoxipropiltrimetoxisilano
BTSE	bi-1,2 trietoxisililetano
DI	deionizada
VTAS	viniltriacetoxisilano
TEM	microscopia eletrônica de transmissão
γ-UPS	γ-ureidopropiltrimetoxisilano
IRSE	espectroscopia elipsométrica infravermelha
DGEBA	diglicidil éter de bisfenol A
ASTM	American Society for Testing and Materials
MEV	Microscopia eletrônica de varredura
EDS	espectroscopia por energia dispersiva

LISTA DE SÍMBOLOS

τ	Esforço cisalhante
σ	Esforço normal
d	Diâmetro da fibra
L	Comprimento da fibra

RESUMO

A utilização de silanos como agentes promovedores de adesão demonstrou ser uma solução útil para a união entre materiais dissimilares, incrementando a adesão e aumentando inclusive a resistência a corrosão entre os mesmos . A utilização destes agentes como promovedores de adesão, sobre diferentes combinações de materiais, continua sendo estudada atualmente. Este trabalho teve como objetivo avaliar a capacidade de diferentes tipos de silanos como agentes promovedores de adesão. tanto funcionais como não funcionais, na união entre aço SAE 1060 e resina epóxi. Para isto, foram primeiramente obtidos filmes de silano sobre amostras de aço através de diferentes tratamentos. Estes filmes obtidos foram caracterizados por meio de diferentes técnicas. Foram realizados testes de aderência através do método especificado pela norma ASTM D3359 para avaliar a resistência de adesão dos diferentes filmes ao substrato. As amostras testadas foram analisadas através de microscopia eletrônica de varredura (MEV). Também, foram realizadas análises de espectroscopia de energia dispersiva (EDS) sobre as mesmas amostras, permitindo obter outras características dos filmes de silano formados. Os tratamentos que apresentaram melhores resultados na caracterização em MEV/EDS foram escolhidas para a preparação dos corpos de prova de uniões com resina epóxi. Estas uniões foram utilizadas para realizar testes de adesão do tipo arrancamento de modo a avaliar o efeito dos tratamentos com silano na resistência de adesão da união entre o substrato de aço e a resina epóxi. Os resultados dos testes de arrancamento permitem afirmar que existe uma melhoria na resistência de adesão com um dos tratamentos com silano sobre o substrato de aço seguido de revestimento com resina epóxi. A utilização de tratamentos com silanos mostram-se promissoras para esta aplicação.

Palavras chave: silano, aço , adesão, arrancamento, epóxi

ABSTRACT

The use of silanes as adhesion enhancer agent proved to be a useful solution for the union of dissimilar materials, increasing the bond strength between them, also increase the corrosion resistance. The use of these agents as adhesion enhancer, with different materials combination, is still being studied today. The aim of this work was to evaluate the ability of different silanes as adhesion agent promoters in joints of SAE 1060 steel and epoxy resin; both functional and not functional silanes. At the beginning and for this purpose were different types of treatments used to obtain silane films on steel samples. Different techniques were used to characterize these films. To evaluate the bond strength adhesion test where performed according to the ASTM D3359 standard. Samples were analyzed with scanning electron microscope (SEM). Energy-dispersive spectroscopy (EDX) analyses were also performed on the same sample allowing to obtain others characteristics of the silane films formed. The treatments that have shown a better performance in the SEM/EDX analyses were selected to make steel and epoxy resins joint samples. These specimens were used to perform pull-out type adhesion test to evaluate the effect of the silanes treatments in the bond strength of steel and epoxy resin joints. The results of de pull-out test indicate that the use of silane improves the bond strength of steel and epoxy resin joints. The use of silane treatments has shown promising results for this application.

Keywords: silane, adhesion, pull-out, epoxy

1 INTRODUÇÃO

Atualmente, a indústria apresenta uma grande quantidade de elementos estruturais constituídos por materiais de diferentes naturezas, sendo considerados estes elementos materiais compósitos como os polímeros reforçados com elementos metálicos, por exemplo. Existem também elementos estruturais fabricados pela união de duas ou mais peças metálicas através um adesivo polimérico. Em ambos os casos, um fator que pode propiciar importante melhoria no desempenho destes elementos estruturais é a natureza da adesão entre os materiais que formam parte dos mesmos. Um incremento da resistência de adesão na interface dos materiais utilizados pode ser alcançada utilizando para este fim diferentes tipos de tratamentos.

A utilização dos silanos como agentes de acoplamento para incrementar a resistência de adesão entre materiais dissimilares é um método que tem um grande potencial para esta finalidade, especialmente na união entre materiais dissimilares orgânicos e inorgânicos, e que continua sendo estudado como tratamento sobre diferentes combinações de materiais.

Esta dissertação se propõe estudar a capacidade de aplicação de diferentes tipos de silanos sobre aço 1060 como método para incrementar a resistência de adesão deste material a uma resina epóxi. Estes materiais são utilizados atualmente na fabricação de elementos estruturais na indústria petrolífera, formando parte de terminações de linhas flexíveis utilizadas para a extração de petróleo em plataformas offshore.

2 OBJETIVOS

O objetivo deste trabalho consistiu em determinar através de técnicas de caracterização e via ensaios, a capacidade de tratamentos com diferentes tipos de silanos atuando como agentes de acoplamentos entre o aço SAE 1060 escolhido como substrato e a resina epóxi escolhida como revestimento.

3 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

3.1 Silanos

A união entre polímeros orgânicos e superfícies inorgânicas como revestimentos protetores para metais, por exemplo, é um processo comum e conhecido há bastante tempo. Contudo o interesse por novas técnicas de união surgiram com o começo da utilização de resinas orgânicas reforçadas com vidro pela década de 40. Ainda que estes compósitos apresentassem boas propriedades mecânicas em comparação a outros materiais, tais propriedades degradavam com o tempo, devido a exposição prolongada à umidade. Esta degradação foi atribuída à diminuição de união entre a resina e a fibra devido à hidrofibrilidade desta última, não permitindo uma união que seja resistente à água com a utilização destes materiais. Estes tipos de problemas levaram a utilização de um terceiro material intermediário como agente de acoplamento entre as duas superfícies dissimilares [PLUEDDEMANN,1982].

Um agente de acoplamento pode fornecer uma melhora na adesão entre materiais orgânicos e inorgânicos atuando sobre a interface aumentando a resistência das ligações químicas, podendo, ainda, melhorar outras propriedades importantes da união como: molhabilidade, reologia, etc. Silanos foram utilizados como agentes de acoplamento com resultados extremamente atraentes sobre diferentes substratos e revestimentos [PLUEDDEMANN,1982].

Além da capacidade comprovada dos silanos utilizados como agentes de acoplamento com a finalidade de incrementar a adesão entre elementos dissimilares, os mesmos demonstraram ser uma opção promissora dentro do campo dos inibidores de corrosão aplicados sobre vários tipos de superfícies metálicas. Os inibidores de corrosão típicos utilizados comumente na indústria como o cromo, de alta toxicidade, são de comprovada natureza cancerígena. Os silanos tem a vantagem de serem considerados “inibidores verdes”, devido ao baixo impacto sobre o meio ambiente [VAN OOIJ, 2002]

3.1.1 Definição

O silício pertencente à mesma família que o carbono, podendo se unir a outros quatro átomos em seu estado mais estável. Uma comparação da estrutura molecular do silício e do carbono é mostrada na Figura 1. Sendo da mesma família, a estrutura molecular do silício apresenta algumas diferenças físico-químicas comparadas com a do carbono, mas incluindo também vários tipos de materiais monoméricos e poliméricos, [SILANE GUIDE, 2005].

Monômeros da química do silício são conhecidos como silanos. Um silano que contenha pelo menos uma união carbono silício (por exemplo, CH3-Si) é conhecido como um organosilano.

Segundo PLUEDDEMANN [1982], os silanos são compostos híbridos orgânico-inorgânicos utilizados como agentes de acoplamento através de interfaces orgânico-inorgânicas.

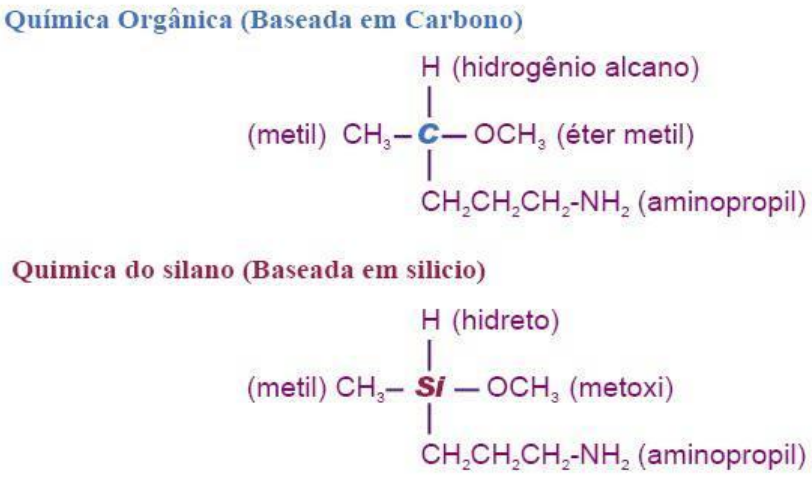


Figura 1 Química do C vs. Si. Silane Guide, 2005

3.1.2 Estrutura básica e classificação

Os silanos utilizados como agentes de acoplamento são químicos baseados em silício que possuem dois tipos de reatividades, uma orgânica e outra inorgânica na mesma molécula, sendo a estrutura geral do tipo:

$$(RO)_3\,Si(CH_2)_n\,X \qquad (1)$$

Onde RO e o denominado grupo hidrolisável, sendo os mais comuns os grupos metóxi, etóxi ou acetóxi capaz de hidrolisar e X representa ao grupo organofuncional tal como clorina, amino, epóxi ou mercapto. Os silanos atuarão na interface entre o substrato inorgânico, (tal como vidro, metal ou outro mineral) e um material orgânico (resina orgânica, tinta ou adesivo) como agente de acoplamento entre os dois materiais dissimilares, a Figura 2 mostra uma imagem simplificada do mecanismo de união através da utilização de silanos, [SILANE GUIDE, 2005].

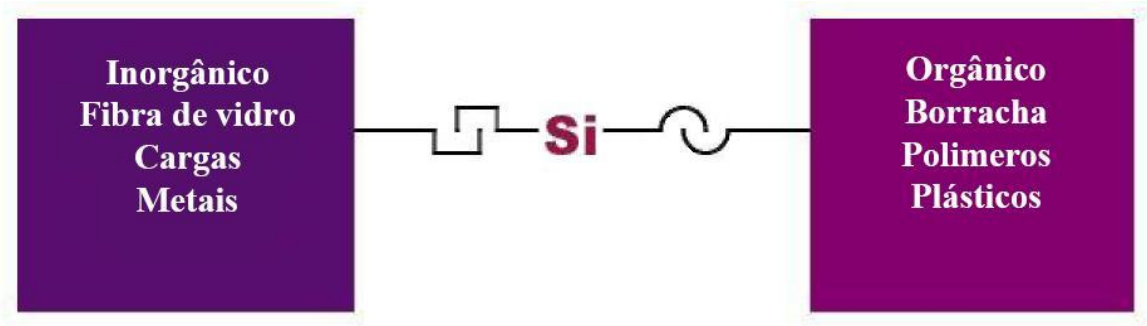


Figura 2 Mecanismo de união através dos silanos, Silane Guide 2005

Com respeito a sua estrutura química é possível classificar os silanos em duas categorias: os monossilanos e os bissilanos. Os monossilanos organofuncionais são agentes de acoplamento com a estrutura química já mencionada:

$$(RO)_3Si(CH_2)_nX \qquad (2)$$

Os monossilanos não funcionais não possuem o grupo funcional X, possuindo dois grupos hidrolisáveis RO em cada extremo da molécula [RAMOS, 2009]. AQUINO, [2006] Menciona que monossilanos podem possuir ao invés de um grupo funcional X um grupo CH_3. Exemplos de alguns monossilanos comerciais conforme Figura 3

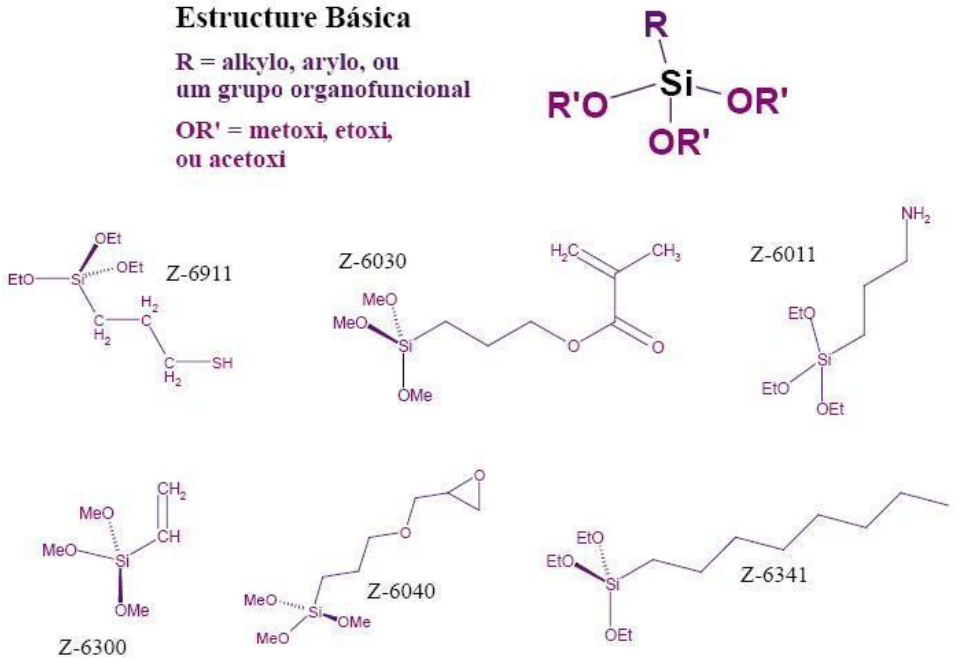


Figura 3 Exemplos de monossilanos comerciais Dow-Corning, Silane Guide 2005

No caso dos bissilanos estes possuem uma estrutura química diferente, possuindo diferentes quantidades de grupos em sua molécula e dois átomos de silício:

$$(RO)_3Si(CH_2)_nR(CH_2)_nSi(RO)_3 \quad (3)$$

São normalmente utilizados como reticuladores para os monossilanos, possuindo características diferentes com respeito a estes últimos. A estrutura típica e alguns exemplos de bissilanos comerciais conforme Figura 4

Figura 4 Exemplos de bissilanos comerciais Dow-Corning, Silane Guide 2005

Exemplo de tipos de silanos e estrutura química são listados na Tabela 1.

Nome do silano	Estrutura química
Monossilano	
Viniltrietoxisilano (VS ou VTES)	CH_2=CH-Si-(OC_2 H_5)$_3$
γ-ureidopropiltrietoxisilano (γ-UPS)	N_2H-CO-NH-(CH_2)$_3$-Si-(OC_2H_5)$_3$
Bissilano	
Bis-1,2[trietoxisilil]etano (BTSE)	(C_2H_5O)$_3$-Si-(CH_2)$_2$-Si-(OC_2H_5)$_3$
Bis-[γ -trietoxisililpropil]tetrasulfano (BTESP)	(C_2H_5O)$_3$-Si-(CH_2)$_3$-S_4(CH_2)$_3$-Si-(OC_2H_5)$_3$
Bis-[trimetoxisilipropil]amina (BTSPA)	(CH_3O)$_3$-Si-(CH_2)$_3$-NH-(CH_2)$_3$-Si-(OCH_3)$_3$

Tabela 1 Exemplo de monossilanos e bissilanos, adaptado de Aquino, 2006

A maior diferença entre os dois tipos de silanos se encontra na quantidade de grupos hidrolisáveis RO e o número de átomos de Si por molécula de silano. No caso dos monossilanos, cada molécula possui três unidades RO unidas a um átomo de Si. Já na

molécula de bissilano a quantidade de grupos RO é de seis, com três unidades de RO unidas a cada um dos dois átomos de Si [VAN OOIJ, 2002].

Devido à maior quantidade de grupos RO dos bissilanos, estes são capazes de reagir com o substrato metálico criando um filme muito mais denso, de espessura apreciável e com um nível de reticulação maior. No caso dos monossilanos isto não é possível de se obter, já que o filme sobre o substrato é muito mais poroso devido à menor quantidade de grupos RO . Portanto, os bissilanos possuem uma adesão mais resistente ao substrato metálico e um filme mais denso que os monossilanos. Acredita-se que sejam estes fatores presentes nos filmes de bissilanos os responsáveis pelo melhor desempenho como inibidores de corrosão em substratos como aço, alumínio e ligas de alumínio em comparação aos monossilanos, especialmente aqueles em substratos sem revestimento por pintura [VAN OOIJ, 2002].

Por outro lado, AQUINO [2006] divide os silanos entre monossilanos e bissilanos conforme a quantidade de grupos hidrolisáveis presentes na molécula como principal diferença. Apresentando três para os monossilanos e o dobro para bissilanos com uma subdivisão destes em funcionais e não funcionais onde se denomina funcionais àqueles silanos que possuam um grupo orgânico funcional X na sua molécula.

RAMOS [2009] diferencia os monossilanos e os bissilanos principalmente pela quantidade de átomos de Si presentes na molécula de cada um. O monossilano possui um átomo em sua cadeia principal e o bissilano dois. Exemplos de estrutura de monossilanos já mencionadas como o não funcional TEOS com quatro grupos etoxí hidrolisáveis e o PhTMS que possui três grupos hidrolisáveis e um grupo orgânico não funcional.

3.1.3 Hidrólise

Para que os silanos sejam utilizados em tratamentos superficiais estes devem atravessar duas reações importantes: uma reação de hidrólise durante a preparação da solução do silano como *primer* e depois de aplicada sobre a superfície a ser tratada a segunda. Esta ultima denominada reação de condensação. Esta é a reação chave que permite aos silanos funcionar como agentes de acoplamento e como protetores contra corrosão das superfícies tratadas [SILANE GUIDE, 2005]. As moléculas de silano hidrolisam em uma solução aquosa para formar grupos silanol (SiOH) a partir dos grupos hidrolisáveis, os quais são adsorvidos depois de entrar em contato com o substrato e são os responsáveis pela ancoragem da molécula de silano ao substrato [PALANIVEL, 2005].

Figura 5 Reação de hidrólise em um silano adaptado de Aquino, 2006

Conforme a Figura 5 para o silano onde R representa o grupo hidrolisável, logo após ser misturado com água e formada a solução aquosa, acontece a reação de hidrólise formando-se os grupos silanol SiOH por um lado e a liberação de álcool por outro lado. O tipo de álcool formado e liberado dependerá do grupo hidrolisável do silano, se o grupo hidrolisável for um metóxi, por exemplo, o álcool liberado será metanol, se fosse o grupo etóxi seria liberado etanol [RAMOS 2009]. Esta reação acontece tanto para monossilanos como para bissilanos. Para o caso do bissilano do tipo “bis-sulfur” (bis-(3-trietoxisililpropilo)tetrasulfido) a reação, segundo VAN OOIJ [2002], seria a seguinte:

$$(\mathbf{OR})_3Si(CH_2)_3S_4(CH_2)_3Si(\mathbf{OR})_3 + H_2O \Leftrightarrow (\mathbf{OH})_3Si(CH_2)_3S_4(CH_2)_3Si(\mathbf{OH})_3 + 3ROH \qquad (4)$$

A reação de hidrólise deve acontecer por um tempo suficiente até que a solução se torne apropriada para aplicação sobre o substrato, uma hidrólise completa não é necessária já que é preciso uma formação suficiente de grupos silanol (SiOH) para se unir ao substrato VAN OOIJ [2002], PARKER [2001].

Segundo PLUEDDEMANN [1982], para conseguir a hidrólise os silanos puros são comumente misturados com água e misturados através de agitação vigorosa até que, desta mistura, resulte uma solução clara. A hidrólise é um processo que requer contato molecular da água e do silano, por este motivo é muito difícil hidrolisar alguns silanos diretamente resultando, as vezes, um processo muito lento que pode ser melhorado pelo uso de solventes solúveis em água.

A solução hidrolisada, contendo os grupos silanol (SiOH), não é uma solução estável dado que com o tempo os grupos silanol formados condensam para siloxanos oligoméricos e, portanto, soluções hidrolisadas claras podem, com o tempo, formar soluções condensadas brumosas devido a decantação dos silanol polimerizados. Esta reação resulta em uma solução que já não seria eficaz para ser aplicada sobre o substrato como também é mencionado por VAN OOIJ [1998]. Esta reação de condensação na solução de silano pode ser interpretada através da Figura 6 que exemplifica a reação de condensação logo após a hidrólise para um silano do tipo metóxi.

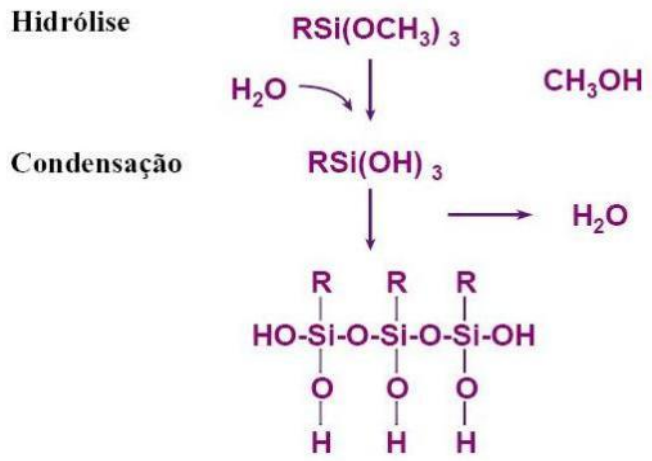


Figura 6 Reação de condensação logo de hidrólise, adaptado de Silane Guide 2005

Para determinar quanto tempo pode demorar o processo de condensação PLUEDDEMANN [1982] realizou testes com vários silanos para determinar o tempo que demorou uma solução de silano para condensar e tornar a solução hidrolisada uma solução brumosa. Por exemplo, no caso do viniltrimetoxisilano, foi preparada uma mistura a partir deste silano com água DI (deionizada) sendo a mistura agitada de forma vigorosa. O silano hidrolisou e tornou uma solução clara em poucos minutos. Logo o pH da solução é ajustado por adição de HCl ou NaOH e medido com um pHmetro. A claridade da solução foi medida periodicamente tomando como referência a capacidade de se conseguir ler uma folha impressa no lado oposto do recipiente, até o limite em que a brumosidade, que indicaria a formação de precipitados pela condensação, não permitisse mais ler a folha. Foi medido o tempo que demorava a condensação da solução variando os parâmetros da mistura chegando a conclusão que a estabilidade da solução é incrementada com a diluição em água, com a presença de metanol na mistura, e altamente influenciada pelo valor de pH. Com uma estabilidade máxima com valores de pH entre 2-4.

Segundo VAN OOIJ [2005], estes fatores influenciam tanto a reação de condensação como a reação de hidrólise da solução, sendo importante também o tipo de grupo organofuncional, a temperatura e o tempo de envelhecimento da solução. Devido ao fato destas reações serem catalisadas de formas básica ou ácida, o valor do pH na solução é o fator que governa a cinética e estabilidade dos silanos em solução aquosa. CUNLIFFE [2001] chegou a conclusões semelhantes. A Figura 7 indica a dependência das duas reações em relação ao pH da solução para um silano típico.

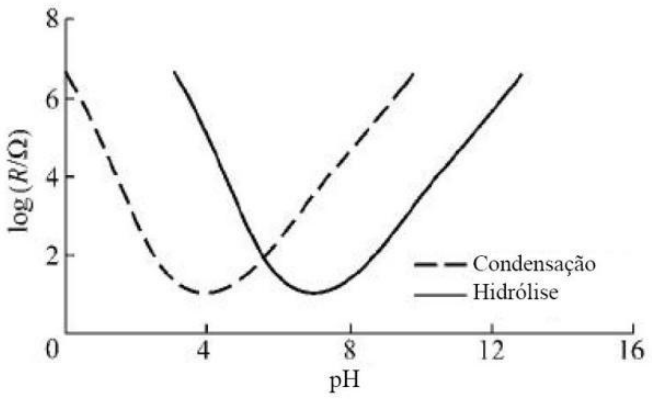


Figura 7 Relação do pH com as reações de condensação e hidrólise, adaptado de Van Ooij 2005

Ainda que as duas reações possuam dependência do pH , a dependência para cada um dos casos é diferente. Pode-se notar que as reações de hidrólise são favorecidas por um pH ácido e as reações de condensação por um pH básico.

Para regular o pH, [SUBRAMANIAN ,1999] recomenda adicionar na solução ácido acético ou hidróxido de sódio para que o valor resultante permita uma hidrólise rápida e uma reação de condensação lenta, dando máxima estabilidade aos grupos silanol. A escolha final do valor do pH, segundo o autor, deve estar também relacionado com os valores de pH para os quais também o substrato é estável. A utilização de ácido acético parece ter a vantagem de não induzir a delaminação de tintas sobre o substrato logo quando aplicadas, como acontece com outros ácidos, além de ser retirado facilmente do filme por evaporação VAN OOIJ [1998].

3.1.3.1 Composição da solução aquosa e tempo de hidrólise

As soluções aquosas são geralmente formadas por mistura de silano e água, na utilização de silanos não solúveis em água poderá ser utilizado algum solvente como álcool etílico ou metílico na mistura com água. O valor de pH dependerá do tipo de silano e também do substrato a ser utilizado, a proporção de silano geralmente é baixa e no máximo chega aos 10 %.

VAN OOIJ [2005], cita o exemplo que para os silanos APS, γ-MPS e γ-GPS a taxa de hidrólise alcança um mínimo com o valor de pH 7 e a condensação alcanço mínimo um valor de 4.3, sendo obtido um resultado semelhante para o γ-UPS em um sistema água-metanol. Para o BTSE em solução água-etanol um valor de pH de 4.5 oferece a melhor estabilidade e alta taxa de hidrólise, com um valor de concentração recomendada em torno de 1% .

PALANIVEL [2005] trabalhou tanto com bissilanos baseados em água como, por exemplo, 5 % de “bis-amino” (bis-(trimetoxisililpropilo)amino) misturado com 95% de água DI ou o caso do silano “bis-sulfur” bis-(3-trietoxisililpropilo)tetrasulfido) que foi utilizada uma mistura de 5% silano, 90 % etanol e 5 % água DI e hidrolisado por 2 dias com um pH de 6.5.

ZHU [2003] trabalhou com está mesma proporção para o “bis-sulfur” e para o “bis-amino”, este último com um pH de 10,8 a 7,5 adicionando ácido acético para garantir a estabilidade e misturando por 10 minutos para logo realizar um envelhecimento por 24 horas para garantir uma solução utilizável.

FRANQUET [2003] utilizou uma solução com 10 % de bissilano BTSE misturado com água DI e metanol ajustando o pH com ácido acético com valores entre 4,5 e 5, em seguida, a solução foi misturada por 24 horas para garantir a formação de grupos silanol.

Referente ao tempo de hidrólise, tempos muito baixos não permitirão a formação de suficientes grupos silanol não sendo útil para o tratamento a solução nestas condições, por outro lado, um tempo de hidrólise muito alto levará a polimerização dos grupos silanol na solução prejudicando o desempenho do filme de silano formado sobre a superfície do substrato.

O tempo de hidrólise dependerá de cada tipo de silano utilizado podendo ser, para silanos solúveis em água como o VTAS, por exemplo, um tempo necessário de 5 minutos a 1 hora. Para os silanos que precisam de solventes o tempo é maior. O “bis-sulfur”, por exemplo, pode ser de até 50 horas segundo VAN OOIJ [2002], que estes tempos são para uma hidrólise completa da solução, o que nem sempre é necessário.

3.1.4 Preparação Superficial

Uma questão importante a respeito do tratamento de metais com silano como agentes de acoplamento é a necessidade da preparação superficial com o propósito de retirar impurezas antes do processo de deposição de filmes por imersão em solução de silano. Impurezas como graxas, óxidos e sujeira afetam a forma como o filme de silano é formado e o desempenho final do tratamento. Diferentes autores chegaram à conclusão de que a limpeza da superfície do substrato através de banhos alcalinos demonstrou ter melhor efetividade que banhos ácidos ou neutros em superfícies de aço [SABATA, 1995 apud VAN OOIJ, 2005], [CHILD, 1998 apud VAN OOIJ,2005]. O mesmo autor, afirma que a vantagem da utilização de banhos alcalinos comparando aos outros tipos é devido a uma maior densidade de grupos hidroxilas quando aplicado sobre as superfícies tratadas, o que influenciaria a iniciação e a formação dos filmes de silano [VAN OOIJ, 1998] o mesmo foi afirmado por FRANQUET [2006].

Geralmente o processo de preparação superficial pode começar com uma limpeza por ultra-som com diferentes solventes por um tempo entre 3 e 5 minutos. Em seguida, continua-se com uma limpeza em banho alcalino. Estes são banhos industriais geralmente baseados em hidróxido de sódio. O substrato é imerso na solução em uma temperatura de 70℃ por um tempo entre 5 e 10 minutos. O passo final é a limpeza do substrato com água DI verificando se o substrato não apresenta o fenômeno de "quebra de água" sobre a superfície, o que estaria indicando uma limpeza correta e, por último, secar com ar quente soprado para eliminar restos de água da superfície. ZHU [2003], YUAN [1997], FRANQUET [2003], VAN OOIJ [2005].

Por último, FRANQUET [2004] afirma que a uniformidade e espessura do filme e altamente dependente do tipo de pré-tratamento.

3.1.5 Formação do filme

Como já foi mencionado, são duas as reações mais importantes que devem acontecer com as soluções de silano para que as mesmas sejam utilizadas como tratamento em superfícies. Logo que o processo de hidrólise consegue tornar a solução contendo silano "trabalhável", a solução deve ser aplicada sobre o substrato. A forma de aplicação mais comum é por imersão do substrato na solução.

VAN OOIJ [1998, 2005] menciona a possibilidade de aplicação por pincéis, spray, plasma e por último, eletrodeposição, dado que as soluções de silano são moléculas ionizáveis, permitindo aplicar este método. Neste caso se utiliza o metal como cátodo, a solução de silano como eletrólito e grafite como ânodo com uma voltagem de 5 V. O autor afirma que os filmes formados são mais uniformes, espessos e reticulados.

Aplicada a solução os grupos silanol do silano hidrolisado são absorvidos pelos grupos hidroxila, presentes na superfície do substrato, instantaneamente através de pontes de hidrogênio. Uma vez secos e curados os grupos silanol SiOH e os grupos hidroxila (MeOH) condensam para formar uma união metal silano (MeOSi) com evaporação de água durante o processo. A reação destes dois grupos está esquematizada a seguir:

$$MeOH + SiOH \leftrightarrow MeSiO + H_2O \qquad (5)$$

Por outro lado, simultaneamente com a reação entre os grupos silanol e os grupo hidroxil existe uma segunda reação acontecendo entre os próprios grupos silanol SiOH do silano hidrolisado, resultando desta reação grupos siloxanos:

$$SiOH + SiOH \leftrightarrow SiOSi + H_2O \qquad (6)$$

As duas reações estão esquematizadas na Figura 8

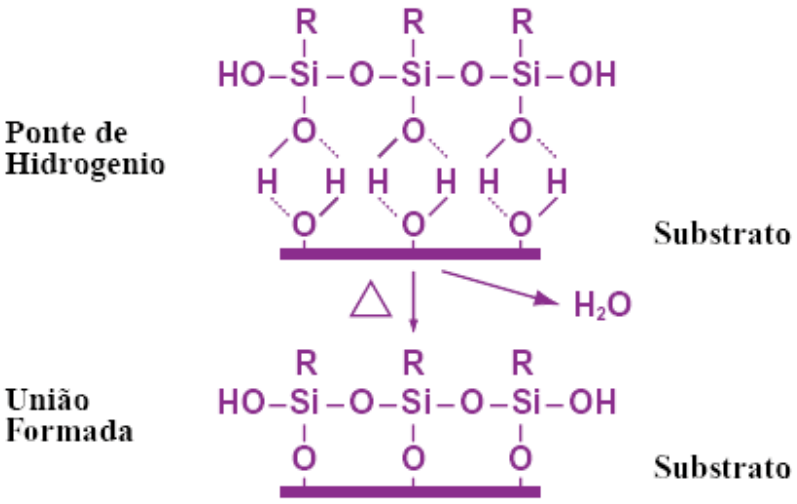


Figura 8 Reações de condensação, adaptado de Silane Guide 2005

Esta união química entre os grupos silanol das moléculas de silano e os grupos hidroxila da superfície metálica, que levaria a uma união interfacial muito resistente, é considerada a teoria de união que melhor explica o desempenho do silanos como agentes de acoplamento entre superfícies orgânicas e inorgânicas PLUEDDEMANN [1982].

Com tudo, a imagem simplificada onde a união entre os grupos hidroxila do substrato mineral com os grupos silanol da molécula acontece formando um filme com espessura de uma molécula raras vezes acontece na prática. Sendo o mais comum a formação de camadas de maior espessura e com algumas imperfeições. Porém, este conceito é utilizado

para explicar a teoria de união e predizer o comportamento do substrato com o silano utilizado PLUEDDEMANN [1982].

[SUBRAMANIAN, 1999] explica que a diferença entre a camada formada e a camada teórica é devida em parte ao fato que o arranjo desta última é muito difícil de ser obtido na prática, inclusive em ambientes controlados de laboratório e utilizando técnicas complexas para preparar estes filmes. Por outro lado, na prática pode acontecer uma reação entre o grupo funcional do silano com o substrato, ocasionando regiões fracas na interface. Este seria o caso, por exemplo, do filme formado pelo monossilano γ-APS (aminosilano) que pode reagir através de pontes de hidrogênio (Fe-OH) do substrato com NH_2 .

O tempo de imersão necessário para que aconteça a união entre os grupos hidroxila e os grupos silanol é relativamente baixo. Diversos autores chegaram à conclusão de que o tempo de imersão não é um parâmetro importante na formação do filme sobre o substrato. Tutas, [1964 apud PLUEDDEMANN, 1982] observou que filmes de aminosilano depositados sobre fibra de vidro demonstraram possuir aproximadamente a mesma espessura após 1 minuto de contato ou depois de 60 minutos. Johannson, [1967 apud PLUEDDEMANN, 1982] analisou o incremento de espessura de camada de silano do tipo APS sobre fibra de vidro, variando o tempo de imersão entre 30 seg. e 48 horas. Os resultados demonstraram que acontece uma rápida absorção em 30 segundos, e que logo que passado este tempo o incremento da espessura é muito baixo. Esta camada apresenta no análise de MEV uma aparência porosa.

Esta independência da espessura de silano com o tempo de imersão ocorre, de acordo com VAN OOIJ [2002], devido ao fato que filmes não são formados sem as reações de condensação, as quais não acontecem na solução aquosa. O autor utilizou para a preparação de amostras tempos de 1 a 5 segundos. YUAN [1997] analisou o efeito do tempo de imersão no incremento da espessura concluindo que a mesma é independente do tempo que o substrato fica imerso na solução de silano, como mostra a Figura 9

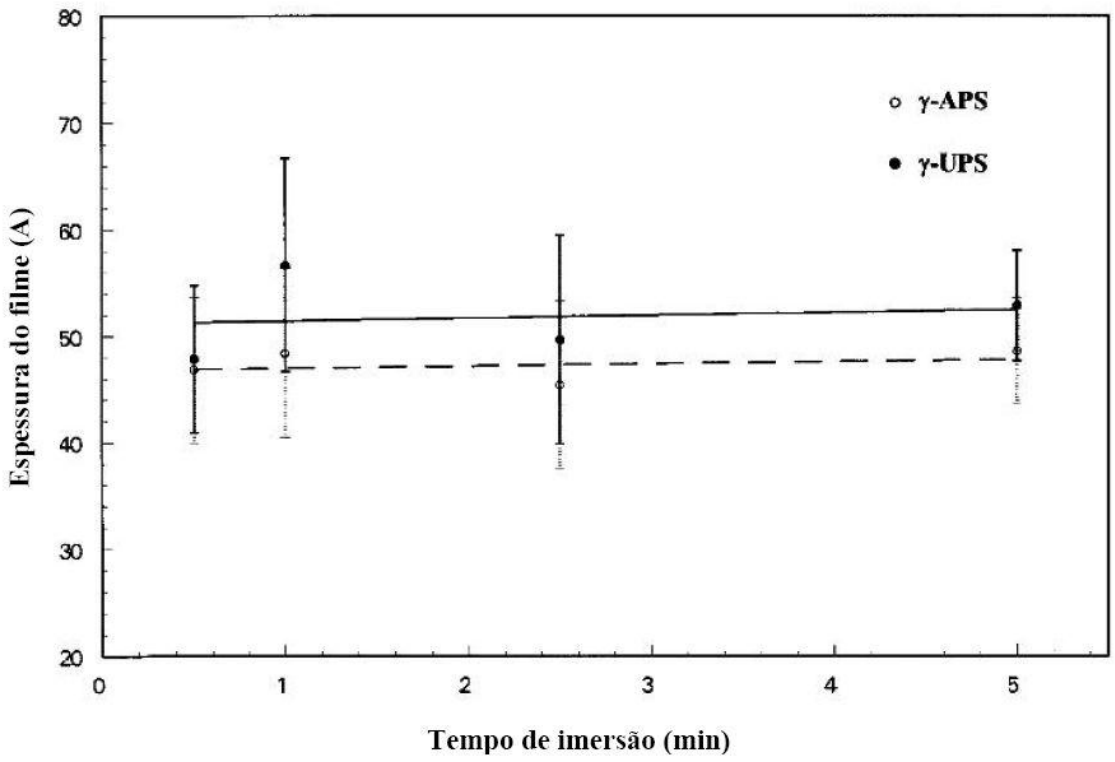


Figura 9 Relação entre o tempo de imersão e espessura de camada, Yuan 1997

Por outro lado, diversos autores concordam com o fato de que a espessura do filme de silano formado sobre a superfície do substrato é diretamente proporcional à concentração de silano utilizado na formulação da solução aquosa já hidrolisada. Além de um incremento na espessura, os filmes formados com maior concentração de silano apresentam uma uniformidade maior que os filmes formados sobre superfícies com alta rugosidade e menor porcentagem de silano fornecendo, além de uma morfologia mais uniforme, uma proteção maior contra a corrosão do substrato, [SUBRAMANIAN, 1999].

FRANQUET [2003] conseguiu determinar, experimentalmente, a existência de um incremento de espessura através da utilização de técnicas óticas analisando o bissilano BTSE. Comparando estas medições com medições feitas também por TEM, conforme se observa na Figura 10

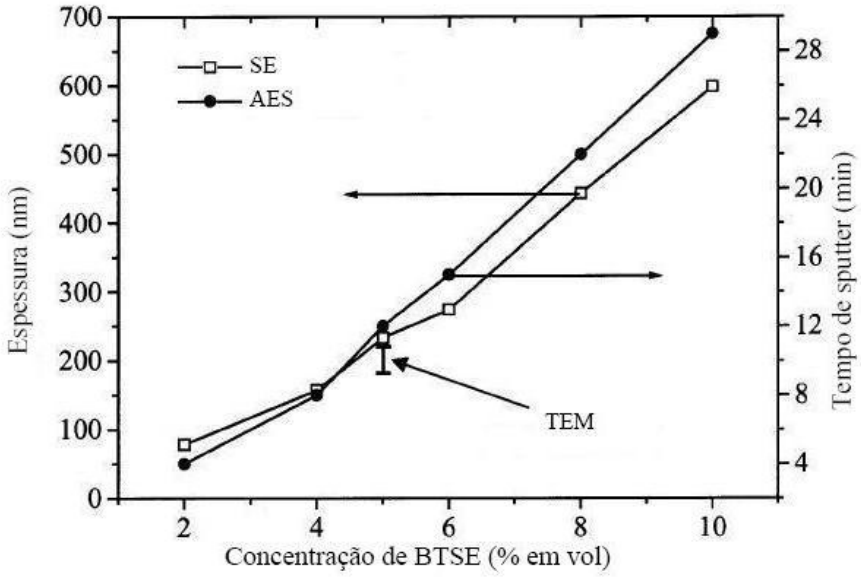


Figura 10 Relação espessura filme com concentração silano, Franquet 2003

VAN OOIJ [2005] afirma que espessuras típicas de 200 nm de filmes de silano podem ser obtidas com soluções de silano contendo concentrações de 5%, assim como espessuras de 50 nm para o caso de utilizar concentrações de 2 %, trabalhando com soluções contendo misturas de bis-amino/VTAS. A relação entre a espessura de filmes formada e a concentração de silano utilizado na solução é praticamente linear. YUAN, [1997] chegou a conclusões semelhantes para os monossilanos γ-APS e γ-UPS Figura 11:

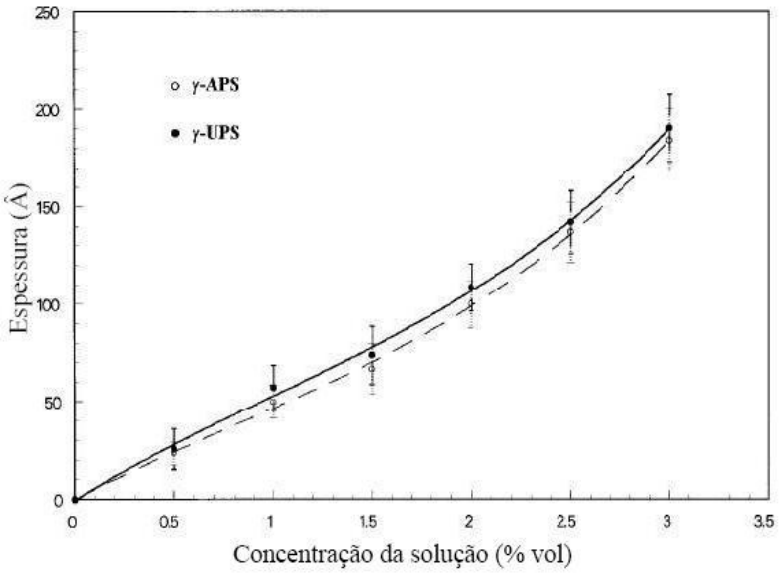


Figura 11 Relação espessura filme com concentração silano, Yuan 1997

Com respeito ao valor de pH, o mesmo não tem efeito sobre a velocidade das reações de condensação como acontece com as reações de hidrólise já comentadas, e tampouco sobre a espessura do filme de silano formado sobre o substrato. Por outro lado o valor de pH utilizado na solução aquosa do silano hidrolisado determinará como será a orientação da molécula de silano sobre o substrato. YUAN [1997] explica que para que as moléculas de silano se encontrem orientadas da forma correta, o valor do pH da solução de silano deve ser igual ou menor que o valor do ponto isoelétrico do substrato, no caso de que o valor de pH fosse maior as moléculas se uniram ao substrato de“ponta cabeça”, ou seja, com o grupo funcional unido aos grupos hidroxila da superfície através de pontes de hidrogênio. PLUEDDEMANN, [1982] dá como exemplo a união entre o silano APS e um substrato de óxido de ferro o qual possui o ponto isoelétrico próximo a um valor de pH 9,5. Quando o APS é adsorvido através de uma solução com valores de pH maiores que 9,5, pode haver uma interação entre os grupos hidroxila do ferro e dos grupos funcional amino do APS.

Portanto, a performance dos filmes de silano com pH maiores que 9,5 deveriam ser menores que no caso de filmes provenientes de soluções com pH menor ou igual a 9,5, o que ficou demonstrado por ensaios de adesão onde aquelas amostras feitas com filmes de APS com o pH igual a 12 quebraram com cargas menores que aquelas amostras provenientes de filmes com pH 9,5 ou menor.

Por outro lado, as características do filme de silano formado dependeram do tipo de silano hidrolisado na solução aquosa. Filmes formados com monossilanos possuem uma diferença quanto à morfologia, natureza, capacidades de proteção e aderência com relação aos filmes formados por bissilanos. Devido à maior quantidade de grupos hidrolisáveis para as moléculas de bissilanos estes permitem reagir com o substrato formando as ligações Me-O-Si favorecendo uma união resistente com o metal e ligações Si-O-Si entre as diferentes moléculas de bissilano, conforme Figura 12.

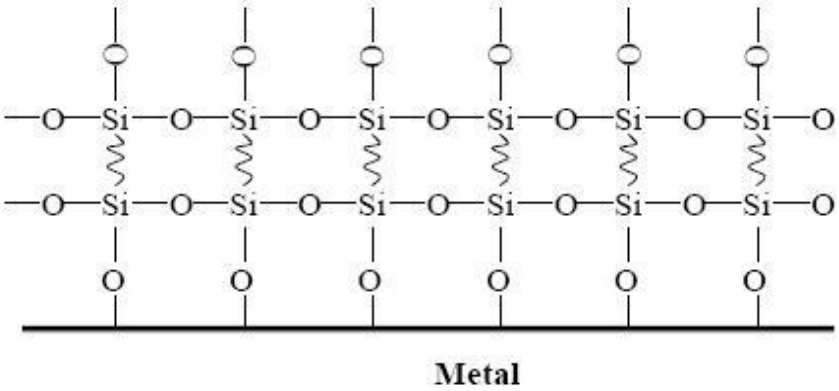


Figura 12 União entre um bissilano e o metal, adaptado de Van Ooij, 2002

Paralelamente, o outro extremo da molécula consegue se unir com outra molécula de silano através de ligações Si-O-Si formando um filme de uma espessura apreciável com uma rede reticulada. Um exemplo de como seria esquematicamente um filme de bissilano formado sobre a superfície de um metal é apresentada na Figura 13. Portanto estes filmes podem apresentar uma adesão ao substrato maior que os monossilanos. Outra característica importante é a estabilidade das ligações ao contato com água. As ligações Me-O-Si do silano com o substrato são hidrofílicas, ou seja, facilmente hidrolisáveis o que levaria a formação novamente dos grupos MeOH e SiOH eliminando a hidrofobicidade da superfície, por outro lado as ligações siloxano Si-O-Si formadas são hidrofóbicas conseguindo resistir melhor ao contato com água.

Portanto, para proteger as ligações Me-O-Si do contato com água e desta forma, o metal da corrosão, uma camada altamente reticulada de ligações siloxano deve estar presente nos filmes formados, o que é possível ser alcançado em filmes a partir de bissilanos. Uma camada altamente reticulada pode ser obtida com a cura do filme de silano formado, VAN OOIJ, [2005].

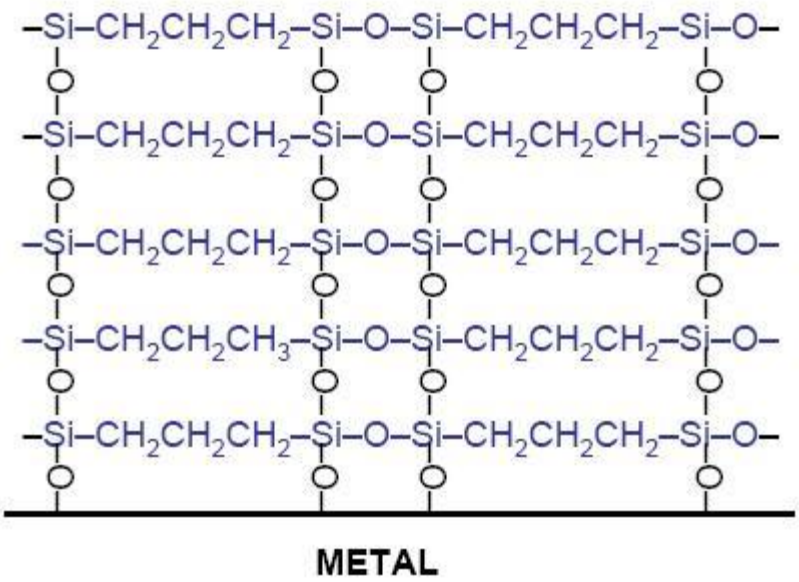


Figura 13 Filme formado por bissilano, adaptado de Van Ooij, 2002

Um exemplo de como seria uma filme de bissilano sobre uma superfície de alumínio pode ser observada na Figura 14.

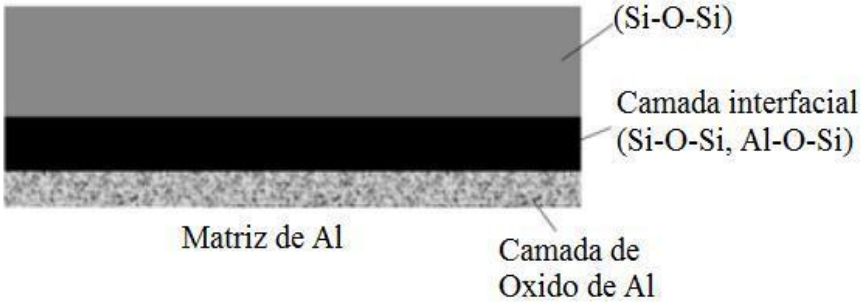


Figura 14 Exemplo de bissilano sobre substrato de alumínio, adaptado de Van Ooij (2005)

Para as moléculas de monossilano, a união com o substrato acontece de forma diferente, já que, sem contar com tantos grupos hidrolisáveis a estrutura formada é muito mais porosa que a dos bissilanos e sem possibilidades de obter uma camada espessa e altamente reticulada, conforme Figura 15 [VAN OOIJ, 2002].

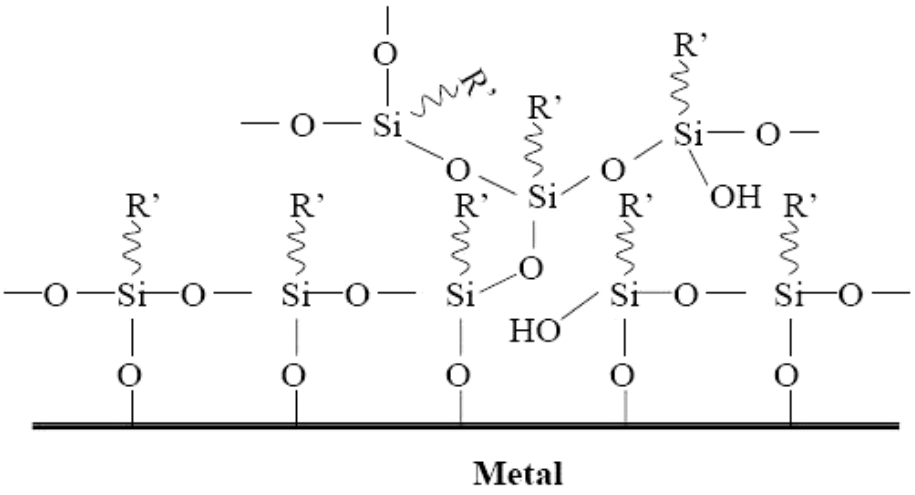


Figura 15 Filme formado por monossilanos, adaptado de Van Ooij, 2002

Mesmo que os filmes formados por monossilanos sejam menos densos, estes possuem os grupos funcionais no extremo oposto da molécula que permitem uma boa adesão com o polímero, o que não acontece com os bissilanos.

Uma solução encontrada para formar um filme de silano que possua uma boa adesão com o substrato metálico, uma boa adesão ao polímero e ao mesmo tempo uma boa proteção contra corrosão, é utilizar uma combinação de dois tipos diferentes de silanos. Primeiro um filme de bissilano é formado sobre o substrato que possua ligações siloxano com uma espessura importante e com um grau de reticulação alto. Depois da condensação do primeiro filme é aplicado um segundo filme de monossilano que permitirá uma união resistente com a camada de bissilano presente no substrato através de ligações Si-O-Si e, ao mesmo tempo, possibilitará a união com o revestimento de polímero através dos grupos organofuncionais, como mostra a Figura 16. [SUBRAMANIAN,1999], [VAN OOIJ, 2002].

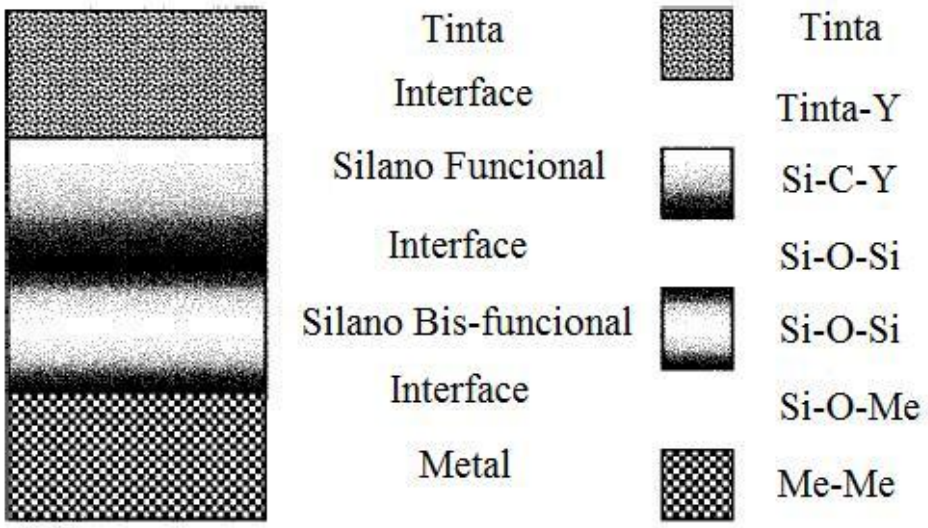


Figura 16 Estrutura de união bissilano e monossilano, adaptado de Subramanian, 1999

Diversos estudos demonstraram que é possível modificar o filme de silano formado sobre a superfície do substrato através de um processo de cura após a imersão na solução de silano, tendo como parâmetros de cura tanto a temperatura como o tempo. O processo de cura tem o efeito de acelerar e incrementar a formação de ligações siloxano aumentando o nível de reticulação, formando um filme de maior densidade [VAN OOIJ, 2002,2005], [FRANQUET,2003], [PAN,2006].

VAN SCHAFTINGHEN [2004] e VAN OOIJ [2002] demonstraram através da técnica de IRSE que durante o processo de cura os grupos silanol SiOH presentes na superfície tratada com silano condensavam para formar ligações siloxano Si-O-Si, e que estas reações eram incentivadas quando era aumentado o tempo de cura. Através desta técnica foi possível determinar o tempo necessário para uma cura total do filme a uma temperatura dada, já que a técnica permite mostrar que não são formadas novas ligações depois de um determinado tempo.

A temperatura e o tempo de aplicação utilizados durante o processo de cura dependem do tipo de silano utilizado, PAN [2006] demonstrou que o bissilano do tipo “bis-amino” era totalmente curado a temperaturas de 80℃, com o “bis-sulfur” existia ainda uma diferença no filme formado entre 80℃ e 180℃. VAN SCHAFTINGHEN [2004] afirma ter obtido filmes totalmente curados para silanos do tipo γ-APS, BAS, e BTSE chegando a esta conclusão após realizar a cura do dois primeiros a 100° C sem obter diferenças nas

medições de IRSE em tempos entre 20 e 30 minutos. Para o BTSE o tempo para uma cura total foi entre 40 e 60 minutos com uma temperatura de cura de 200℃. Estes resultados concordam com FRANQUET [2003] que trabalhando com BTSE a 200℃ obteve uma cura total em torno de 30 minutos de processo.

Durante o processo de cura, existe uma redução da espessura do filme devido ao incremento da densidade pelo maior nível de reticulação. [FRANQUET,2003], [PAN, 2006]. VAN SCHAFTINGHEN [2004], através de diferentes técnicas, conseguiram medir esta redução e utilizar este efeito como um parâmetro para determinar as características necessárias para uma cura total comparando filmes considerados sem cura, obtidos imediatamente após a imersão, e filmes totalmente curados. Esta redução na espessura foi verificada através de técnicas ópticas, conforme indicado na Figura 17

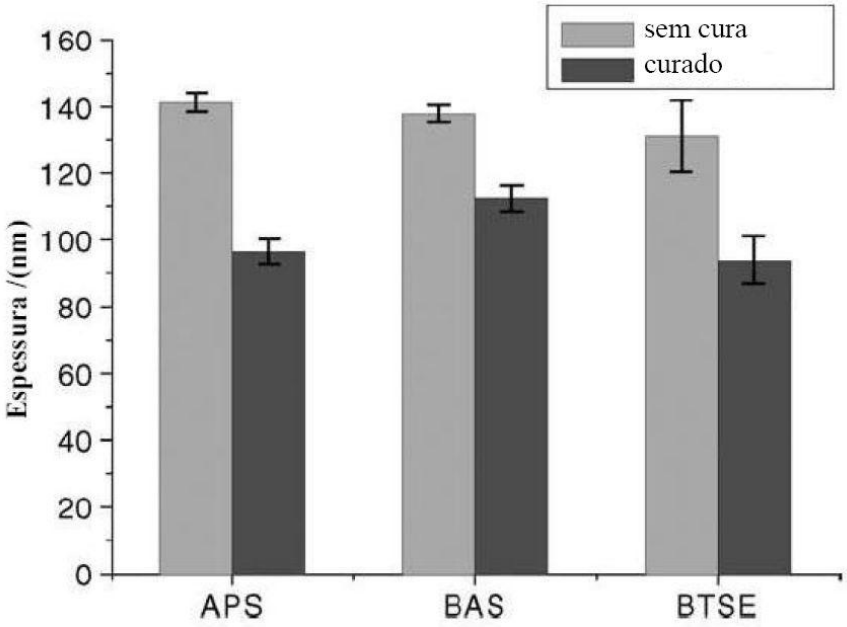


Figura 17 Comparação espessura de filmes sem cura e totalmente curados, adaptado de Van Schaftinghen, (2004)

Abel, citado por PAN [2006] e [SILANE GUIDE, 2005], menciona que além do efeito da reticulação acontece uma eliminação de água e etanol remanescentes da solução aquosa presos no filmes, os quais são eliminados através da elevação da temperatura, o que seria outro fator de redução de espessura observado após a cura.

O processo de cura tem efeito sobre a capacidade do filme de silano para proteção do substrato metálico como método para prevenir a corrosão por penetração de água [VAN OOIJ, 2002]. Isto ocorre devido ao fato de que a formação da reticulação de ligações siloxano é altamente hidrofóbica. Por outro lado o processo de cura afeta o desempenho como agente de acoplamento incrementando a resistência da união entre o substrato e o filme formado.

VAN SCHAFTINGHEN [2004] verificou que a modificação do filme de silano através do processo de cura e também a utilização de diferentes tipos de silanos favoreciam a proteção contra corrosão de um aço laminado a frio. Para esta análise, o autor considerou duas condições de filme: um filme considerado sem cura. Este filme foi obtido imediatamente após a imersão do substrato na solução de silano e sem nenhum tipo de formação de ligações siloxano a partir dos grupos silanol. Também outro filme considerado totalmente curado. Com a máxima reticulação e formação de ligações siloxano, depois de submeter às amostras a um tratamento de temperatura e tempo. Dos resultados obtidos, foi determinado que os filmes sem cura não ofereciam proteção contra a corrosão do substrato, ou seja, sem importar se o tipo de silano fosse um monossilano ou um bissilano, a união Si-O-Fe não oferecia nenhum tipo de proteção. Por outro lado, os filmes considerados totalmente curados ofereceram algum tipo de proteção ao substrato sendo maior a proteção de filmes formados por bissilanos que as de monossilanos. Segundo o autor, isto ocorre devido a maior quantidade de grupos silanol presentes por molécula de silano o que levaria a formação de um filme mais denso.

Igualmente, PLUEDDEMANN [1982] menciona que o desempenho dos silanos como promovedores de adesão entre materiais orgânicos e inorgânicos depende em parte do processo de cura aplicado ao filme., Em materiais compósitos de fibra de vidro e poliéster, por exemplo as fibras tratadas com silano e curadas a 110℃ ofereceram melhor resistência que aquelas secas à temperatura ambiente (diferença de 10%). No entanto, as mesmas fibras curadas a 160℃ resultaram em materiais com uma resistência menor que aquelas curadas a 110℃, o que em parte se deve a degradação dos grupos organofuncionais dos filmes formados devido à temperatura, o que levaria a diminuição da reatividade dos mesmos para reticular com a matriz polimérica. MONTICELLI [2005] chegou à mesma conclusão logo após ensaiar uniões de fibra de quartzo e resina epóxi com diferentes tipos de silano, a diferentes temperaturas de cura.

3.1.6 Escolha do tipo de silano

Existe uma ampla variedade de tipos e formulações de silanos disponíveis para serem aplicados com diferentes finalidades, foi observado que alguns tipos de silanos obtém um melhor desempenho como protetores contra a corrosão do substrato que outros. Ocorrendo o mesmo quando o objetivo do tratamento superficial é uma melhora da adesão entre o substrato inorgânico e um material orgânico PLUEDDEMANN [1982]. Portanto, a escolha sobre qual o tipo de silano dependerá da aplicação que se busca para o substrato.

Essencialmente, todos os alcóxi silanos se unem bem ao substrato mineral através dos grupos hidrolisáveis (por exemplo, etóxi ou metóxi) e os grupos hidroxila, especialmente para o caso de fibra de vidro, alumínio e outros metais. Se a finalidade da aplicação é obter uma compatibilidade melhorando a adesão entre o substrato e a matriz polimérica (seja uma resina, tinta ou adesivo) então a natureza do grupo orgânico funcional do silano deve ser levado em conta para coincidir com a característica do polímero utilizado. Algumas vezes a solução ótima para uma aplicação dada é a combinação de dois silanos sobre a superfície: Por exemplo, um bissilano como agente de reticulação para incrementar a adesão ao substrato pela formação de um filme denso e resistente à corrosão, e um segundo filme de silano que possua um grupo funcional para melhorar a adesão com algum polímero [SILANE GUIDE, 2005].

Uma forma de estabelecer quais silanos serão mais compatíveis com determinado polímero é através da reatividade química dos grupos funcionais com o polímero. Em geral, o melhor silano é aquele onde a reatividade do grupo funcional com a resina é máxima, isto é observado uma vez que os compósitos tratados com aqueles silanos onde o grupo funcional possui a maior reatividade com a resina utilizada apresentam o melhor desempenho nos ensaios de adesão PLUEDDEMANN [1982]. Outro fator importante mencionado pelo mesmo autor está relacionado ao fato de que o tipo de silano utilizado deve possuir uma compatibilidade parcial com a resina. Se ele é muito compatível (solúvel) acabará se dispersando na matriz de polímero perdendo sua propriedade como filme. Igualmente, se ele for pouco compatível não conseguirá uma união efetiva com a matriz, isto geralmente acontece quando os filmes de silano são curados em alta temperatura.

Contudo, a condição de reatividade do grupo funcional com a resina é um fator importante, não garantindo o desempenho final do tratamento com silano. VAN OOIJ [1998] enumera alguns fatores importantes que fazem difícil predizer o comportamento final dos filmes aplicados sobre superfícies metálicas:

- Óxidos dos metais:
  Os óxidos dos metais possuem uma alta energia superficial e contém grupos hidroxila altamente reativos. Como resultado, os silanos podem ser adsorvidos de forma que os grupos polares ficam voltados para apenas uma superfície, o que leva a formação de um filme com os grupos funcionais não disponíveis para a união com o polímero, tendo como consequência um desempenho pobre da união formada.
- Logo após hidrólise, os grupos silanol tendem a condensar e polimerizar dentro da solução aquosa, o que leva a formação de um filme de menor qualidade. Portanto um conhecimento a respeito da cinética destas reações e a dependência destas com o valor do pH é importante para a obtenção de filmes de boa qualidade.
- A basicidade do substrato e a acidez da solução de silano podem levar a ligações instáveis, portanto, não são todas as ligações de determinados silanos e substratos que podem ser utilizadas.

Na Tabela 2, VAN OOIJ ,[1998] faz referência a alguns tipos de silano que demonstraram um bom desempenho quando utilizados com diferentes finalidades sobre alguns substratos metálicos como alumínio, aço e zinco.

Nome do silano	Acrônimo	Formula	Metal tratado
γ-Aminopropil	γ-APS	$N_2N\text{-}CH_2\ CH_2\ CH_2\text{-}Si(OC_2H_5)_3$	aço, alumínio
γ-Ureidopropil	γ-UPS	$H_2N\text{-}CO\text{-}NHCH_2CH_2CH_2\text{-}Si(OCH_3)_3$	zinco
Bis-1,2-(trietoxisilil)	BTSE	$(C_2H_5O)_3Si\text{-}CH_2CH_2\text{-}Si(OC_2H_5)_3$	aço, alumínio
Vinil	VS	$H_2C{=}CH\text{-}SI(OCH_3)_3$	zinco

Tabela 2 Silanos com bom desempenho sobre alguns metais, adaptado de Van Ooij (1998)

Além destes fatores, WITUCKI, [1992] menciona que a predição da combinação ótima do sistema a ser utilizado é extremadamente difícil devido aos fatores já mencionados como a solubilidade e a reatividade. Portanto, a escolha final do sistema a ser utilizado dependerá de uma avaliação empírica dos diferentes sistemas disponíveis, tendo em vista as diferentes variáveis do processo para determinar o melhor sistema a ser utilizado para a aplicação analisada.

3.2 Resinas epóxi

As resinas epóxi são polímeros termorrígidos que contém dentro da sua molécula pelo menos dois grupos terminais do tipo epóxi, e se caracterizam por formar uma rede polimérica tridimensional PEREIRA [2006], NETO [2006].

Estas resinas apresentam uma ampla variedade de aplicações em diferentes áreas devido a sua versatilidade e facilidade para variar suas propriedades, proporcionando, também, características adesivas importantes tendo em vista sua aplicabilidade para ser utilizada sobre muitos substratos e sua alta molhabilidade. Foram introduzidas comercialmente no final da década de 40 com um crescimento muito pronunciado entre as décadas de 1960 e 1970. O mercado é controlado em sua maioria por três fabricantes: Shell, Dow Chemical e Huntsman PETRIE [2006].

Estão disponíveis tanto na forma líquida como semi-sólida e sólida. No caso das resinas epóxi líquidas a viscosidade pode chegar a ser muito próxima a da água, ou podem atingir valores de viscosidade muito altas na forma de sólidos cristalinos. Estas resinas são compostas por moléculas que reagem quimicamente em um processo irreversível denominado cura, entrecruzando estas moléculas e formando um sólido rígido. Os adesivos epóxis são compostos de duas partes separadas, por um lado a resina epóxi e por outro o agente de cura, podendo ser utilizados outros elementos na composição, onde a cura da resina pode ser tanto a temperatura ambiente como a elevadas temperaturas. As resinas de cura em alta temperatura possuem maior reticulação e resistência tanto mecânica como à degradação pelo meio ambiente. Poucas vezes se utiliza na formulação unicamente a resina epóxi e o endurecedor, normalmente são necessários outros aditivos para conseguir as propriedades necessárias. Estes aditivos podem ser:

- Flexibilizantes: utilizados para diminuir o módulo de elasticidade ,aumentar o alongamento e a resistência ao impacto.
- Tenacificadores *(thoughners):* aditivos para reduzir a fragilidade e prevenir crescimento de trincas, ao contrário dos flexibilizantes, estes não reduzem a densidade de reticulação.
- Aditivos para resistência ao calor: geralmente resinas que incrementam a resistência ao calor por sua natureza química.
- Cargas: Aumentam o volume reduzindo o custo e incrementam algumas propriedades (resistência mecânica, resistência a adesão, tenacidade etc.)
- Outros elementos: pigmentos, agentes de acoplamentos como silanos, formadores de filmes, etc.

Com respeito ao agente de cura, o tipo e quantidade deste podem variar as propriedades finais do adesivo epóxi. A quantidade necessária fica determinada pela estequiometria da mistura e pelo tipo de resina epóxi escolhida. Mudando esta relação ainda é possível obter bons adesivos, porém, com características diferentes PETRIE [2006].

Dada a capacidade destas resinas de serem misturadas com diferentes tipos de endurecedores em diferentes proporções, como também a possibilidade de utilizar aditivos estas resultam materiais versáteis. Podendo ser conseguido misturas com melhores características para cada aplicação, [SILAEX QUIMICA]. Alguns exemplos de utilização de estas resinas são mostrados na Figura 18.

Aerospacial: Partes estruturais, de aviões e de satélites Adesivos Tintas and recobrimentos Automobilística: Primers automitivos e primers superficiais Selantes Adesivos Componentes estruturais Chasis de carros de competição Ferramentaria Impregnadores para velas de ignição Encapsulantes para módulos de controle Construção: Pisos industriais Argamasa para estradas e pontes Antiskid road surfaces Ferramentaria Compostos para reparos Adesivos Selantes Tubos Componentes para embalagem Tintas para manuntenção Quimica: Revestimentos para tanques Recobrimentos Tubos e revestimentos para tubos Filtros	Eletrica: Painéis e isolamento de painéis Transformadores e isolamento dos mesmos Isolamento de alternador de turbinas Isolamento de motores elétricos União de cabos Recobrimentos para equipamentos domésticos Electronica: Placas de circuitos impressos Empacotamento de componentes ativos e pasivos Encapsulamento de módulos eletrônicos Adesivos Alimentos e bebibas: Recobrimentos de latas e barris Recobrimentos de tubos flexiveis Maritimo: Primers e recobrimentos protetivos para barcos e estruturas marítimas como plataformas petroliferas Recreação: Equipamentos para pesca Raquetes de tênis Materiais compósitos Quadros de bicicletas Skis Instrumentos musicais Textil: Partes de equipamentos Agentes para fibra de vidro e carbono Engenharia leve: Adesivos Recobrimentos protetores e decorarivos Compositos estruturais para próteses

Figura 18 Diferentes aplicações de resinas epóxis, adaptado de Petrie (2006)

3.2.1 Química e tipos de resinas epóxi:

O termo epóxi se refere a um amplo grupo de compostos que se caracterizam pela presença de um anel epóxi como parte de sua molécula. O anel epóxi também conhecido como oxirano, é composto de um átomo de oxigênio e dois átomos de carbono, conforme Figura 19

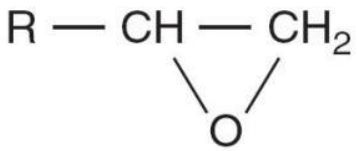


Figura 19 Anel epóxi, adaptado de Petrie, (2006)

Uma resina epóxi pode possuir mais de um anel epóxi podendo se situar tanto internamente, em forma cíclica ou na extremidade na estrutura da molécula da resina. Os grupos epóxis são capazes de reagir com o agente de cura para formar polímeros de alto peso molecular formando uma estrutura sólida altamente reticulada. As moléculas possuem além destes anéis, unidades (n) de repetição no meio da molécula onde o número de repetições influencia as propriedades finais da resina epóxi. Resinas líquidas possuem um valor de $n<1$ e as sólidas $n>1$ NETO [2006]. Um fator importante utilizado para caracterizar uma resina epóxi que é utilizado na formulação é o denominado peso equivalente do epóxi ou EEW por suas siglas em inglês. Definido como o peso da resina em gramas que contém uma epóxi equivalente. Com o aumento do peso molecular da molécula da resina epóxi, o valor do EEW também é aumentado. Pode ser considerado este valor como a metade da média do peso molecular da resina epóxi e, geralmente, quanto maior o peso molecular, e, portanto, do EEW, menor a quantidade de agente de cura necessário para a formulação devido à menor quantidade de grupos funcionais epóxi na molécula PETRIE [2006].

Da mesma forma, é denominado o peso equivalente hidroxila, e pode ser expresso como o peso da resina que contém um grupo hidroxila equivalente por 100 gramas. O conteúdo de grupos hidroxila influencia de forma importante a propriedade de adesão da resina epóxi. Dannenberg através de PETRIE [2006] demonstrou este fato realizando testes de resina epóxi sobre substrato de aço inox, os resultados, que permitem apreciar a relação entre a resistência da união e o conteúdo hidroxila são mostrados na Figura 20.

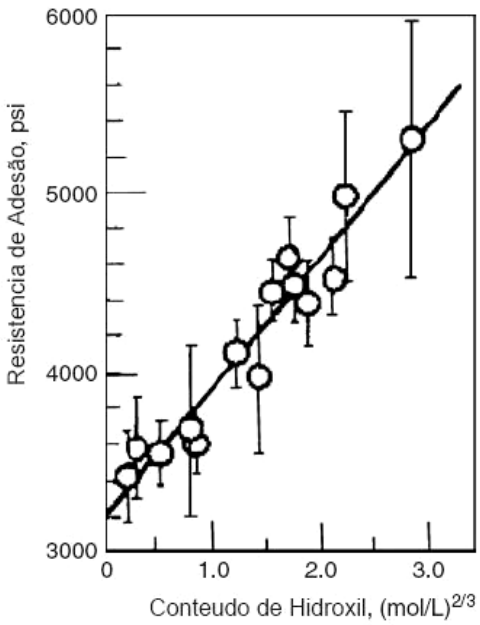


Figura 20 Relação entre resistência de adesão e conteúdo de hidroxila, adaptado de Petrie, (2006)

Para a formulação de adesivos epóxi, resinas de baixo peso molecular são desejáveis por elas permitirem uma aplicação mais simples através de reservatórios para líquidos. Além de que resinas de baixo peso molecular possuem uma alta reatividade e alta densidade de reticulação depois da cura, devido à alta concentração de anéis epóxi por unidade de massa.

Estas características permitem as resinas epóxi serem curadas em temperatura ambiente utilizando para o processo agentes de cura convencionais. Por outro lado, com respeito às resinas epóxis de alto peso molecular, apresentam também algumas vantagens: podem ser utilizadas em formulações de adesivos epóxi aplicados como sólidos, em forma de filmes, na forma de pó ou ainda em soluções de resinas misturadas com solventes para facilitar a aplicação.

Resinas de alto peso molecular incrementam algumas propriedades mecânicas e físicas, como a tenacidade e a flexibilidade e, devido ao maior número de grupos hidroxila por unidade de massa, fornecem maior adesão sobre os substratos aplicados como aço inox já foi mencionado por Dannenberg [1969, apud PETRIE 2006], além de poder fornecer mecanismos de reação adicionais

3.2.2 Classificação das resinas epóxi:

Muitos tipos de resinas são utilizadas para a formulação de adesivos epóxi. A diferença entre estas se encontra em sua estrutura química, o que fornecerá diferentes propriedades ao adesivo. No entanto, as propriedades finais dependerão em grande parte do tipo de agente de cura utilizado, das proporções utilizadas na formulação e da utilização ou não de algum tipo de aditivo. Uma lista com as resinas epóxis mais utilizadas estão caracterizadas na Figura 21, sendo os requerimentos de cura: cura temperatura ambiente RT, e cura em alta temperatura ET.

Tipo de resina epoxí	Caraterísticas	Requerimentos de cura
Diglicidil éter de bisfenol A, (DGEBA)	Propósitos gerais	RT, ET
Bisfenol F diluida em DGEBA	Muita baixa viscocidade	RT, ET
Epoxí novolac	Alta resistência química e a temperatura	ET
Flexibilizantes	Alto elongamento e resistência ao impacto	RT, ET
DGEBA Brominada	Resistência ao fogo	RT, ET
Alifatica	Alta reatividade e baixa viscocidade	RT, ET
Cicloalifatica	Boas carateristicas eletricas e resistência química, baixa viscocidade	ET
De alta funcionalidade	Alta resistência quimica e a temperatura	ET
Formadores de filme	Promovedores de adesão, alta resilencia	RT, ET

Figura 21 Tipos de resinas epóxi, adaptado de Petrie (2006)

Das resinas mencionadas, a mais comumente utilizada é a resina diglicidil éter de bisfenol A (DGEBA), que é sintetizada através de uma reação entre epicloroidrina e bisfenol A, NETO [2006]. Regulando a quantidade de epicloroidrina é controlado o peso molecular. Se uma alta quantidade deste composto é utilizada, o resultado será uma resina de baixo peso molecular onde o valor de n é próximo a zero. Pelo contrário com menor proporção de epicloroidrina o valor de n é incrementado resultando em uma resina mais sólida (a partir de um valor de n igual a dois) e viscosa reduzindo também a quantidade de grupos epóxis e incrementando os hidroxila, PEREIRA [2006],PETRIE [2006].

Estas resinas se tornaram populares devido ao baixo custo do material base para síntese, à capacidade destas de serem utilizadas com uma ampla variedade de agentes de

cura (tanto a temperatura ambiente como em alta temperatura); à possibilidade de utilizar uma grande quantidade de aditivos (o que as torna muito versáteis) e, por último, às relativamente boas propriedades mecânicas e térmicas uma vez curadas, KLAUS [2006].

Estas resinas são caracterizadas por seu peso molecular, valor de EEW e viscosidade, e podem ser divididas de forma geral em resinas DGEBA líquidas e sólidas. Nas líquidas, a baixa viscosidade permite uma maior facilidade para a adição de cargas sólidas sem dificultar a aplicação. São altamente reativas e com uma reticulação muito densa no estágio final do processo de cura, o qual pode ser realizado em temperatura ambiente ou alta temperatura, dependendo do agente de cura escolhido.

3.2.3 Mecanismo de cura das resinas epóxis

A cura, ou endurecimento, é um processo exotérmico que acontece em resinas epóxis logo após a mistura com o agente de cura, gerando uma reticulação tridimensional das moléculas e resultando finalmente em um sólido rígido. Esta é uma das propriedades mais importantes das resinas epóxis. Dependendo das características da resina epóxi utilizada e do tipo de catalisador, o processo de cura pode ser realizado tanto a temperatura ambiente como também em alta temperatura. PEREIRA [2006], LEAL [2010], COSTA [1999].

Existem dois tipos de reações de cura:

- Reação de poliadição.
- Reação de homopolimerização.

Em ambas as reações o resultado é um incremento do peso molecular e reticulação sem uma formação de produtos secundários Para ambos os casos a reação de cura é exotérmica e a mesma pode ser acelerada através de um aumento da temperatura com uma fonte externa de calor ou com o calor gerado a partir da própria reação exotérmica. Os níveis de temperatura atingidos durante a reação estarão relacionados com a reatividade dos elementos misturados e com a capacidade de dissipação dos elementos, peças ou moldes utilizados. Dado que as resinas epóxis são bons isolantes térmicos, a temperatura atingida durante o processo dependerá da massa de mistura que entra em reação. Temperaturas muito altas podem gerar defeitos de processo como bolhas, degradação térmica e riscos potenciais como combustão da resina

Para a reação de poliadição, a molécula da resina epóxi reage com outro tipo de molécula e a estrutura curada é denominada um copolímero, composto das moléculas de epóxi e as moléculas do agente de cura. Neste caso o agente de cura deve ser pensado como um comonômero na reação. Neste tipo de reação, a relação estequiométrica entre as duas partes desenvolve um papel importante, e a proporção de agente de cura utilizado pode chegar a quantidades de até 50%. Este tipo de reação é mais comumente utilizada para as resinas epóxi. Os tipos de agentes de cura incluem aminas e amidas.

Por outro lado, na reação de homopolimerização o processo ocorre unicamente entre as moléculas da resina epóxi, resultando em uma estrutura após a cura essencialmente de moléculas epóxi unidas entre si através de seus próprios sítios reativos. O composto utilizado neste caso para iniciar a reação é conhecido como catalisador. Como o agente catalisador não acaba formando parte da estrutura final, a relação estequiométrica não é tão importante. Os agentes catalisadores comumente usados nestas reações incluem aminas terciárias, e dada a função deste agente, a quantidade adicionada na mistura é baixa (geralmente entorno de 5%) e na maioria dos casos precisa de elevadas temperaturas para que a reação ocorra, PETRIE [2006], LEAL [2010].

Para o caso de adesivos epóxi curados a temperatura ambiente, o tempo total de cura é dependente da formulação. Para a maioria dos casos pode requerer um tempo de cura entre 18 a 72 horas para atingir sua resistência máxima, também pode surgir a necessidade de realizar a cura a maior temperatura caso seja necessário um tempo de cura menor.

Uma vez que o agente de cura é misturado, o adesivo deve ser utilizado em um período de tempo que dependerá da formulação e das condições ambientais, mas na maioria das vezes este tempo é relativamente curto. O máximo tempo que é possível misturar e aplicar a resina é conhecido como o *pot life* do sistema. Este tempo dependerá também do volume de mistura preparado. O *pot life* pode ser modificado em parte pela adição de acelerantes ou retardantes de reação na formulação do sistema caso seja necessário mudar o tempo de aplicação, o que geralmente é requerido em aplicações com um volume alto de adesivo.

3.3 Adesão silano-substrato e silano-revestimento:

WITUCKI [1992], [SILANE GUIDE, 2005] e PLUEDDEMANN [1982] admitem que devido à grande quantidade de fatores que entram em jogo no desempenho de silanos como agentes promovedores de adesão e como inibidores de corrosão, a escolha final não é simples. Para determinar qual tipo de formulação de silano e quais serão as melhores condições de aplicação sobre um tipo de superfície são utilizados métodos empíricos. Isto permitirá avaliar o desempenho das diferentes opções disponíveis. Para o caso em que a finalidade da utilização de silanos seja como agente de acoplamento para incrementar a adesão entre dois materiais, a forma empírica de determinar a melhor opção é através de ensaios de aderência.

PLUEDDEMANN [1982], em uma recopilação de estudos relacionados á modificação das propriedades de adesão utilizando silanos, menciona alguns dos métodos de testes comumente utilizados. Um exemplo destes métodos foi utilizado para determinar a adesão em compósitos de fibra de vidro e resina de poliéster através de ensaios de flexão em água na temperatura de ebulição [Ralph, 1947 apud PLUEDDEMAN, 1982]. Também um estudo realizado por Johansson [Johansson, 1967 apud PLUEDDEMAN, 1982] para determinar tempo de vida da junta de blocos de vidro tratado com diferentes silanos e unidos entre si com adesivos, para logo suspender um peso de 50 libras, e deixando-os submersos em água a alta temperatura, medindo o tempo que demoravam para perder a adesão. [Walker, 1980 apud PLUEDDEMANN,1982] utilizou ensaios de arrancamento (*pull-off)* para determinar a adesão do aço carbono pintado com tinta epóxi e tinta uretana utilizando silanos como primers sobre a superfície do aço como também na forma de aditivos nas tintas.PALOMINO [2007] utilizou métodos teste através de fita adesiva (ASTM 3359) para determinar a resistência de adesão de filmes de silano sobre substrato de alumínio.

MOHSENI [2006] utilizou também os testes de arrancamento para determinar o desempenho de silanos como tratamento para melhorar a adesão de alumínio revestido com resina epóxi em condições secas e, também, em condições agressivas dentro de uma câmara de névoa salina. Este tipo de ensaio consiste na colagem sobre a superfície do revestimento (no caso a resina epóxi) de uma peça denominada *"dollie"*, aplicando um adesivo entre a resina epóxi a esta última. Logo em seguida, se puxa esta peça numa direção perpendicular à superfície por meio de um dispositivo calibrado que mede a força exercida até o descolamento total do "*dollie*" juntamente com o revestimento que está

sendo avaliado para conseguir, desta forma, determinar a resistência ao descolamento do revestimento analisado.

3.3.1 Ensaio de aderência através do teste de fita adesiva:

O teste de aderência por fita adesiva é simples e bastante popular. Permite determinar a resistência de adesão de revestimentos sobre substratos metálicos de forma rápida e econômica. Devido às facilidades de realização, este método pode ser feito tanto em laboratório sobre corpos de prova, como também possibilita a realização do teste em campo sobre estruturas ou peças em serviço sem precisar um treinamento muito avançado por parte do operador.

Este ensaio baseia-se na norma ASTM 3359 e consiste na realização de cortes sobre o revestimento aderido ao substrato metálico em uma pequena área da superfície, para logo aplicar uma fita adesiva sobre esta região e avaliar o desprendimento do revestimento de forma visual. A determinação da resistência de adesão será avaliada de forma visual comparando a quantidade de revestimento desprendida com respeito a uma escala que permitirá classificar a adesão dentro de um nível de adesão estabelecido pela norma. Dentro da norma ASTM 3359, existem dois métodos de teste que podem ser aplicados dependendo do tipo de revestimento que se deseja avaliar:

Método A: Ensaio com corte em “x”:

Para este método de teste são realizados dois cortes em forma de x sobre a superfície do revestimento com a utilização de um estilete ou outro elemento semelhante, gerando uma interseção dos dois cortes em um ângulo próximo a 45 graus. Os cortes são realizados de forma contínua. Após a realização do corte é colocada a fita adesiva sobre a região cortada em forma de “x” e, depois um tempo, a fita é removida a uma velocidade, ângulo e força constantes. Através de uma inspeção visual é determinada a área de revestimento desprendido ao redor das linhas de corte e classificada em uma escala de cinco níveis. Um exemplo da aplicação deste método com algumas diferenças demonstrado por VAN OOIJ, [2005] é o teste Machu. Onde os corpos de prova (chapas pintadas), são cortados e submetidos a um meio agressivo por dois dias. Após isso é feita a aplicação da fita adesiva. Para o caso das amostras analisadas por VAN OOIJ, [2005], as chapas de aço foram tratadas com uma mistura de silanos e logo pintadas com tinta poliéster, o resultado do teste pode ser observado na Figura 22

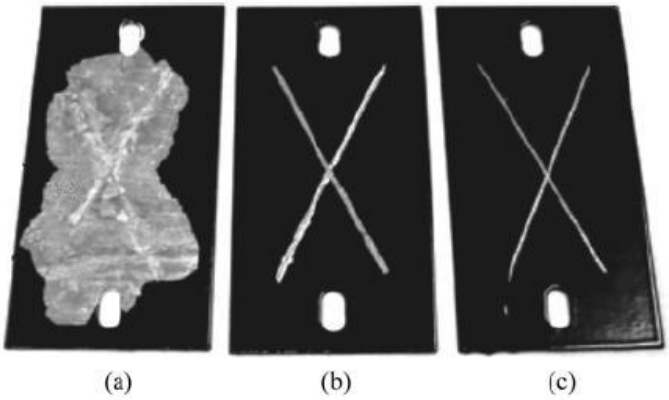
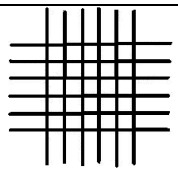
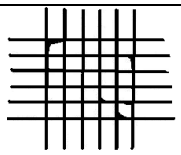


Figura 22 Resultado do teste: (a) sem tratamento, (b) tratamento com silanos e (c) cromado, Van Ooij (2002)

Método B: Ensaio com corte em grade

Neste método de ensaio o procedimento a ser realizado é semelhante ao utilizado para o caso do método A, com a diferença que uma série de cortes é realizado formando uma grade entre estes. O grau de adesão é determinado pela quantidade de elementos da grade descolados após a retirada da fita adesiva. Para a formação da grade são feitos primeiro cortes retos e paralelos (com auxílio de uma régua) de até 20 mm de comprimento a uma distância de 1 mm entre cada corte. Em seguida, a mesma quantidade de cortes são realizados em uma direção perpendicular. Uma vez finalizados os cortes, é feita a colagem da fita adesiva sobre a região. Depois de um minuto é removida de forma rápida em um ângulo de 90 graus com respeito à superfície onde se encontra colada. Os níveis de descolamento e a classificação segundo a norma são apresentados na Tabela 3

Classificação	Porcentagem de área removida	Superfície da área com grade
5B	0 %	
4B	Menos de 5 %	

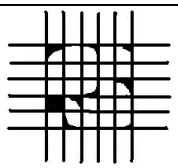
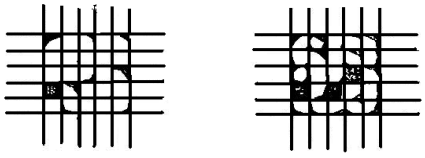
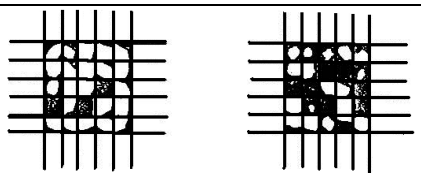
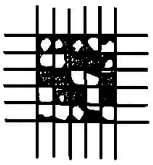
3B	5 -15 %	
2B	15-35 %	
1B	35-65 %	
0B	Mais de 65 %	

Tabela 3 Classificação do grau de adesão, adaptato da norma ASTM 3359

Este método possui as vantagens já mencionadas de ser econômico e de fácil aplicação. Porém, os resultados obtidos dependem muito das variáveis do teste, que são: velocidade de retirada da fita e ângulo de retirada. Estas variáveis são também muito dependentes do operador, como também acontece com a inspeção visual final. Portanto, é um método onde os resultados obtidos podem apresentar discrepâncias, dependendo do operador que realiza o teste.

3.3.2 Teste de aderência através do teste de arrancamento (*pull-out)*:

O método de ensaio através do arrancamento foi um dos primeiros utilizados para determinar a adesão entre a fibra e a matriz em materiais compósitos. Consiste em uma fibra embebida por um dos extremos em uma matriz de resina, sendo puxada a fibra para fora da matriz durante o ensaio e monitorada tanto a força aplicada como o deslocamento ate o momento em que a fibra é retirada, ou até que se quebre. Com estes valores é obtido um valor de resistência cisalhante aparente da união considerando um balanço entre a tensão de tração e a tensão cisalhante sobre a interface de fibra e a matriz, POCIUS [2002]:

$$\tau = \frac{\sigma \times d}{2 \times L} \tag{7}$$

A configuração dos corpos de prova utilizados nos testes de arrancamento pode ser observada na Figura 23.

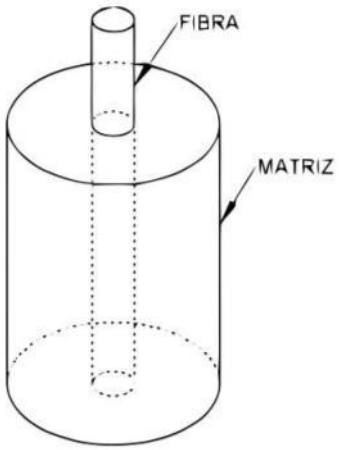


Figura 23 Corpo de prova teste pull-out

Para determinar o valor de resistência através deste cálculo é considerada uma distribuição uniforme das tensões em todo o comprimento e no diâmetro da fibra. Foi provado por diversos autores que a distribuição do esforço cisalhante não é uniforme e que o mesmo muda com o comprimento de fibra utilizada no corpo de prova, também dependendo das propriedades da matriz e da fibra. HSUEH [1989] corroborou a ideia analisando o esforço necessário para descolar e para extrair um cabo de aço embebido em resina epóxi em função do comprimento do cabo dentro da resina. O autor determinou que o esforço cisalhante antes do descolamento é máximo no inicio do comprimento do cabo embebido, propondo um modelo deste comportamento.Uma curva do ensaio de *pull-out* desde o início do carregamento, continuando com o descolamento e por último a retirada da fibra é mostrado na Figura 24

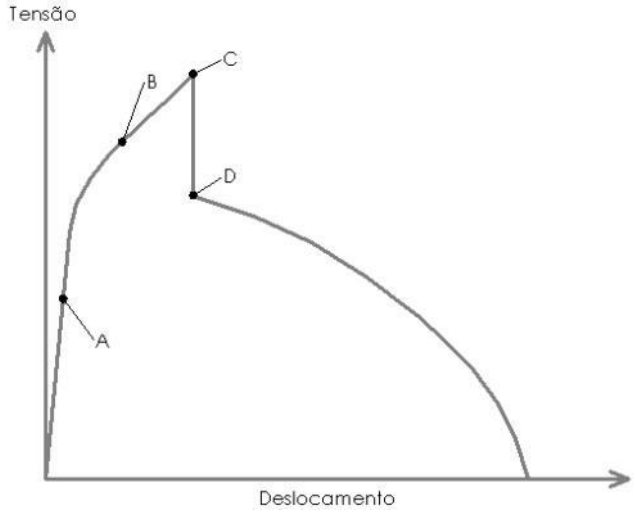


Figura 24 Curva típica de ensaio tipo pull-out, adaptado de Hsueh (1989)

No começo do carregamento a curva mostra uma relação linear, correspondente a uma carga elástica sobre o corpo de prova (A), a relação linear termina com um valor de tensão que corresponde ao início do descolamento (B) que se incrementa até um valor máximo por efeito do descolamento total (C), por último, o esforço aplicado sobre o corpo de prova diminui repentinamente chegando ao valor de (D) onde se inicia o *pull-out* (a fibra começa a ser retirada de dentro da matriz de resina) reduzindo o valor de esforço aplicado devido ao atrito entre a fibra e a matriz ate chegar à zero com a retirada total, HSUEH [1989].

Testes do tipo *pull-out* foram utilizados anteriormente para determinar a resistência de adesão em materiais tratados com silanos como agentes promovedores de adesão. [Andreevska, 1970 apud PLUEDDEMANN,1982], por exemplo, utilizou ensaios de tipo *pull-out* para determinar o efeito sobre a resistência de adesão do tratamento com silanos em fibra de vidro, em compósitos formados com esta fibra, e resina de tipo poliéster. NAJARI [2008] trabalhou com este tipo de ensaios para determinar a resistência de adesão em uniões de cabos de aço zincado embebidos em uma matriz de borracha natural, aplicando sobre a superfície dos cabos de aço diferentes combinações de tratamentos de silano e submetendo os corpos de prova a diferentes meios agressivos para determinação da adesão.

4 MATERIAIS E MÉTODOS

4.1 Silanos Utilizados:

Com a intenção de avaliar o desempenho de tratamentos com silanos como promotores de adesão sobre o substrato escolhido, foram utilizadas amostras com substratos tratados com diferentes tipos de silanos e aplicados em condições também diferentes. Alguns dos silanos utilizados foram doados pelo fabricante. A escolha dos mesmos foi baseada nas recomendações da própria empresa para o tipo de substrato e polímero utilizados [SILANE GUIDE, 2005]. Por outro lado, os demais silanos utilizados foram cedidos pelo Laboratório de Pesquisa em Corrosão (LAPEC). As características dos silanos fornecidos pelo fornecedor A suas capacidades como agente de acoplamento são informadas nas correspondentes planilhas de dados para cada tipo.

- Silano comercial 1:

Silano fornecido pelo fornecedor A, do tipo bis funcional contendo um grupo orgânico do tipo glicidoxi e um grupo inorgânico do tipo tri-metóxi (Figura 25). Este tipo de silano funcional é recomendado para reagir com muitos tipos diferentes de polímeros.

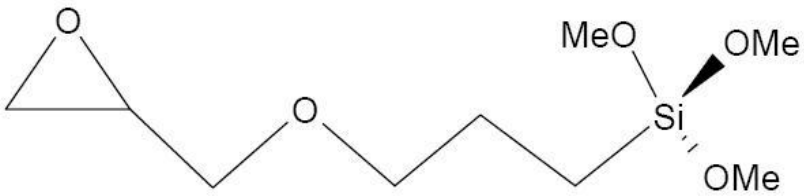


Figura 25 Silano comercial 1, Adaptado do datasheet do fabricante

- Silano comercial 2:

Silano do tipo amino funcional, recomendado pelo fornecedor A para ser utilizado como agente de acoplamento com substratos inorgânicos e revestimentos orgânicos como resinas epóxi ou fenólicas, e que também trabalha bem com acrílicos e poliuretanos (Figura 26).

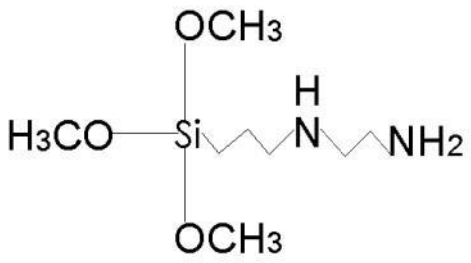


Figura 26 Silano comercial 2, adaptado do fabricante

- Silano comercial 3

Silano funcional utilizado para unir superfícies inorgânicas como fibra de vidro com revestimentos como resina epóxi. Este silano, segundo o fornecedor A, demonstrou boa efetividade como agente de acoplamento, sendo utilizado como agente de acoplamento de nanoargilhas com borrachas naturais, reforços minerais para nylon e compósitos de fibra de vidro com resinas fenólicas, melaminas e epóxis (

Figura 27).

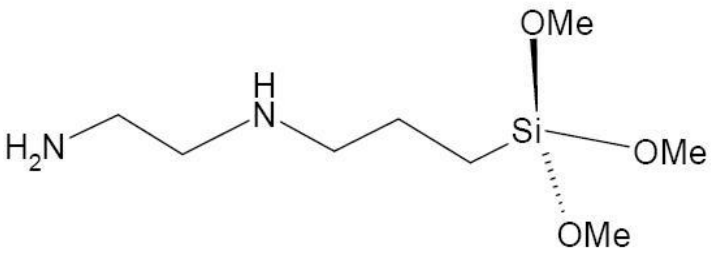


Figura 27 Silano comercial 3, adaptado do fabricante

- Silano comercial 4:

Bissilano muito utilizado como pré-tratamento para proteção contra corrosão de diferentes substratos, formando um filme denso de ligações siloxano, ou sendo também utilizado com um segundo monossilano funcional como agente de acoplamento (Figura 28), obtido do fornecedor B.

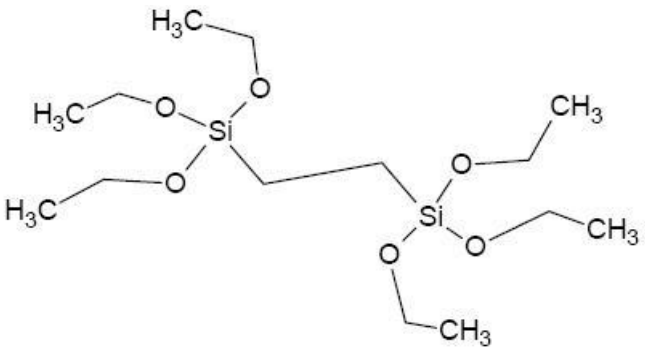


Figura 28 silano comercial 4, adaptado de Van Ooij (2002)

- Silano comercial 5

Monossilano do tipo não funcional, de tipo hibrido base metacrilato cedido pelo fornecedor B usado como agente formador de rede e utilizado junto a outro silano funcional em algumas aplicações (Figura 29). Sendo geralmente a espessura destes filmes maiores que para o caso de filmes de um silano.

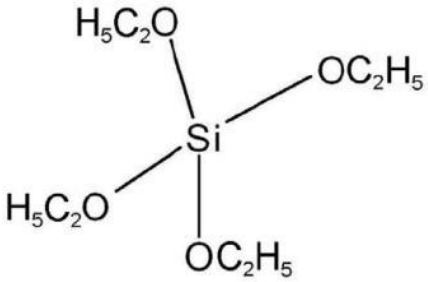


Figura 29 silano TEOS ,adaptado de Ramos (2009)

4.2 Preparação das soluções de silano:

Dependendo do silano utilizado, foram realizados diferentes processos de preparação das soluções, seguindo procedimentos recomendado pelos fabricantes como também baseado na literatura [VAN OOIJ, 2002]. Antes de aplicar os mesmos sobre o substrato escolhido. A Tabela 4 mostra estas informações.

Tabela 4 Preparação dos silanos

Silano	% em peso utilizado	Mistura	Hidrolise	Valor de pH
SILANO 1	0,30%	agua DI	15 minutos	4,42
SILANO 2	10%	agua DI	15 minutos	10,72
SILANO 3	0,30%	agua DI	15 minutos	5,2
SILANO 4	2%	50% agua, 50% etileno	60 minutos	4,5
SILANO 5	5%	agua DI	24 horas	4,8
SILANO 6	5%	metanol	60 minutos	5,1

4.3 Preparação do substrato

Foi realizado um pretratamento de limpeza e desengraxe sobre a superfície do substrato antes da aplicação da solução contento silano. Este pretratamento esta baseado no uso de um limpador alcalino.

4.4 Aplicação do silano sobre o substrato:

Uma vez finalizado o processo de hidrólise das soluções contendo os silanos, foi realizada a silanização do substrato através de um processo de imersão (*dip-coating*) do mesmo na solução por um tempo de 30 segundos para todos os casos, seguindo a recomendações de trabalhos anteriores.

4.5 Formação dos filmes de silano

Logo após o processo de silanização, a formação dos filmes sobre o substrato para cada silano utilizado foi feita de duas maneiras diferentes. Por um lado o processo de secagem, para evaporar o solvente. E por outro lado o processo de cura para reticulação do filme. A Tabela 5 indica as diferentes condições para formação do filme.

Tabela 5 Formação do filme de silano

Silano	Condições de cura	
	Secagem	Cura
SILANO 1	72 horas temperatura ambiente	15 minutos a 115 °C
SILANO 2	72 horas temperatura ambiente	X
SILANO 3	72 horas temperatura ambiente	15 minutos a 115 °C
SILANO 4	72 horas temperatura ambiente	40 minutos a 120 °C
SILANO 5	24 horas temperatura ambiente	40 minutos a 70 °C
SILANO 6	72 horas temperatura ambiente	2 minutos a 72 °C

A ordem em como foram realizados os testes e as análises estão mostrados na tabela Tabela 6

Tabela 6 Ordem das amostras

N° AMOSTRA	TIPO DE TRATAMENTO APLICADO
AMOSTRA 1	Branco sem tratamento de silano
AMOSTRA 2	Silano 4 sem tratamento
AMOSTRA 3	Silano 4 com tratamento
AMOSTRA 4	Silano 6 sem tratamento
AMOSTRA 5	Silano 6 com tratamento
AMOSTRA 6	Silano 3 sem tratamento
AMOSTRA 7	Silano 3 com tratamento
AMOSTRA 8	Silano 1 sem tratamento
AMOSTRA 9	Silano 1 com tratamento
AMOSTRA 10	Silano 2 sem tratamento
AMOSTRA 11	Silano 2 com tratamento
AMOSTRA 12	Silano 5 sem tratamento
AMOSTRA 13	Silano 5 com tratamento
AMOSTRA 14	Silano 5 sem tratamento com cura
AMOSTRA 15	Silano 5 com tratamento com cura

4.6 Resina Epóxi

Para a fabricação dos corpos de prova, foi utilizada resina epóxi do tipo Bisfenol A, de nome comercial Araldite® SW404, da empresa Huntsman, e utilizando um agente de cura de poliamina alifática de nome comercial HY 404, do mesmo fabricante.

A proporção de resina e agente de cura utilizado foi 100 partes em peso de SW 404 e 9 partes por peso de HY 404. A mistura dos dois produtos foi realizada manualmente, por aproximadamente 5 minutos, até conseguir uma mistura uniforme, para depois ser aplicada aos moldes com o substrato metálico já tratado com silano para formar os corpos de prova. O tipo de formulação utilizado não precisa de alta temperatura para iniciar o processo de cura, portanto foram curados à temperatura ambiente.

4.7 Substrato de Aço

O material utilizado como substrato foi um aço com 0,60% de carbono semelhante a um SAE 1060. O material foi fornecido em forma de barras chatas de cantos arredondados com as dimensões mostradas na Figura 30 e em tiras de 900 mm de comprimento.

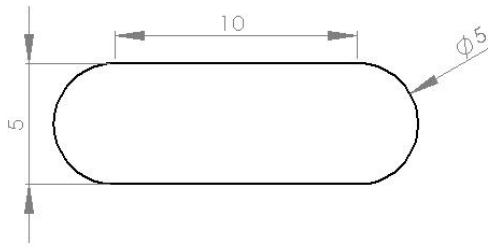


Figura 30 Dimensões seção amostra utilizada

A composição química é mostrada na Tabela 7 e comparada com os valores de um aço SAE 1060, sendo estes dois de composições semelhantes.

Tabela 7 Composição química das amostras utilizadas

	Análise química % em masa					
	C	Si	Mn	P (máx)	S (máx)	Cr
SAE 1060	0,55-0,60	0,10-0,30	0,60-0,90	0,04	0,05	0,029
Aço utilizado	0,616	0,279	0,794	0,015	0,016	0,042

4.8 Microscopia eletrônica de varredura (MEV/EDS)

Para a análise dos filmes de silano formados sobre o substrato metálico das amostras pré-tratadas e para avaliar o desempenho dos diferentes tratamentos no teste de fita adesiva, foi utilizado um microscópio eletrônico de varredura (MEV). Foi feito também a análise por espectroscopia elementar (EDS) para determinar a presença de silício sobre a superfície do substrato, o que indicaria a formação de um filme de silano.

4.9 Ensaios de aderência

Foram realizados dois métodos de ensaios diferentes para avaliar o desempenho dos silanos utilizados como promovedores de adesão para os materiais escolhidos. Os ensaios foram divididos em duas partes. Primeiro, foi utilizado o método de ensaio de fita adesiva para avaliar a adesão dos silanos sobre o substrato escolhido sem a aplicação da resina epóxi, para poder escolher, desta forma, aqueles tratamentos que resultaram em um revestimento de silanos com melhor adesão ao substrato.

Uma vez escolhidos os seis melhores tratamentos com melhor desempenho com o teste de fita adesiva, foram realizados ensaios de aderência do tipo pull-out, para avaliar o

desempenho dos tratamentos como melhora na resistência de adesão entre o substrato e a resina epóxi. Um diagrama do processo é mostrado na Figura 31

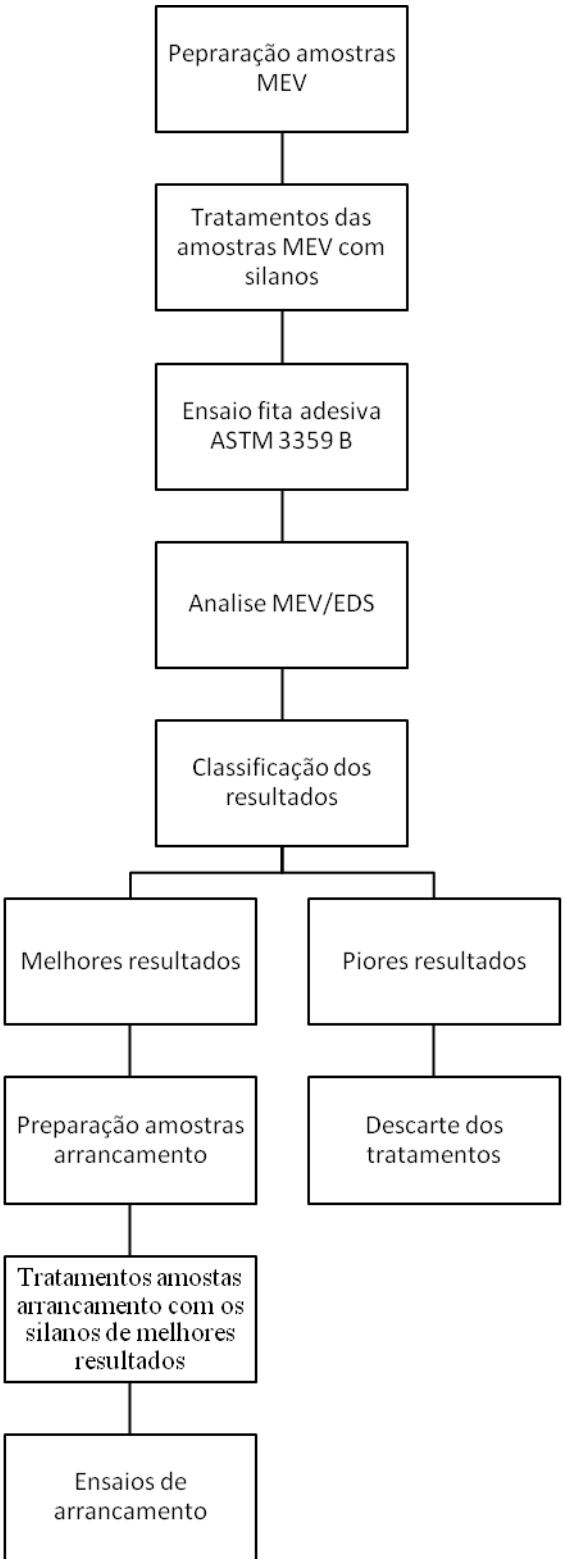


Figura 31 Diagrama do processo de avaliação de tratamentos

4.9.1 Teste de aderência através do método de fita adesiva ASTM 3359

Para realizar o teste, foi formada uma grade sobre a superfície do substrato com cortes de 1 mm de separação com ajuda de um estilete. Em seguida, foi colocada uma fita adesiva sobre a grade formada e, por último, descolada manualmente. O grau de aderência do filme de silano foi determinado de forma visual pela quantidade de filme removido da grade logo após a retirada a fita adesiva, o que permitiu determinar o desempenho dos filmes de silano sobre o substrato.

4.9.2 Teste de *pull-out*

Uma vez escolhidos os tratamentos baseados nos resultados do teste de fita adesiva, foram realizados testes de arrancamento em corpos de prova onde o substrato metálico foi submetido aos diferentes pré-tratamentos com silano. A geometria dos corpos de prova utilizados para realizar os testes é mostrada na Figura 32.

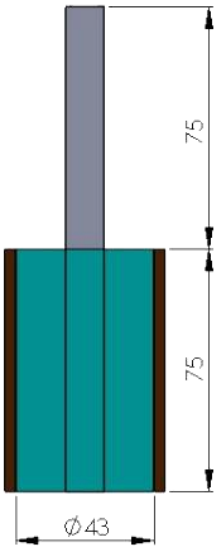


Figura 32 Dimensões de corpo de prova de arrancamento.

Para a realização da resinagem dos moldes foi utilizado um dispositivo como o observado na Figura 33 permitindo manter um correto alinhamento do substrato de metal dentro do molde. Desta forma, são diminuídas as variações de carga aplicada até o arrancamento devido a desalinhamentos do corpo de prova.

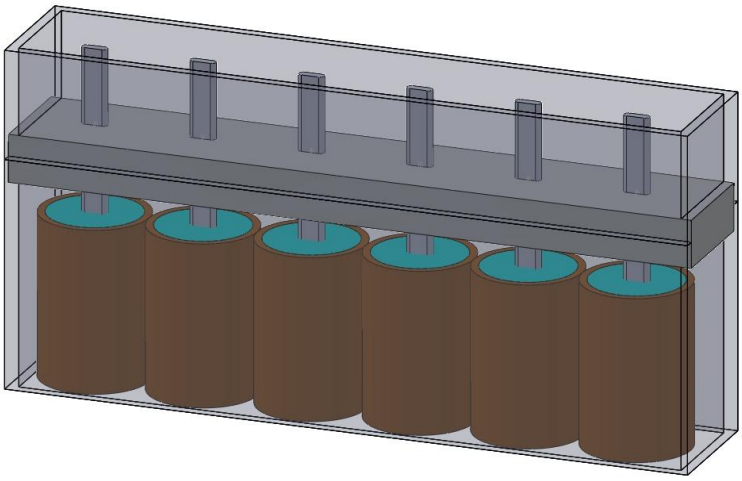


Figura 33 Dispositivo para resinagem

4.9.3 Projeto de Experimentos

Para determinar se existe um efeito significativo do tipo de tratamento superficial sobre a força máxima de pull-out, foi realizado um projeto de experimentos baseado nos resultados obtidos dos testes. Para simplificar o experimento, foi considerada como única variável de resposta a força máxima de pull-out e, como fator controlado, os diferentes tratamentos com silano. O valor da variável de resposta escolhida pode ser influenciado pelos diferentes parâmetros tanto do processo de preparação de amostras como do próprio ensaio, sendo alguns destes parâmetros os seguintes:

- Tipo de tratamento superficial utilizado
- Tipo de resina e agente endurecedor utilizado
- Proporções utilizadas de catalisador e de resina epóxi
- Tempo de cura antes de realizar o ensaio

Destes parâmetros, foi considerado como fator controlável unicamente o tipo de tratamento superficial utilizado, deixando o resto dos parâmetros com valores constantes.

Existem também, vários fatores de ruído que não podem ser controlados tanto durante o processo de preparação de amostras quanto durante o ensaio. Estes podem ter influência sobre o valor da variável de resposta escolhida:

- Diferenças nas propriedades dos lotes utilizados tanto de resina epóxi quanto de catalisador.
- Temperatura e umidade no momento do ensaio.
- Variabilidade da própria maquina.
- Variabilidade geométrica dos corpos de prova.

Uma vez que, como variável de resposta, só foi considerada a força máxima de pull-out, e como fator controlável foi considerado o tipo de tratamento de silano, foi escolhida a ANOVA de um só fator como tipo de experimento.

5 RESULTADOS

5.1 Teste de aderência por método de fita adesiva e MEV

Foram realizados testes de aderência pelo método de fita adesiva sobre a superfície das amostras tratadas e, logo após, analisadas através de MEV. A detecção dos filmes de silano sobre a superfície das amostras é um procedimento complicado, dado que, na maioria das vezes, o filme formado é transparente e de pouca espessura, o que dificulta a detecção do mesmo por métodos ópticos quando os filmes são contínuos.

Uma questão que facilita a detecção é a presença de imperfeições no filme formado, o que permite determinar se um filme de silano foi formado como também as características deste filme. Portanto, o teste de aderência, além de determinar a adesão do filme ao substrato, facilita a detecção e a análise devido às imperfeições geradas durante o processo de riscar e descolar a fita adesiva.

Por outro lado, durante as análises com MEV, foram realizadas análises química EDS, que permitiram evidenciar a presença de filmes de silano formados. Os valores de silício obtidos sobre a superfície das diferentes amostras tratadas foram comparados aos valores de silício de uma amostra sem tratamento de silano.

5.1.1 Amostra 1: Branco com tratamento

Esta amostra não foi tratada com nenhum silano. Porém, foi realizado o mesmo pretratamento superficial realizado para todas as amostras. Isto permitiria determinar se algumas características das superfícies, como a presença de certos elementos químicos, poderiam ser atribuídas ao tratamento superficial e não aos diferentes tratamentos com silanos. A Figura 34 mostra a totalidade da superfície riscada pelo ensaio de aderência desta amostra.

Figura 34 Branco com tratamento

É possível observar sobre a superfície riscada a presença de formações escuras devido, provavelmente, ao óxido formado.

Foram feitas algumas análises em diferentes regiões da superfície da amostra para permitir determinar a presença de silício e outros elementos químicos. O resultado destas análises sobre duas regiões são mostrados a seguir, na Figura 35, onde se observa uma região do setor riscado da amostra e na Figura 36, o resultado da análise.

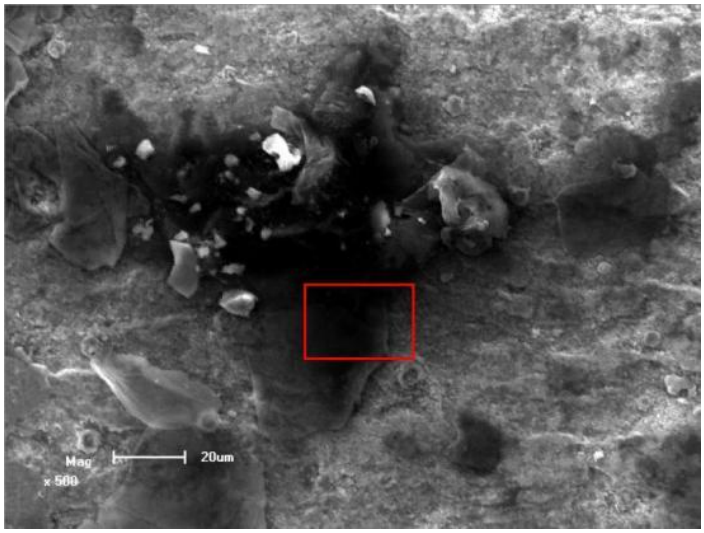


Figura 35 Amostra 1 região de análise aumento x500

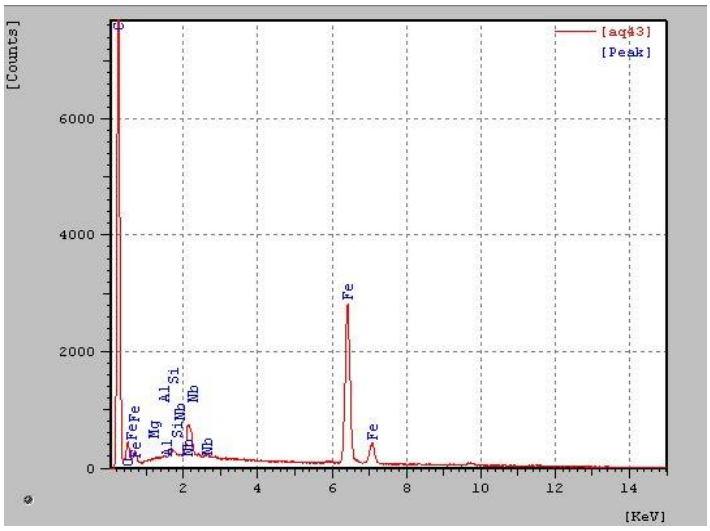


Figura 36 Resultado do EDS sobre a região analisada

O resultado do espectro mostra um pequeno pico do elemento Si, o que pode ser considerado como referência para comparação com as análises realizadas sobre o resto das amostras tratadas com os diferentes tipos de silanos.

5.1.2 Amostra 2:Silano 4 sem tratamento

A totalidade da região riscada da amostra pode ser observada na Figura 37. A diferença nas tonalidades sobre a superfície é provavelmente devido à presença de camada de silano (regiões escuras) e as regiões mais claras são aquelas regiões onde parte da camada de silano foi removida pelo teste de fita adesiva.

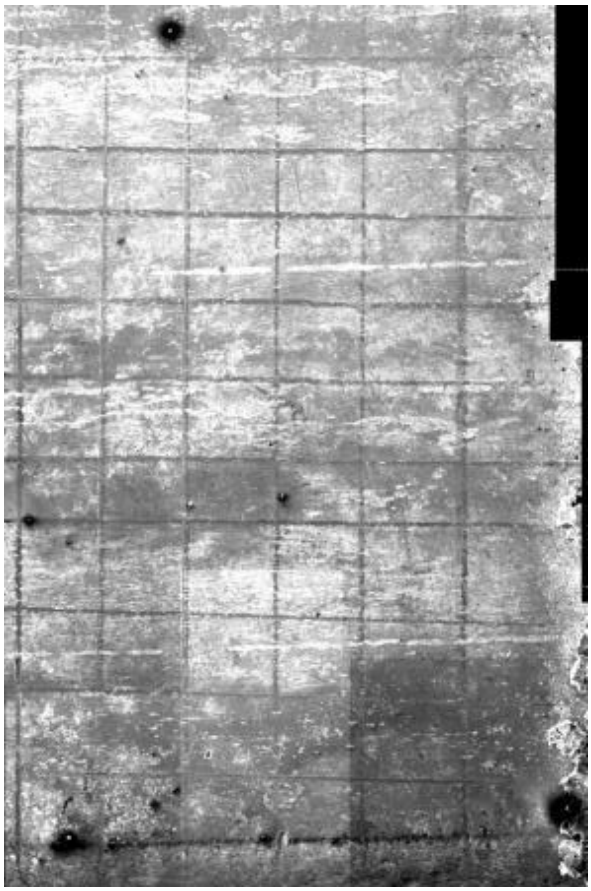


Figura 37 amostra 2 sem tratamento

Foram analisadas diferentes regiões sobre a superfície para avaliar a camada de silano como também o desempenho da mesma depois do teste de fita adesiva. Uma imagem com evidência de camada de silano sobre a superfície pode ser observada na Figura 38. As setas indicam a presença de filme de silano formado.

Para comprovar que esta formação é devida a presença de um filme de silano, uma análise química foi realizada em regiões com e sem formação de camada (Figura 39).

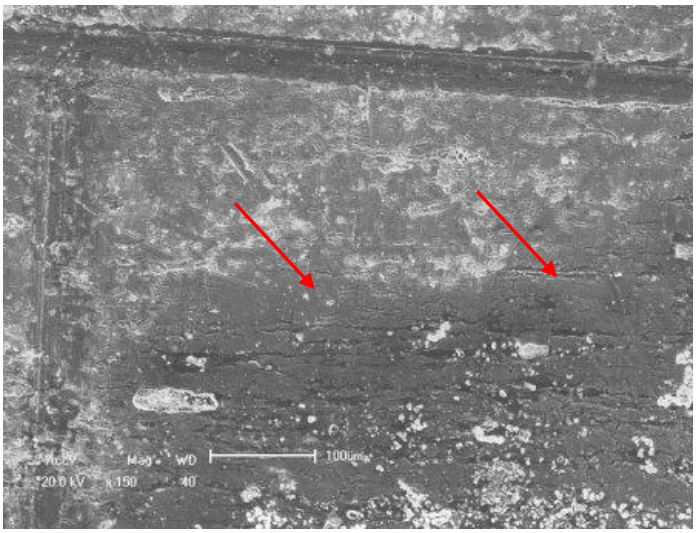


Figura 38 amostra 2, região com camada de silano aumento x150

O resultado da análise de EDS para a região sem camada de silano (área menor) é observada na Figura 40, e o resultado da análise para a região com camada de silano é observado na Figura 41.

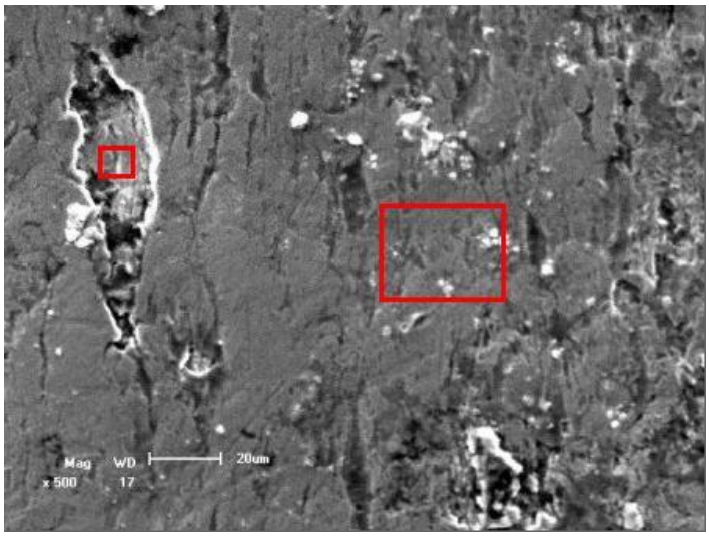


Figura 39 BTSE sem tratamento regiões de análise, aumento x500

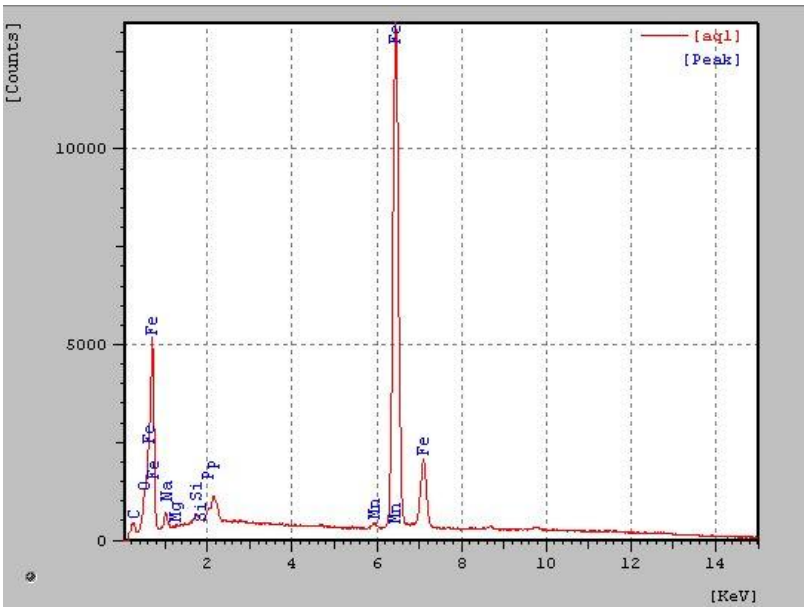


Figura 40 amostra 2 tratamento resultado EDS sobre região sem camada

É possível observar que o tamanho do pico do Si é semelhante ao pico obtido da análise por EDS da amostra sem tratamento de silano, mostrada na Figura 36

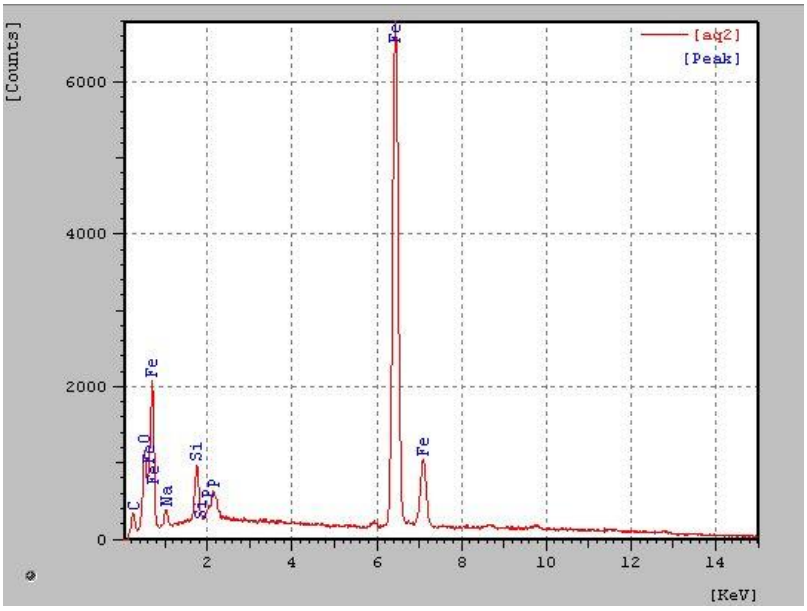


Figura 41 amostra 2 resultado EDS sobre a região com camada

A Figura 41 mostra um incremento no pico do Si, evidenciando a presença de um filme de silano sobre a superfície analisada.

5.1.3 Amostra 3: Silano 4 com tratamento

A amostra logo após o ensaio de aderência pode ser observada na Figura 42. É possível observar que a maioria da camada de silano formada foi descolada pelo teste de fita adesiva.

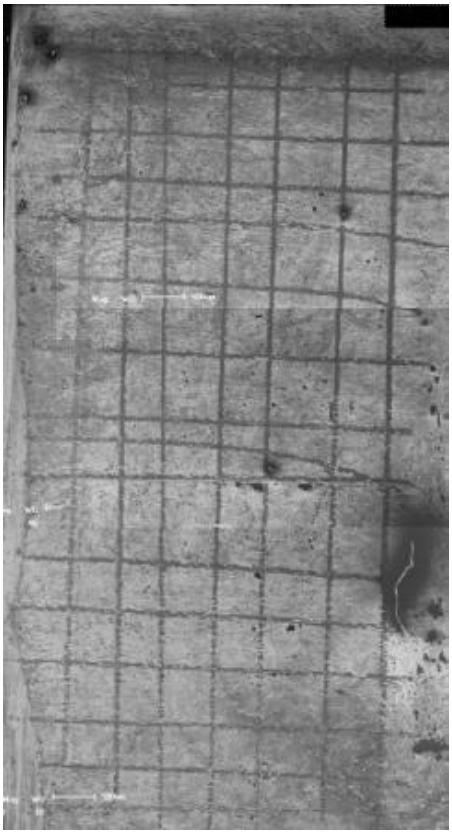


Figura 42 amostra 3

É possível observar que algumas regiões permanecem com remanescentes da camada de silano formada. A grande maioria da mesma foi desprendida durante o teste de aderência. A Figura 43 é uma imagem do extremo da amostra, com uma pequena camada que ficou retida após o teste de aderência (seta). A presença desta camada ficou evidenciada pela análise EDS realizado sobre a mesma. Por outro lado, também foi realizada uma análise de EDS sobre a região sem camada da mesma figura (área retangular).

Figura 43 amostra 3 camada retida, aumento x500

A análise química realizada sobre a região indicada com a seta é mostrada na Figura 44.

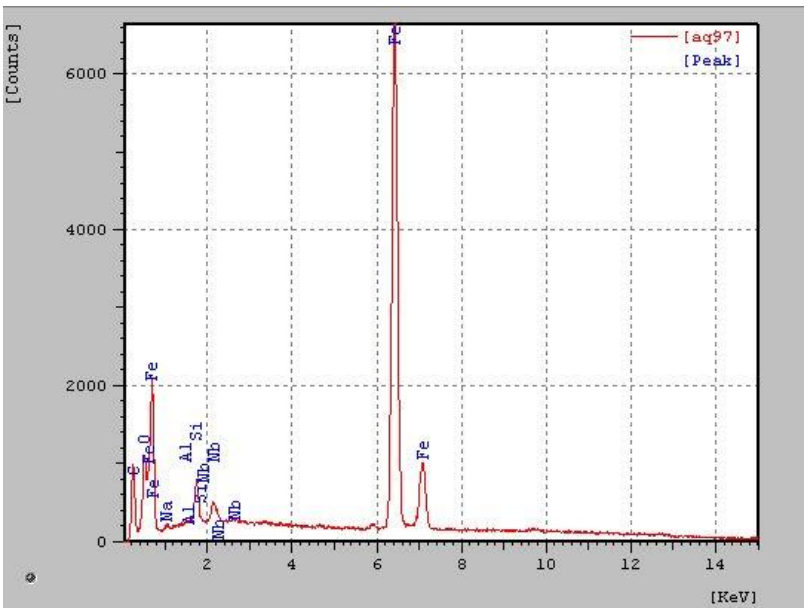


Figura 44 amostra 3, análise química

Por outro lado, o resultado da análise sobre a região sem camada (Figura 45) indica um valor menor de Si que o resultado da análise sobre a região com camada retida, porém com um valor maior que os obtidos na amostra sem tratamento de silano.

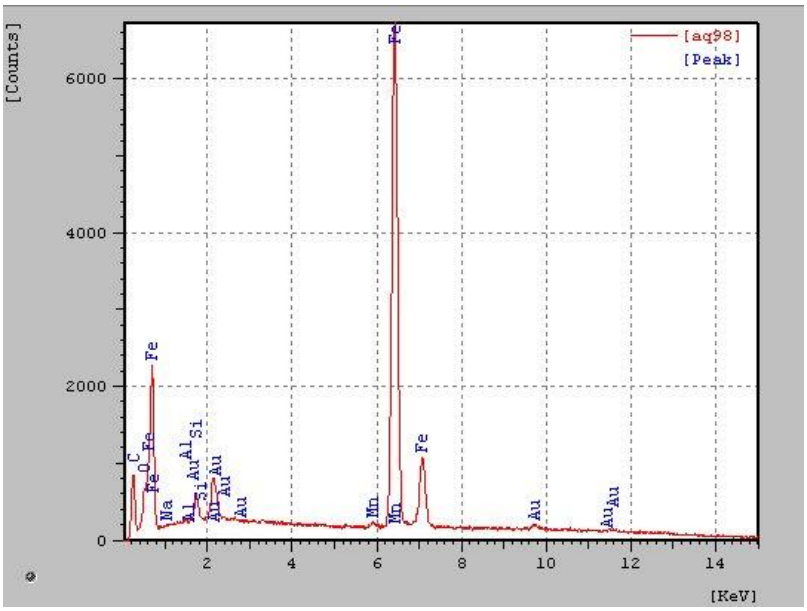


Figura 45 amostra 3, análise química

Outra evidência de que pelo menos uma parte da camada foi desprendida após o teste é obtida pela comparação da superfície da amostra tratada antes do teste de aderência e depois de realizado o mesmo (Figura 46).

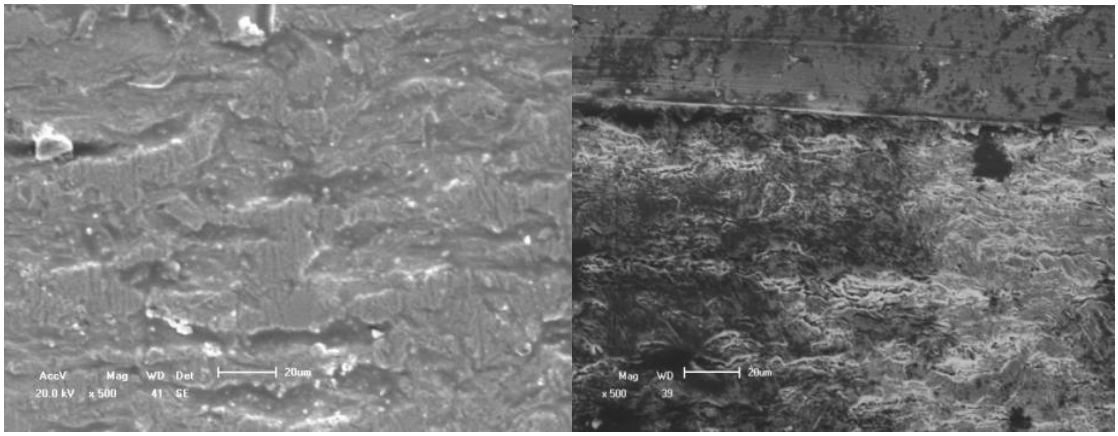


Figura 46 amostra 3 antes e depois do teste, aumento x500

5.1.4 Amostra 4: Silano 6 sem tratamento

A Figura 47 mostra a superfície após o teste de aderência. Pela observação da figura e também através dos resultados obtidos por observação e análise química, é possível afirmar que a maioria da camada de silano formada por este tratamento ficou retida depois de realizado o teste de aderência por fita adesiva.

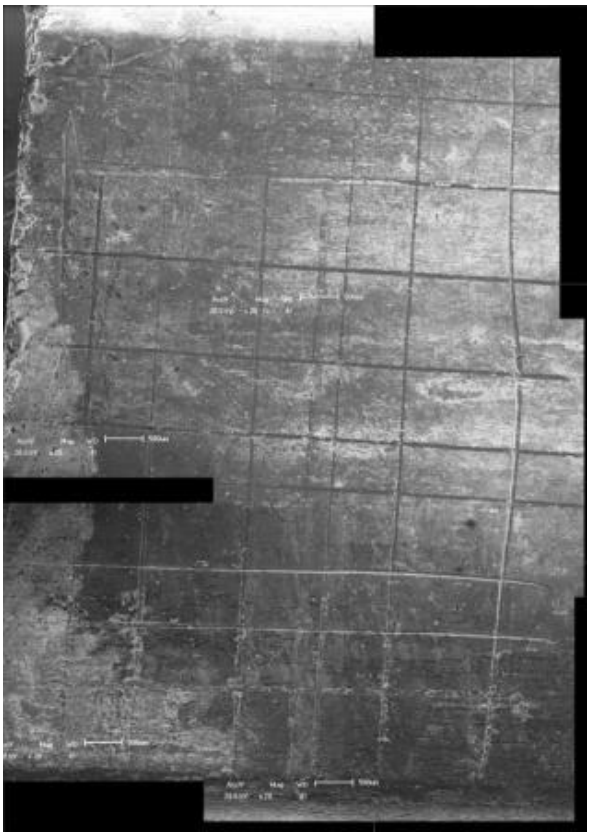


Figura 47 amostra 4

Uma evidência da presença de uma camada de silano espessa e contínua pode ser observada na Figura 48, onde pode ser vista uma região de interface, ou seja, uma região da superfície onde inicia a camada de silano.

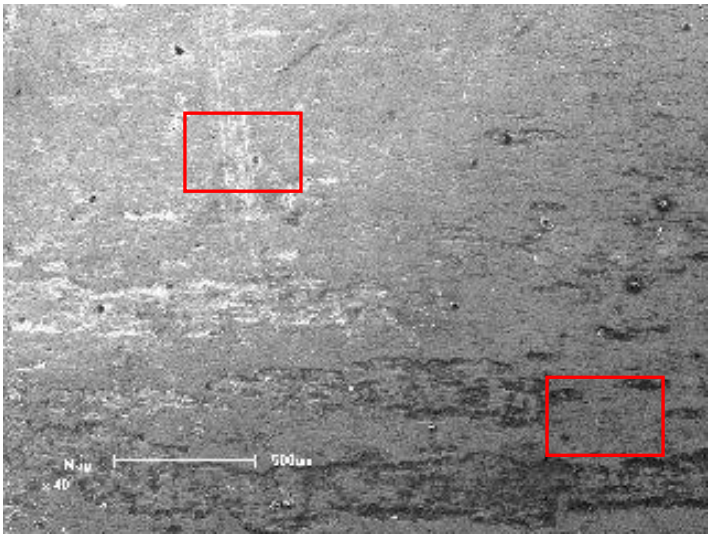


Figura 48 amostra 4, região de interface aumento x 40

Os resultados da análise por EDS são mostrados na Figura 49. O espectro mostrado na Figura 49 a, corresponde à região sem camada formada, enquanto que a Figura 49 b corresponde à região com camada formada.

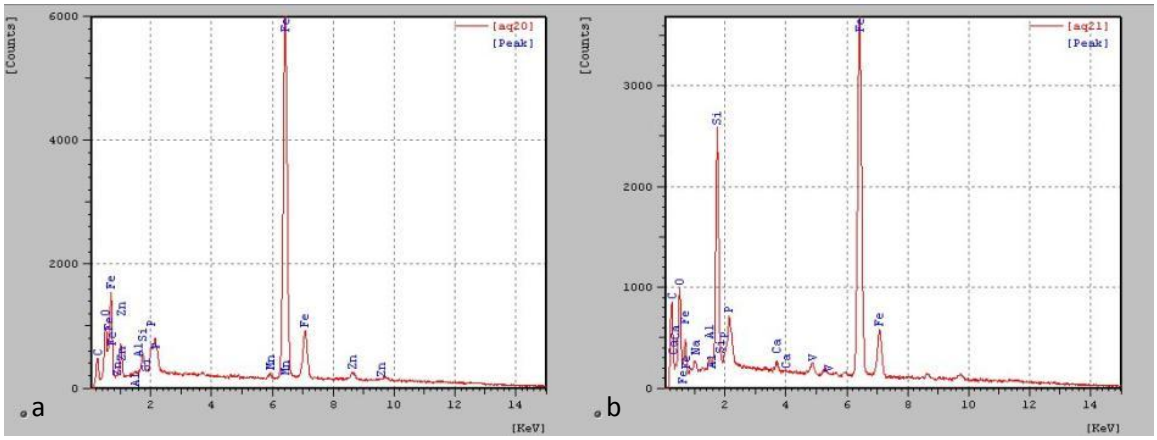


Figura 49 a e b amostra 4, resultado das análises por EDS

5.1.5 Amostra 5: Silano 6 com tratamento

Apesar do tratamento realizado sobre o substrato ter formado uma camada de silano contínua, após o teste de aderência, a camada de silano foi desprendida do substrato, como pode ser observado na Figura 50.

Figura 50 amostra 5 superfície testada

Uma evidência da camada de silano formada sobre a superfície é observada na Figura 51, onde existe uma região de interface, ou seja, nesta região começaria a se formar a camada de silano (indicada por setas na mesma figura), mas que não foi aderida a fita adesiva.

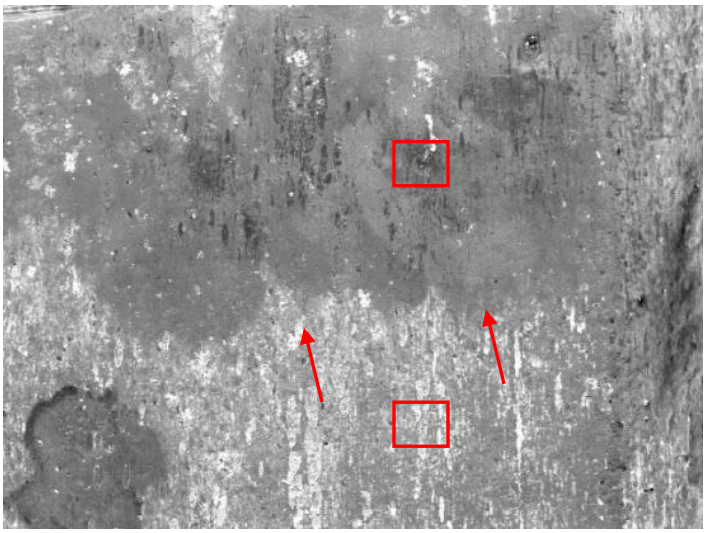


Figura 51 amostra 5, camada de silano.

Análise química realizada tanto na região com a camada de silano como sobre a região sem formação de camada permite confirmar a origem desta formação como devida ao tratamento realizado com silano, o que fica evidenciado pelo pico de Si. Os resultados das análises de EDS sobre as regiões indicadas na Figura 51 são mostradas na Figura 52. O espectro da Figura 52 a, foi feito sobre a região com camada de silano e a Figura 52 b, sobre a região sem formação de camada.

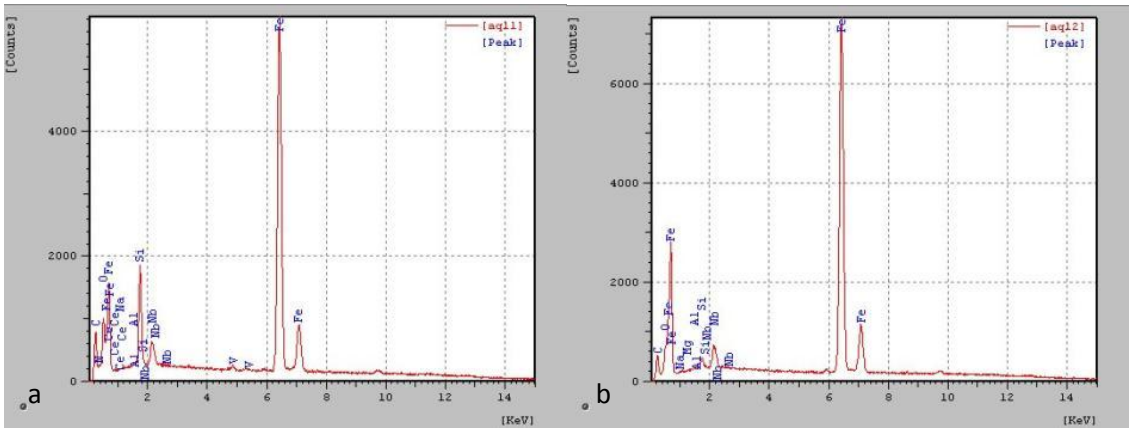


Figura 52 a e b resultados de EDS sobre as regiões analisadas

Por outro lado, comparando os valores da análise de EDS sobre a região riscada (Figura 53), é possível concluir que a grande maioria da camada formada foi desprendida após do teste com fita adesiva, dado os valores baixos de Si. Porém, um remanescente de silano continua sobre a superfície, o que fica evidenciado porque este pico de Si continua sendo maior que o de amostra sem tratamento de silano (amostra 1) .

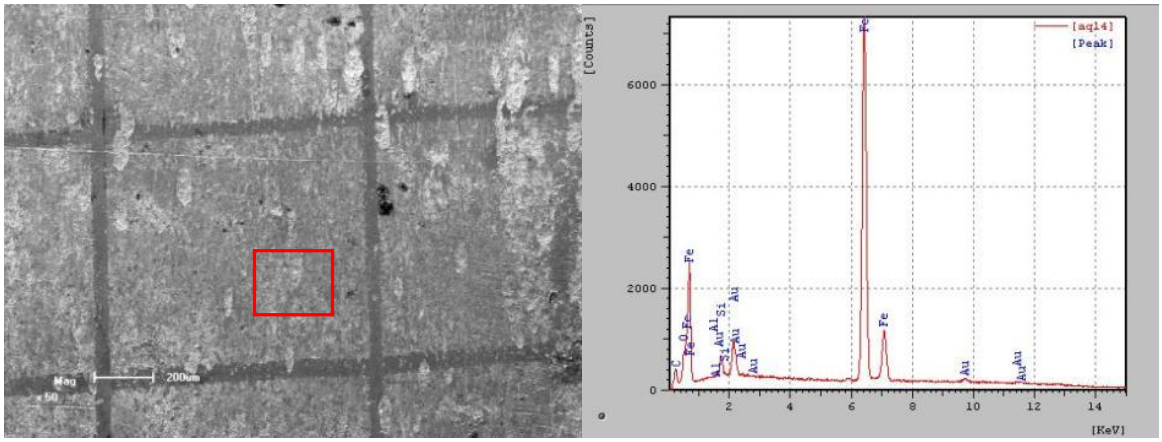


Figura 53 Momentive com tratamento sobre superfície testada aumento x50 e análise de EDS

5.1.6 Amostra 6: Silano 3 sem tratamento

Esta amostra apresentou uma camada espessa, mas não contínua antes do teste de fita adesiva. O que foi evidenciado pela formação de camadas descontínuas e isoladas sobre a superfície da amostra (setas na Figura 54) e foi logo confirmado pelas análises de EDS realizadas depois do teste de aderência, o que demonstra que estas camadas, se bem isoladas, possuem uma adesão importante sobre o substrato.

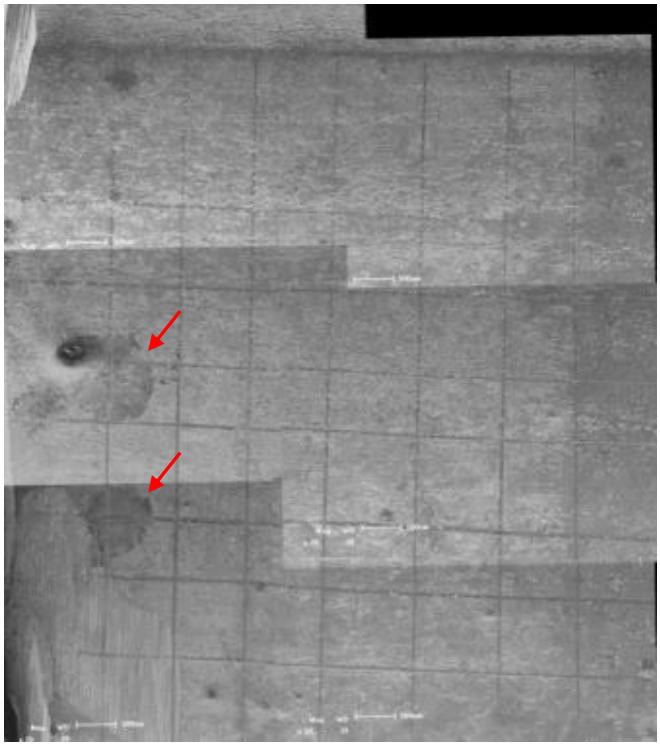


Figura 54 amostra 6, superfície riscada

Uma análise química realizada sobre esta formação confirmou que a mesma se trata de uma camada de silano, devido ao valor do pico do Si. Uma das camadas formadas que é indicada na Figura 54, com uma seta, é mostrada em detalhe na Figura 55. O retângulo indica a região de análise.

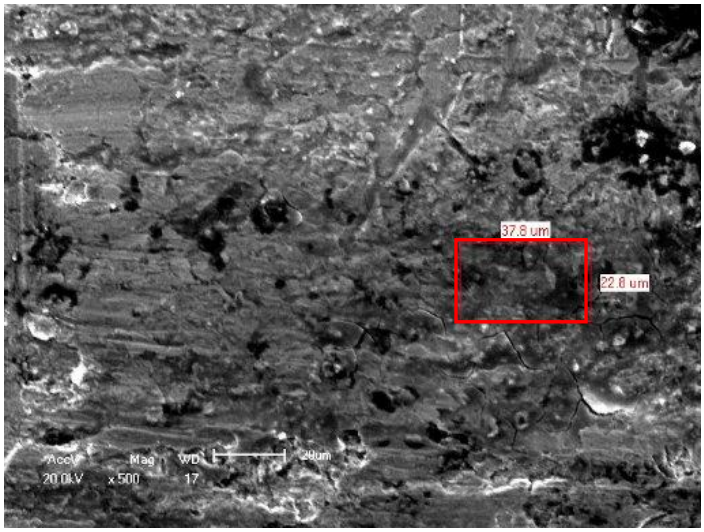


Figura 55 amostra 6, região de análise aumento x500

O resultado de análise de EDS é mostrado na Figura 56, onde é possível observar o pico de Si que evidencia uma camada de silano formada na superfície.

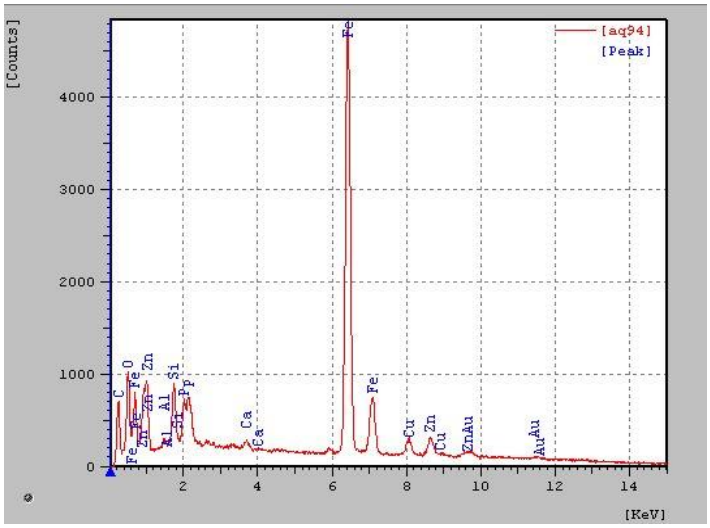


Figura 56 amostra 6, resultado de EDS sobre camada de silano

No resto da superfície da amostra, ou a camada foi desprendida ou não houve uma formação de camada contínua de silano após a imersão em solução aquosa.

5.1.7 Amostra 7: Silano 3 com tratamento

Esta amostra apresenta uma camada de silano contínua e espessa, porém, totalmente quebrada. Após o teste de aderência por fita adesiva, esta camada foi desprendida em grande parte, como é indicado na Figura 57. As regiões mais escuras sobre a superfície riscada apontadas pelas setas indicam a presença de camada de silano remanescente após o teste de aderência.

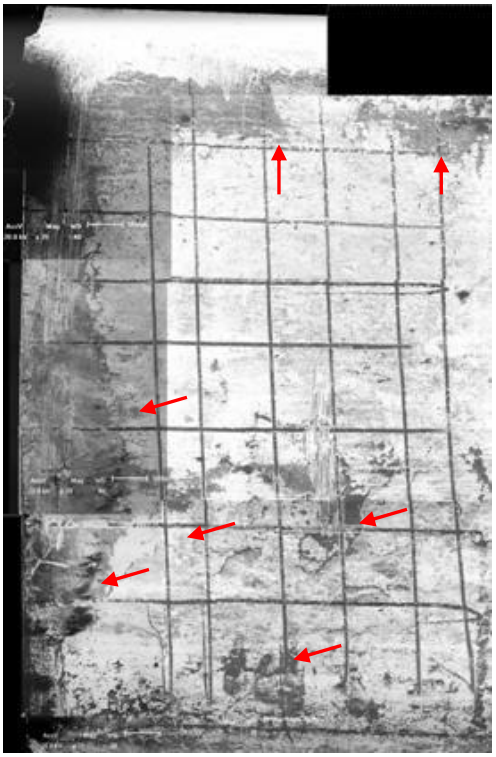


Figura 57 superfície analisada da amostra 7

Uma análise sobre a região ensaiada permite diferenciar a camada de silano do substrato através dos valores obtidos por EDS. A Figura 58 mostra uma região da superfície em detalhe, com uma camada de silano isolada e uma região com camada removida. As regiões onde foram realizadas as análises estão indicadas em retângulos.

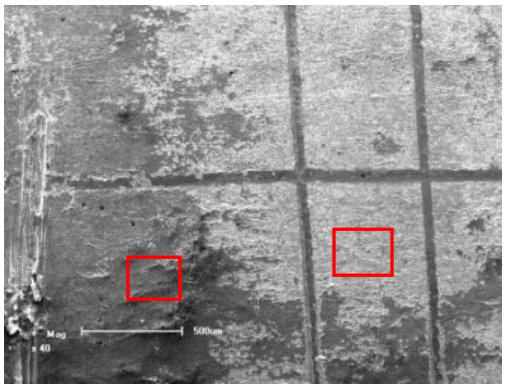


Figura 58 amostra 7 região de análise aumento x40

Os resultados para a região com camada e sem camada de silano estão mostrados na Figura 59, a e b, respectivamente.

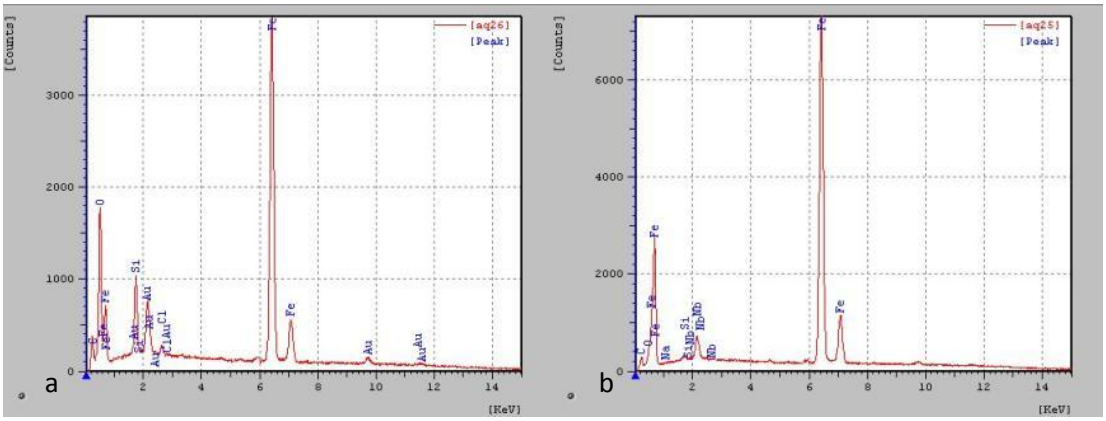


Figura 59 amostra 7, resultados de EDS

Por último, na Figura 60 é possível observar a superfície quebrada da camada de silano formada sobre a amostra para este tratamento em particular.

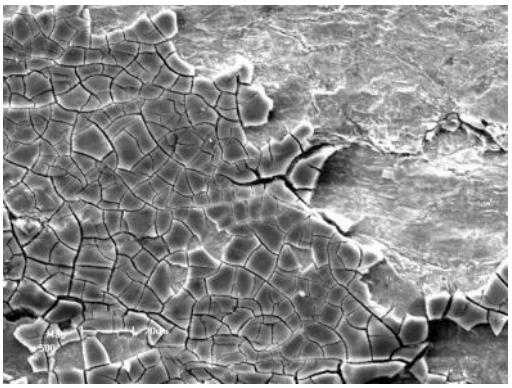


Figura 60 amostra 7, superfície de camada formada aumento x500

5.1.8 Amostra 8: Silano 1 sem tratamento

Na Figura 61, a amostra analisada parece indicar a presença de uma camada de silano retida na maior parte da superfície após o teste de aderência com fita adesiva, o que ficaria evidenciado pela tonalidade mais escura de algumas regiões.

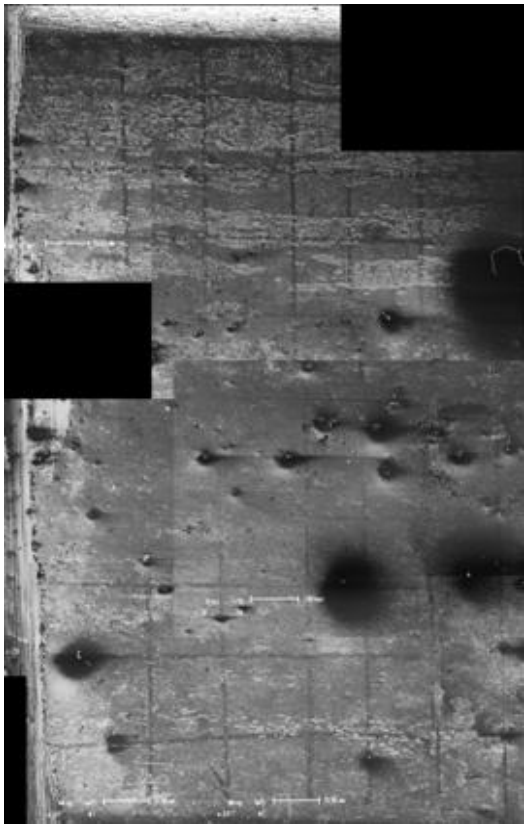


Figura 61 amostra 8, região riscada

Para confirmar a presença de uma camada de silano, análises com EDS foram realizadas em diferentes regiões da superfície, com diferentes resultados como, por exemplo, na Figura 62, sobre a região riscada .

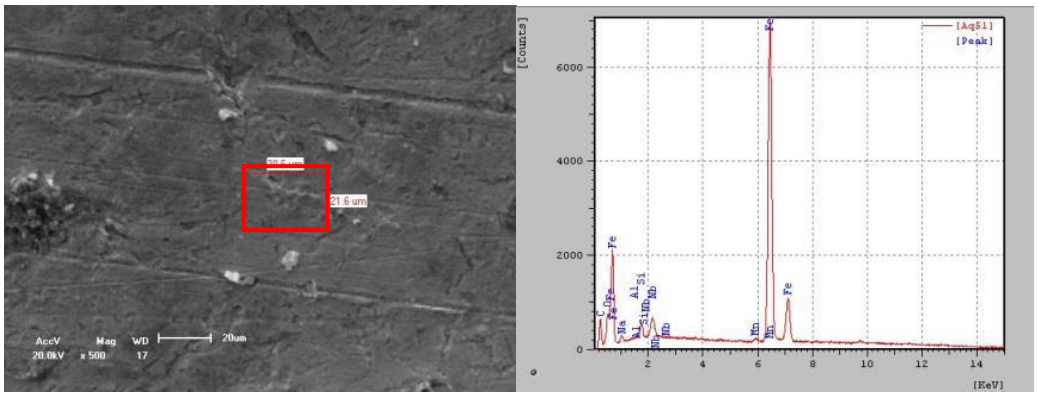


Figura 62 amostra 8, sobre região riscada, aumento x500

Apesar do valor do pico do Si não ser muito elevado, é provável que ou uma camada pouco espessa de silano se encontra depositada nesta região, ou parte da camada foi eliminada após o descolamento da fita adesiva. Outras regiões onde a fita adesiva também foi descolada foram analisadas, como mostra a Figura 63. Nesta região, a análise de EDS indicou valores de pico de Si maiores que os encontrados para a Figura 62.

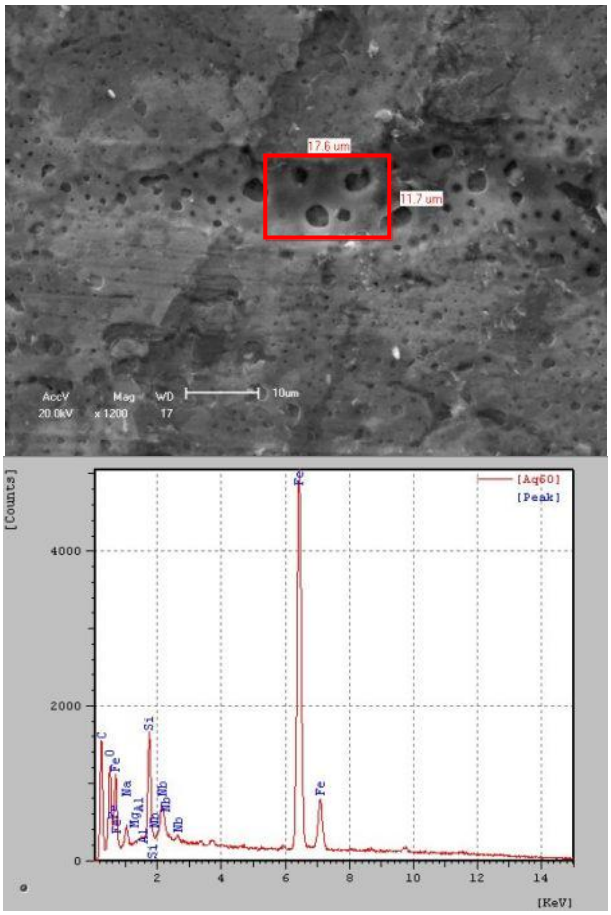


Figura 63 amostra 8, aumento x1200

Outra análise sobre uma região próxima do risco realizado é mostrada na Figura 64, com valor alto de pico de Si, o que evidencia a presença de camada.

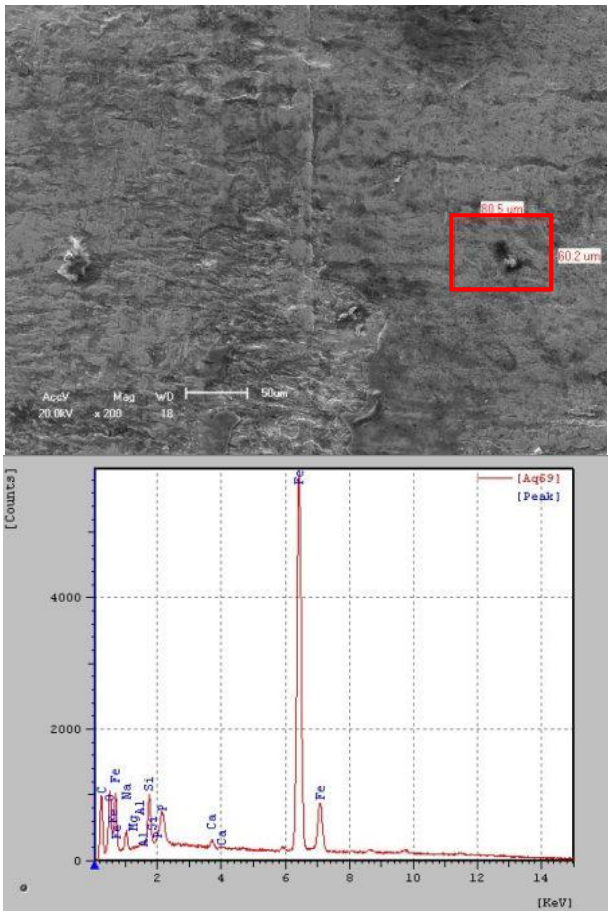


Figura 64 amostra 8, região perto a uma linha de riscado

5.1.9 Amostra 9: Silano 1 com tratamento

Esta amostra não apresenta evidência de uma boa adesão após o teste de fita adesiva. A Figura 65 apresenta a superfície riscada após o teste, mantendo uma pequena região da superfície com uma camada de silano (indicado por setas).

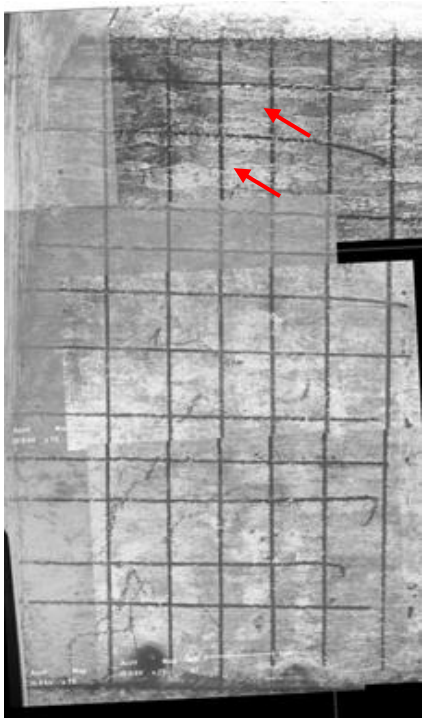


Figura 65 amostra 9, região analisada

Contudo, a análise química foi realizada nesta região. A Figura 66 mostra a região onde foi realizado a analise (retângulo). O resultado da analise mostrada na Figura 67 indica um valor de pico de Si menor que os valores obtidos em outras amostras com presença de uma camada de silano formada. Isto poderia ser devido à presença de uma camada de silano muito fina ou ao fato de que parte do silano foi retirado da superfície devido ao teste de aderência.

Figura 66 amostra 9, região analisada

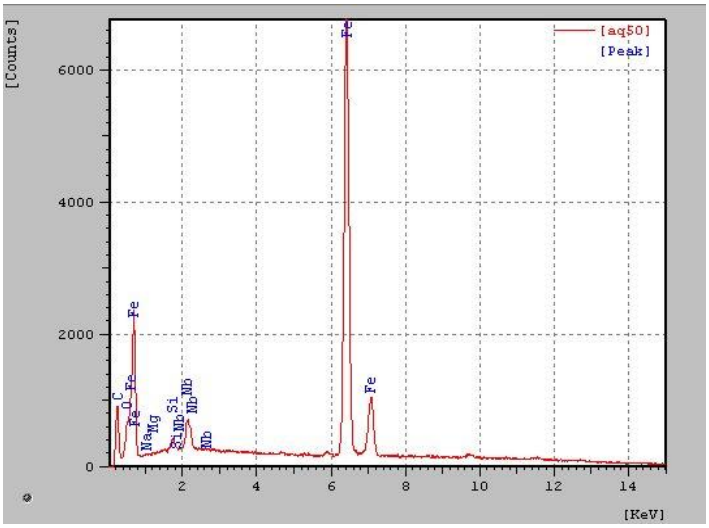


Figura 67 amostra 9, resultado da análise química

5.1.10 Amostra 10: Silano 2 sem tratamento

A superfície da amostra tratada após o teste de aderência é mostrada na Figura 68. A inspeção visual parece indicar que a grande maioria da camada formada se manteve após o teste de aderência, o que ficou confirmado através de análises químicas realizadas em diferentes regiões da superfície.

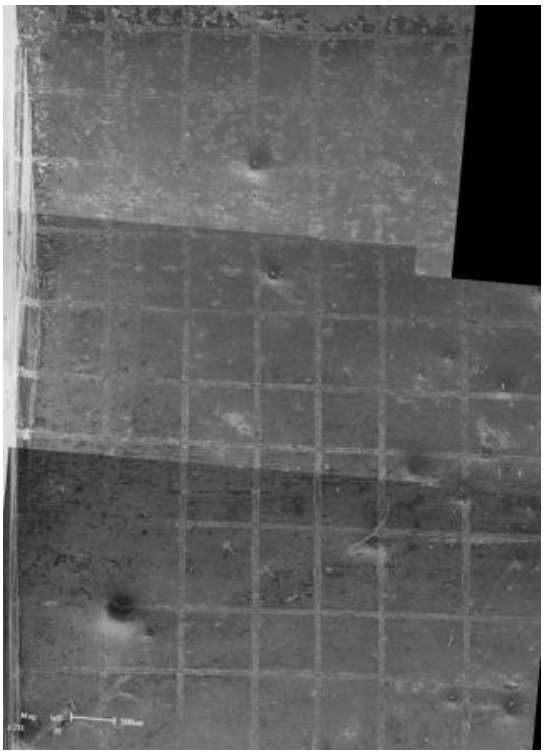


Figura 68 amostra 10, região analisada

Observando, em maior aumento, uma região da superfície da amostra na Figura 69 a, parece haver evidência de que o desprendimento da camada de silano aconteceu unicamente na linha do risco. Foi realizada uma análise química sobre a região indicada com retângulo o resultado é mostrado na Figura 69 b.

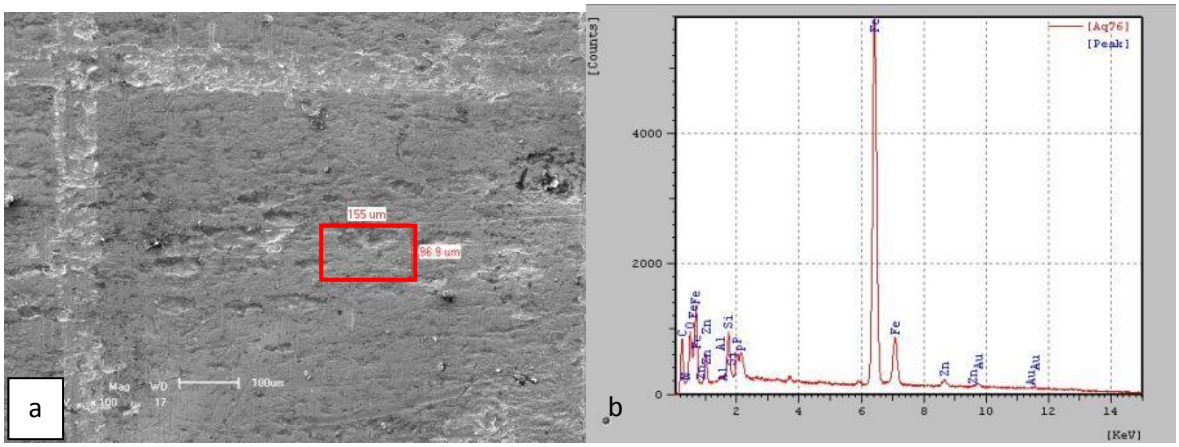


Figura 69 a e b amostra 10 região riscada, aumento x100 e análise química

A Figura 70 mostra uma região onde é possível observar uma linha do risco. Através de análise química fica evidenciado que a camada de silano foi desprendida nesta região, sendo os resultados das análises sobre a linha do risco e sobre a camada mostrados nas Figura 71 a, e Figura 71 b respectivamente.

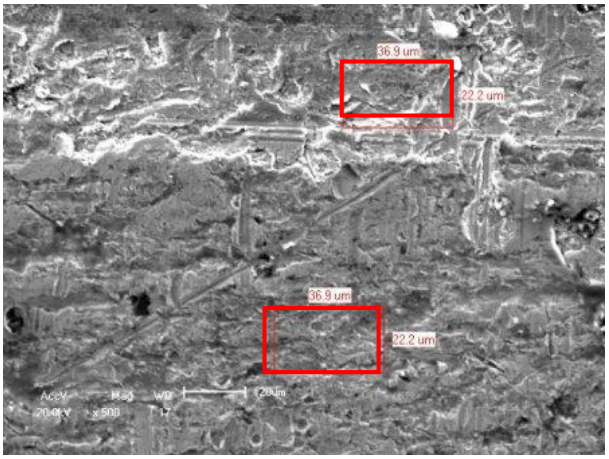


Figura 70 amostra 10, região analisada aumento x500

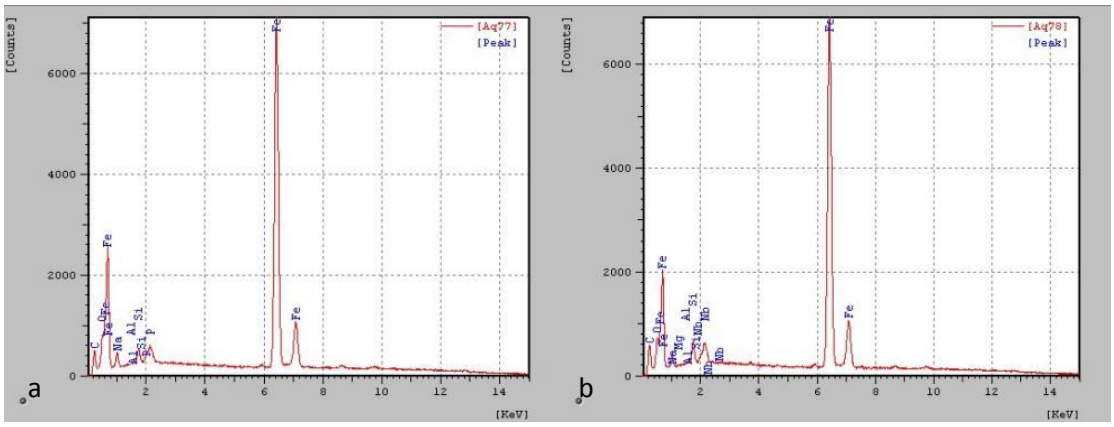


Figura 71 a e b amostra 10, resultados de análises

O resultado mostrado na Figura 71 a foi obtido sobre a linha do risco, enquanto que o resultado da Figura 71 b foi obtido sobre a camada de silano retida.

5.1.11 Amostra 11: Silano 2 com tratamento

Antes de ser realizado o teste de aderência com fita adesiva, esta amostra apresentava evidência de uma camada espessa e contínua de silano sobre a superfície, como pode ser observado na Figura 72, onde é mostrada uma imagem de MEV da superfície da amostra antes do teste de aderência.

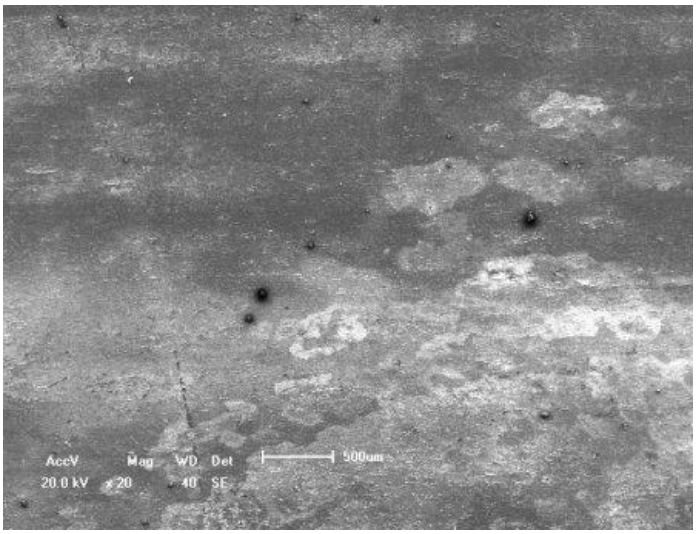


Figura 72 amostra 11, imagem antes do teste de aderência, aumento x20

Após o teste de aderência, a amostra apresenta as mesmas regiões escuras que apresentou antes de realizado o mesmo (Figura 73). Para avaliar se estas regiões mais escuras são evidência da presença de camada de silano, foram realizadas análises químicas para determinar os valores de Si presentes na superfície.

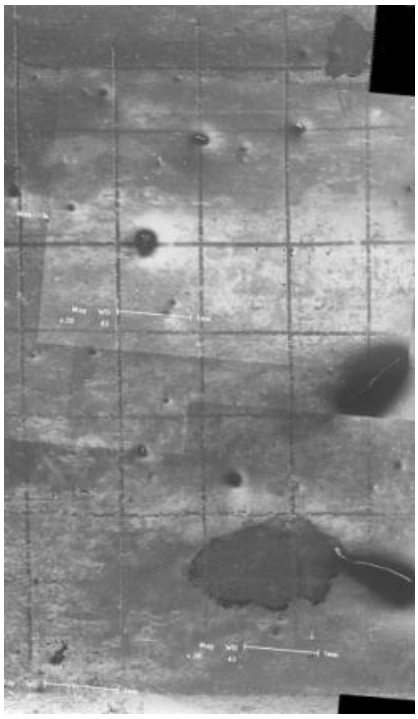


Figura 73 amostra 11, superfície logo do teste de aderência

Uma análise realizada sobre a região da superfície sobre a qual foi realizado o teste de aderência é mostrada na Figura 74 e o resultado da análise é mostrada na Figura 75.

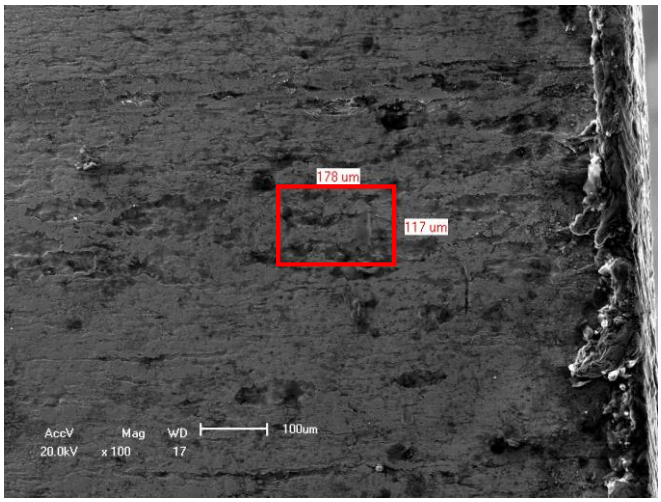


Figura 74 amostra 11, região analisada aumento x100

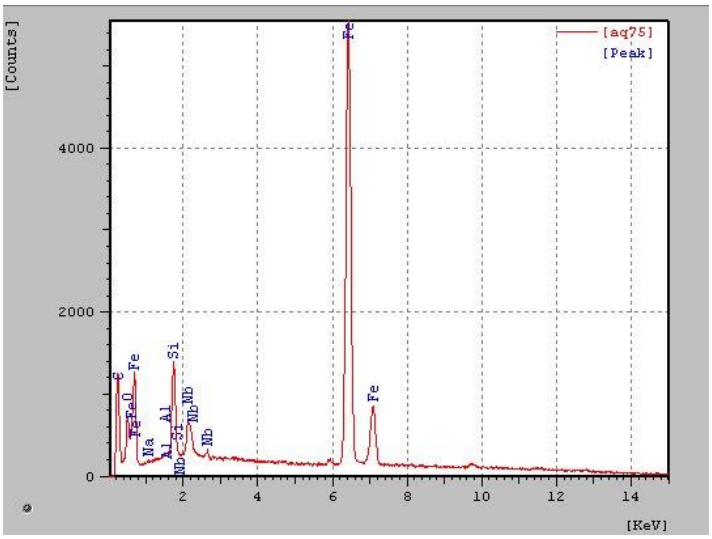


Figura 75 amostra 11, resultado da análise química

O valor do pico do silício permite afirmar que uma camada de silano continua na superfície da amostra tratada nas regiões mais escuras que podem ser observadas na Figura 74.

5.1.12 Amostra 12: Silano 5 sem tratamento

Após o teste de aderência, a superfície da amostra obervada por MEV não parece mostrar evidência de uma camada de silano retida na superfície (Figura 76). Os resultados das análises químicas realizadas em diferentes regiões da superfície não mostraram valores de Si elevados, o que estaria de acordo com a evidência das imagens de MEV.

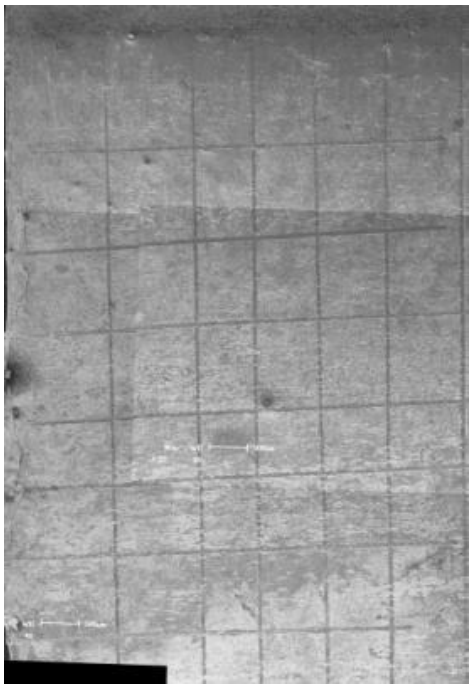


Figura 76 amostra 12, imagem da região analisada

A Figura 77, mostra a região onde foi realizada a análise. O resultado mostra um valor de Si baixo, o que seria evidência de que parte da camada foi removida com o teste de aderência (Figura 78).

Figura 77 amostra 12, região escolhida para analise química

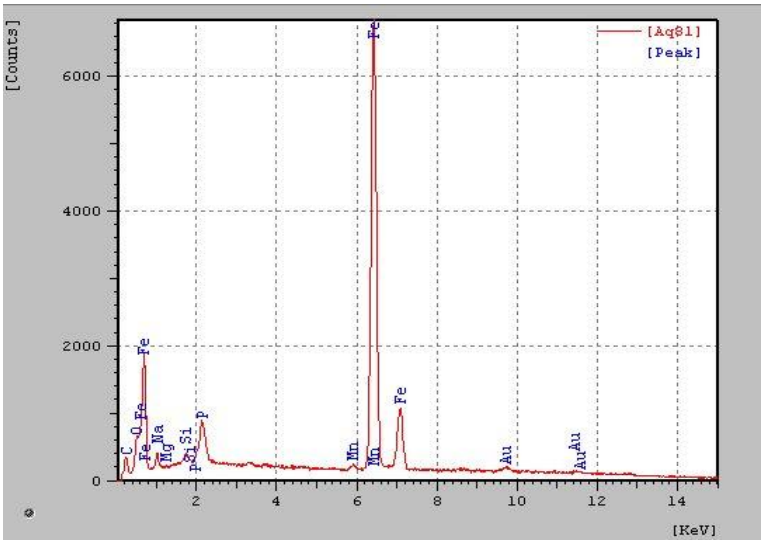


Figura 78 resultado da análise

O mesmo resultado é encontrado em outra região sobre a superfície próxima a uma linha do risco (Figura 79).

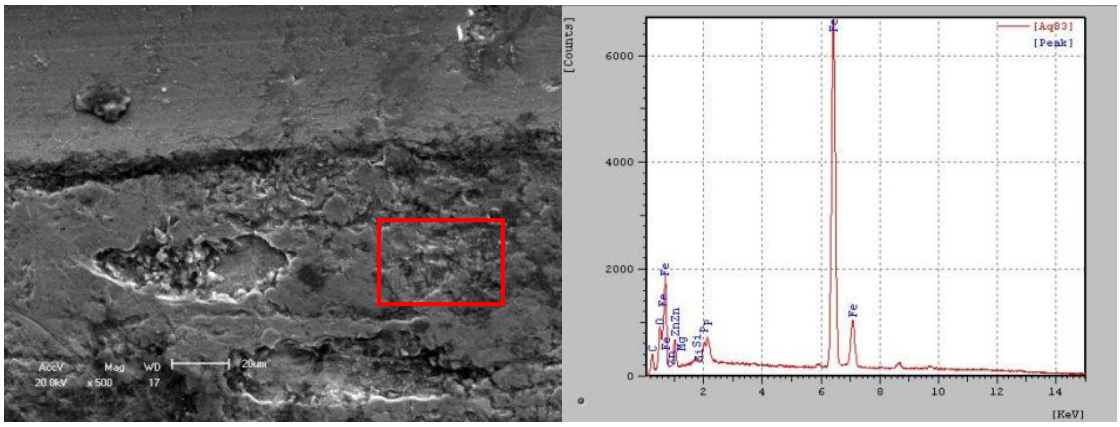


Figura 79 análise química próxima a linha de riscado

5.1.13 Amostra 13:Silano 5 com tratamento

Esta amostra apresenta, após o teste, em algumas regiões longe da superfície que foi aderida a fita adesiva, evidências de formação de camada de silano. Um exemplo é apresentado na Figura 80, onde a mesma região foi observada tanto com elétrons secundários (Figura 80 a) como com retroespalhados (Figura 80 b) e indicadas em vermelho duas regiões de análise sobre esta imagem.

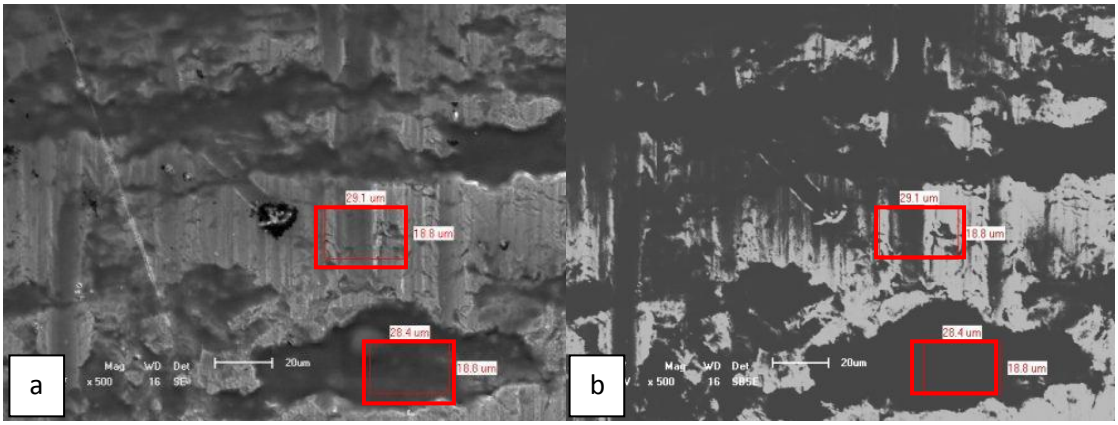


Figura 80 a e b amostra 13, SE e SBSE aumento x500

A observação com retroespalhados permitiria diferenciar as regiões com maior quantidade de formação de camada de silano, o que foi contrastado com os resultados de EDS (Figura 81), com valores de pico de Si maiores para a região mais escura.

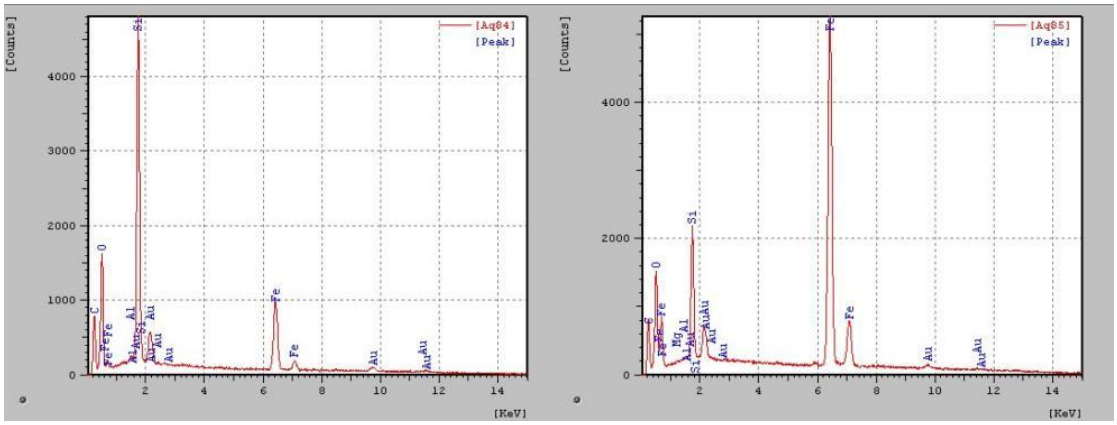


Figura 81 amostra 13, resultado das análises

Por outro lado, em regiões da superfície da amostra em que foi aderida a fita adesiva, não parece haver evidências de uma camada de silano retida com as mesmas características observadas na Figura 80, como pode ser observado na Figura 82. Uma análise química nesta região é mostrada na Figura 83, o que pode indicar um desprendimento da camada ou uma camada de menor espessura.

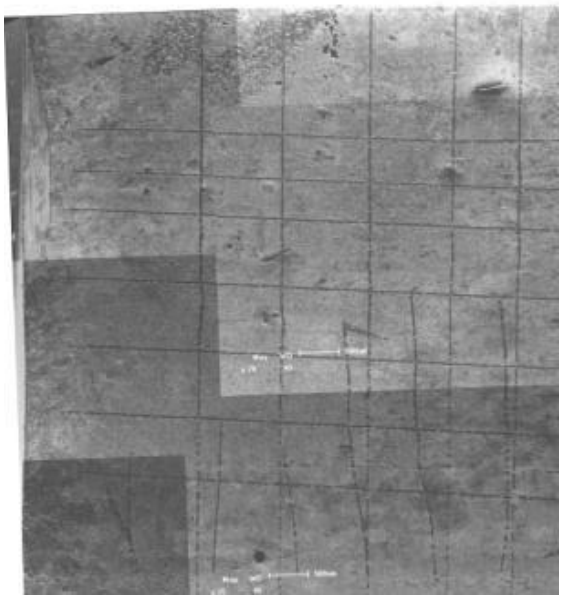


Figura 82 amostra 13, região testada

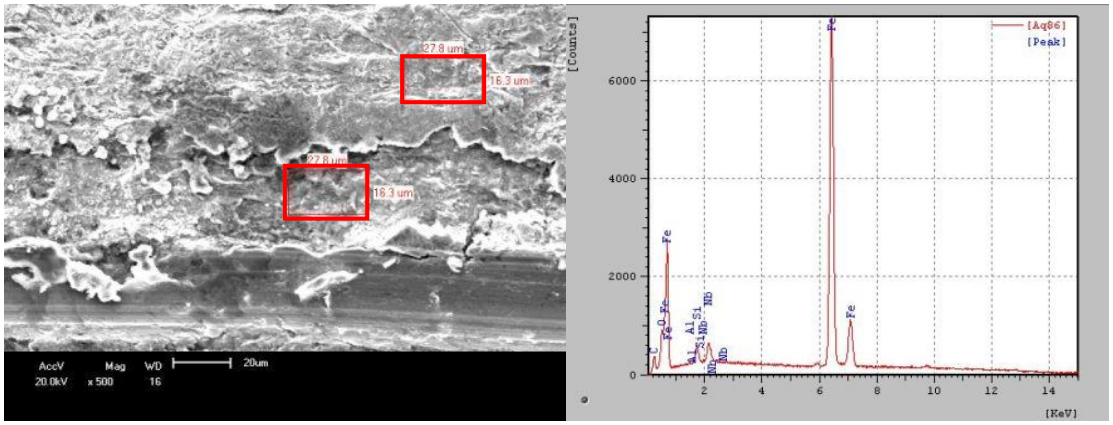


Figura 83 análise química sobre região testada

5.1.14 Amostra 14: Silano 5 sem tratamento com cura

A imagem da superfície da amostra permite observar evidências de que uma camada espessa e contínua de silano foi formada sobre a superfície e que esta camada se manteve, na maior parte, após o descolamento da fita adesiva (Figura 84). Isto foi comparado com os resultados das análises de EDS realizadas em diferentes regiões.

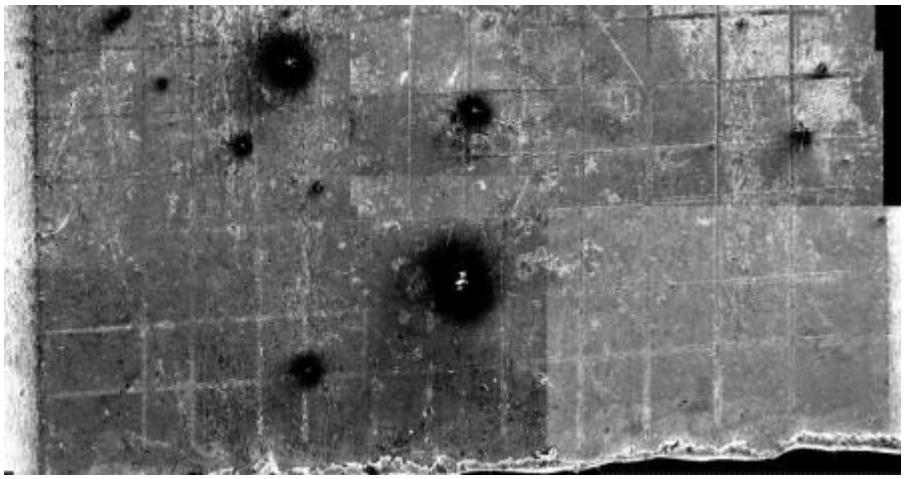


Figura 84 amostra 13, região testada

A Figura 85 mostra uma imagem da região avaliada com o teste de fita adesiva, observada com MEV tanto com elétrons secundários SE como por elétrons retroespalhados SBSE, permitindo observar que regiões mais escuras que corresponderiam a uma camada de silano mais espessa formada.

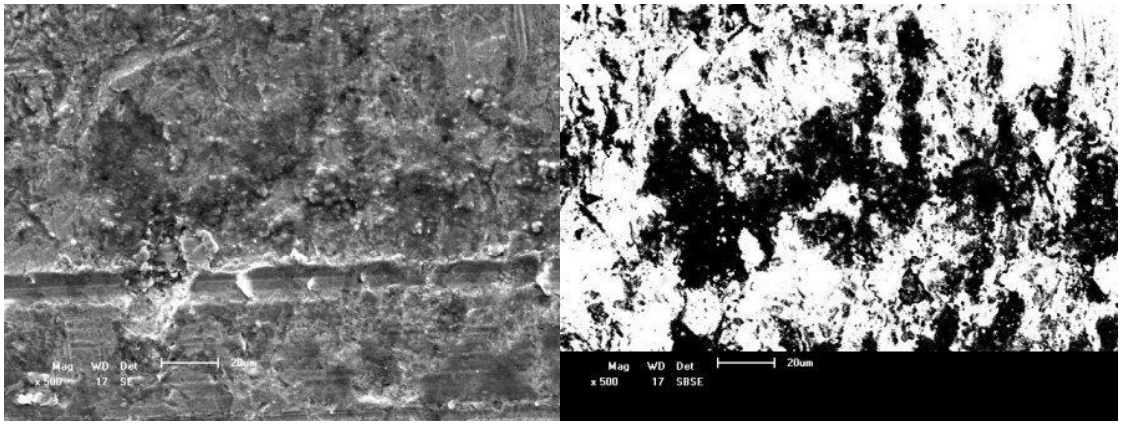


Figura 85 amostra 13, camada de silano formada, aumento x500

Sobre esta mesma região, mas com um maior aumento, foi realizada a análise química, sobre a região mais escura da imagem com detector SBSE da Figura 85, como é mostrado na Figura 86.

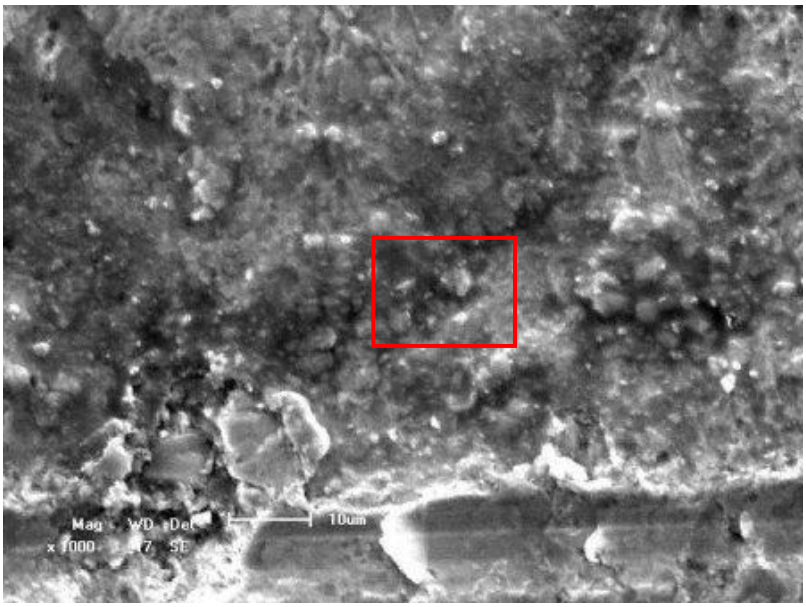


Figura 86 amostra 13, região analisada , aumento x1000

O resultado do EDS mostrado na Figura 87 permite concluir, pelo valor do pico do silício, que uma camada espessa de silano se encontra formada na superfície da amostra.

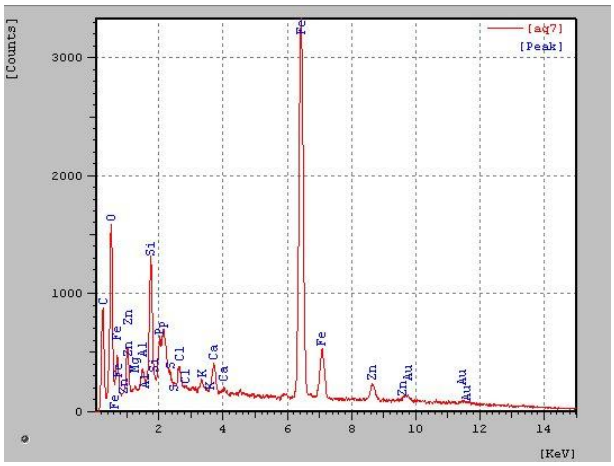


Figura 87 Resultado da análise química

5.1.15 Amostra 15: Silano 5 com tratamento com cura

Esta amostra apresenta uma camada contínua e espessa em regiões da superfície que não foram aderidas à fita adesiva do teste de descolamento e, portanto não foram removidas. É possível evidenciar que existe a formação de camada de silano com estas características. Porém, nas regiões onde a fita adesiva foi aderida, parece que a maioria da camada de silano foi removida, o que fica evidenciado pela diminuição do valor de pico do silício nas análises químicas. A Figura 88 mostra uma região da superfície onde são observadas duas regiões com as características mencionadas, a região da esquerda com camada de silano removida, devido ao teste de fita adesiva, e a região da direita com camada sem remover.

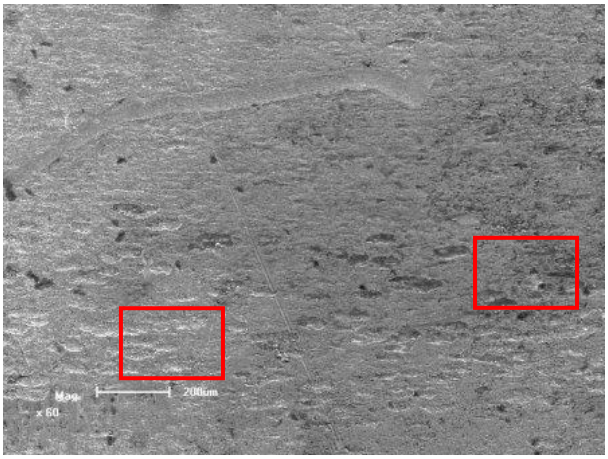


Figura 88 amostra 15, região analisada, aumento x60

As regiões indicadas em vermelho da Figura 88 foram analisadas por EDS os resultados são mostrados na Figura 89.

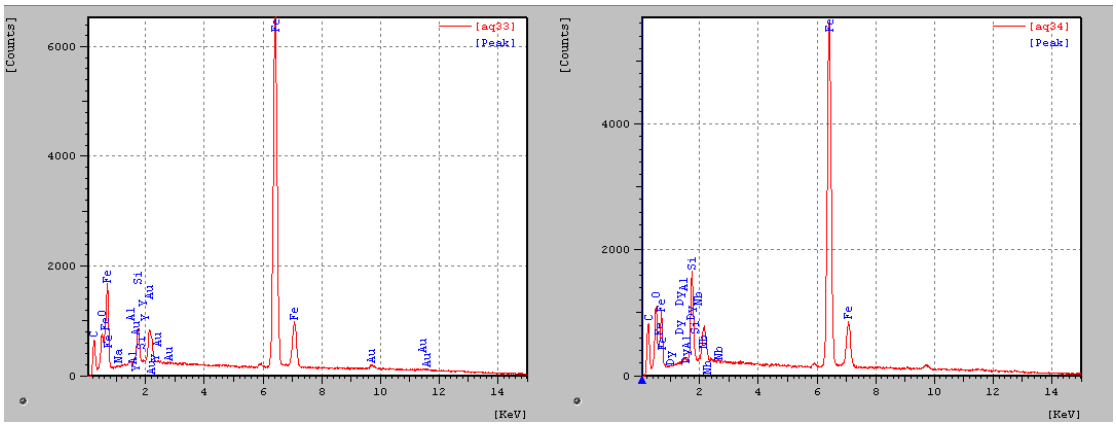


Figura 89 amostra 15,resultados de EDS

Através dos resultados mostrados na Figura 89 é possível observar que pelo menos uma parte da camada de silano foi removida da superfície após o teste de fita adesiva. Uma imagem de MEV da superfície avaliada pelo teste de fita adesiva é mostrada na Figura 90, com grande parte da camada de silano removida. Uma análise na região riscada é mostrada na Figura 91.

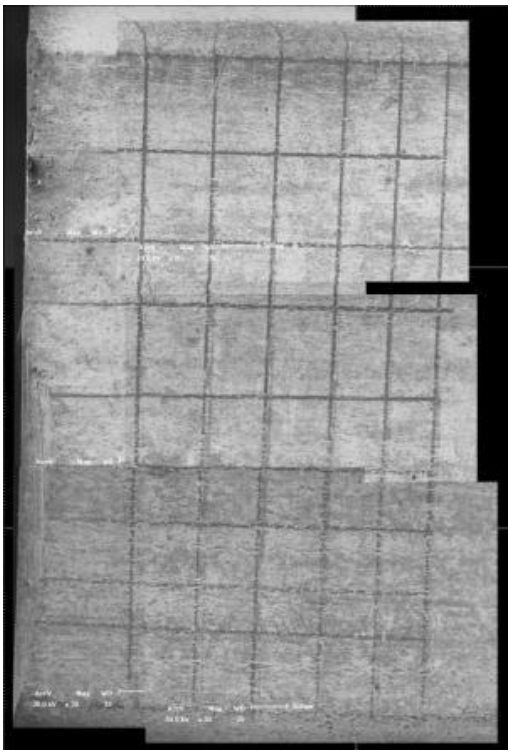


Figura 90 amostra 15, superfície avaliada pelo teste de aderência

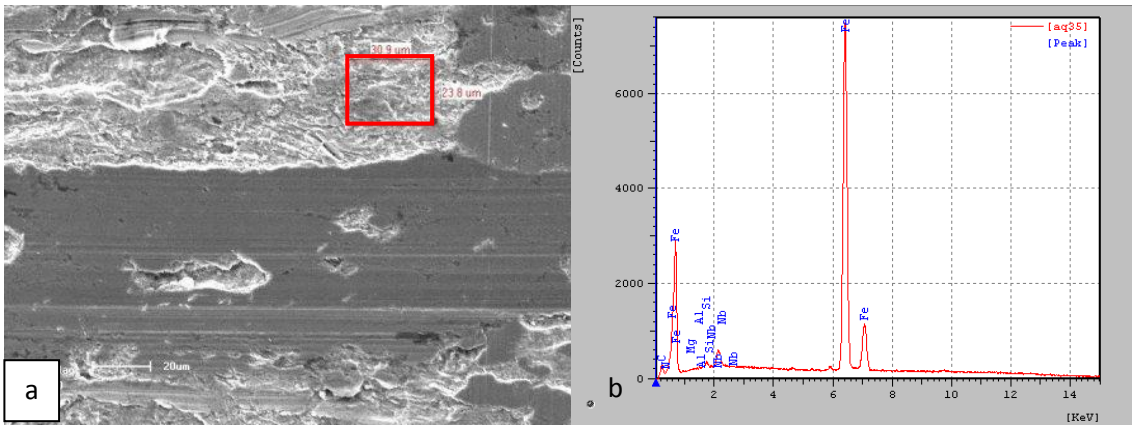


Figura 91 a e b amostra 15 região sobre superfície testada, resultado de EDS

A classificação dos resultados é apresentada na Tabela 8.

Tabela 8 Classificação dos resultados

Numero de amostra	Classificação
Amostra 1	Branco sem tratamento
Amostra 2	2B
Amostra 3	0B
Amostra 4	3B
Amostra 5	0B
Amostra 6	2B
Amostra 7	0B
Amostra 8	3B
Amostra 9	0B
Amostra 10	5B
Amostra 11	2B
Amostra 12	0B
Amostra 13	0B
Amostra 14	4B
Amostra 15	0B

5.2 Teste de aderência pelo método de Pull-Out

Baseado nos resultados de teste de aderência e observações de via MEV, foram escolhidos aqueles tratamentos com melhores resultados. Logo, foram realizados testes de aderência pelo método de pull-out em corpos de prova preparados com estes tratamentos. Uma lista com os tratamentos escolhidos é apresentada na Tabela 9.

Tabela 9 Tratamentos escolhidos para teste de pull-out

Número de amostra	Tratamento
Amostra B	**Branco com tratamento**
Amostra 2	**Silano 4 sem tratamento**
Amostra 6	**Silano 3 sem tratamento**
Amostra 8	**Silano 1 sem tratamento**
Amostra 10	**Silano 2 sem tratamento**
Amostra 11	**Silano 2 com tratamento**
Amostra 14	**Silano 5 sem tratamento com cura**

Foram realizadas três ensaios para cada condição. Os teste de pull-out foram realizados por controle de deslocamento com uma taxa constante de 1 mm/min. Na Figura 92 é mostrada a configuração de montagem utilizada para os testes.

Figura 92 Configuração de montagem

Os resultados de força máxima de pull-out dos testes para cada amostra podem ser observados na forma de gráfico de colunas na Figura 93.

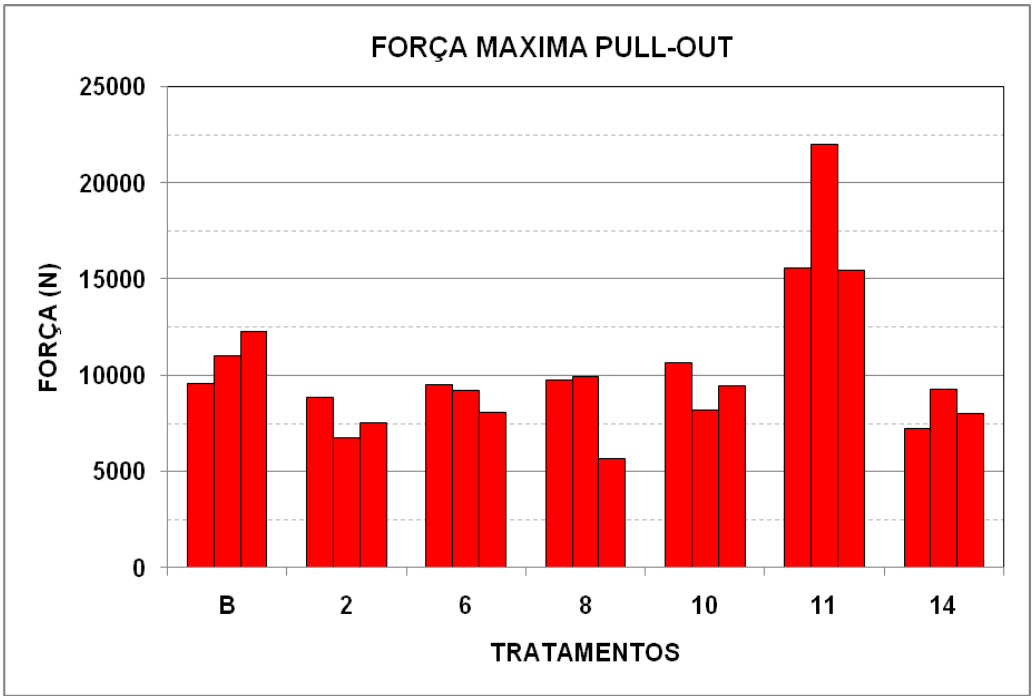


Figura 93 Resultados dos testes de pull-out

Na Tabela 10 são mostrados todos os resultados, os valores de força são apresentados em N.

Tabela 10 Resultados dos testes de pull-out

REPETIÇÃO	TRATAMENTOS						
	B	2	6	8	10	11	14
1	9530,7	8848,81	9476,96	9739,56	10638,27	15559,57	7232,52
2	10972,38	6704,03	9189,05	9885,9	8192,05	21986,56	9238,64
3	12255,92	7485,08	8065,82	5623,92	9417,46	15438,71	7998,04

Na Tabela 11 são mostrados a somas quadradas e os totais a partir dos resultados mostrados na Tabela 10.

Tabela 11 Somas quadradas e totais

Repetição	Tratamentos						
	B	2	6	8	10	11	14
1	9530,7	8848,81	9476,96	9739,56	10638,27	15559,57	7232,52
2	10972,38	6704,03	9189,05	9885,9	8192,05	21986,56	9238,64
3	12255,92	7485,08	8065,82	5623,92	9417,46	15438,71	7998,04
Total (T.j) =	32759	23037,92	26731,83	25249,38	28247,78	52984,84	24469,2
No. Obs. (nj) =	3	3	3	3	3	3	3
Média (Ybarra.j) =	10919,66667	7679,30667	8910,61	8416,46	9415,92667	17661,6133	8156,4
TC	2170175669					K	7
SQT	268522826,3					T	213479,95
SQG	216521616,8					N	21
SQR	52001209,47					Ybar_bar	10165,7119

A partir dos valores calculados na tabela anterior, foi determinada a tabela ANOVA para os resultados dos testes realizados (Tabela 12).

Tabela 12 Tabela ANOVA

Tabela Anova:					
Fonte	**SQ**	**GDL**	**MQ**	**Fcalc**	**Ftab**
Entre Grupos	216521616,81	6,00	36086936	9,72	2,57
Dentro Grupos	52001209,47	14,00	3714372,11		
Total	268522826,28	20,00			
F calculado =	9,72				
F tabelado =	2,60				

Por tanto, como o F calculado é maior que F tabelado para um nível de significância de 0,05 ou 5 % (ou grau de confiança de 95 %), pode-se afirmar que existe efeito significativo no tipo de tratamento superficial aplicado com respeito ao valor da força de descolamento.

Uma vez que foi possível demonstrar que existe um efeito significativo com a aplicação dos tratamentos superficiais, resta determinar se existe diferença na variável de resposta entre o tipo de tratamento utilizado. Para isto, é feito uma comparação múltipla de médias. A Tabela 13 mostra as médias dos resultados dos ensaios para cada tratamento e para o as amostras sem tratamento.

Tabela 13 Media dos resultados obtidos para cada tratamento

Tratamento	Media	
B	10919,67	**M1**
2	7679,31	**M2**
6	8910,61	**M3**
8	8416,46	**M4**
10	9415,93	**M5**
11	17661,61	**M6**
14	8156,40	**M7**

A Tabela 15 mostra os cálculos do desvio padrão de medias e do limite de decisão.

Tabela 14 Desvio padrão e limite de decisão

MQR	1927,271
nc	3,0
Sybarra	1112,71
Ld	3338,131

Por último, a Tabela 15 mostra os resultados da comparação múltipla de medias entre as amostras com tratamentos e as amostras sem tratamento.

Tabela 15 Comparação múltipla de medias

M1-M2	3240,36	*não há diferença significativa entre os grupos*
M1-M3	2009,06	*não há diferença significativa entre os grupos*
M1-M4	2503,21	*não há diferença significativa entre os grupos*
M1-M5	1503,74	*não há diferença significativa entre os grupos*
M1-M6	6741,95	***existe diferença significativa entre os grupos***
M1-M7	2763,27	*não há diferença significativa entre os grupos*

Portanto os resultados mostrados na Tabela 15 indicam uma diferença significativa nos valores de força máxima de pull-out entre as amostras sem tratamento (B) e aquelas amostras tratadas com o silano 2 com tratamento (11).

6 DISCUSSÃO

Como foi mencionado no capítulo referido à revisão blibiográfica deste trabalho, são vários os parâmetros envolvidos no tratamento superficial com silanos. A finalidade deste tratamento seria a obtenção de uma barreira protetora contra corrosão e também a utilização destes elementos como agentes de acoplamento, ou uma combinação destes dois casos. Como foi mencionado, a escolha do tipo de silano a ser utilizado dependerá, por um lado, da finalidade do tratamento e, por outro, de fatores relacionados com o tipo de substrato inorgânico e revestimento orgânico que formam o sistema. Contudo, a escolha final do tipo de silano e dos parâmetros do processo deverá ser baseada em uma análise empírica do sistema utilizado, o que permitirá aperfeiçoar estes parâmetros para a obtenção do melhor resultado esperado PLUEDDEMANN [1982],VAN OOIJ ,[1998] ,WITUCKI, [1992], [SILANE GUIDE, 2005].

No trabalho apresentado, os parâmetros escolhidos para a preparação e aplicação das soluções utilizadas foram baseados em recomendações dos fabricantes dos silanos ou na experiência prévia sobre substratos semelhantes VAN OOIJ,[1998], FRANQUET [2003]. Dado a limitação na quantidade de amostras de substratos disponíveis para realizar os testes, a possibilidade de avaliar o desempenho dos diferentes silanos com diferentes parâmetros foi limitada. Por tanto, os resultados obtidos neste trabalho com os diferentes tratamentos não necessariamente representam os melhores resultados que podem ser conseguidos sobre o sistema de substrato e resina utilizados, uma vez que uma análise otimizando os parâmetros não foi realizada.

No que se refere aos resultados obtidos através do teste de aderência e análise de MEV, os melhores resultados de aderência sobre o substrato foram obtidos para aqueles onde não foi realizado um tratamento superficial do substrato antes da aplicação do silano. Estes resultados se mostram contrários a os resultados obtidos por diversos autores, aço [SABATA, 1995 apud VAN OOIJ, 2005], [CHILD, 1998 apud VAN OOIJ,2005] como também foi afirmado por FRANQUET [2006]. Isto provavelmente pode estar relacionado com fatores como a molhabilidade e valores de pH nas superfícies das amostras, PLUEDDEMANN [1982], o que levaria a uma menor aderência da camada de silano naquelas amostras com tratamento prévio da superfície. Este fato ficaria demonstrado pelo

valores de Si obtidos por análise de EDS no MEV realizado sobre as regiões mais escuras da superfície, as quais estão atribuídas a presença de camadas de silano formadas. Por outro lado, os testes de pull-out realizados com corpos de prova tratados com os procedimentos que apresentaram melhores resultados no teste de aderência por fita adesiva, não necessariamente mostraram, para todos os tratamentos, uma melhoria no valor de força máxima de pull-out. Uma possível explicação para aqueles tratamentos com silanos não funcionais (amostra 2 e amostra 14) seria a falta de um grupo funcional na molécula do silano que permita a união com os grupos epóxi da resina [RAMOS, 2009]. AQUINO, [2006]. Uma vez que estes silanos não contam com os grupos organofuncionais, propriedades como melhor molhabilidade e interação na superfície do substrato com a resina poderiam ter fornecido um incremento na resistência de adesão, PLUEDDEMANN [1982], o que motivou a utilização destes tratamentos nos testes de pull-out. Por outro lado, estes tratamentos demonstraram bons resultados nos testes de fita adesiva, o que levaria a pensar na utilização de tratamentos superficiais contendo dois tipos de silanos diferentes: uma primeira camada de silano não funcional com uma boa aderência à superfície do substrato e uma segunda camada de silano funcional aderida sobre o silano não funcional, [SUBRAMANIAN,1999], [VAN OOIJ, 2002], permitindo utilizar aqueles tratamentos com silanos organofuncionais que não apresentaram boa aderência sobre o substrato. Esta possibilidade não foi avaliada em este trabalho devido a falta de suficientes amostras.

Para os resultados de *pull-out* com tratamentos contendo silanos organofuncionais (amostras 6, 8, 10 e 11), os resultados obtidos não foram os esperados em alguns casos. Dado que um incremento da força máxima de arrancamento seria o esperado para silanos com grupos organofuncionais que consigam se unir ao revestimento MOHSENI [2006], NAJARI [2008]. Os baixos valores de força máxima de *pull-out* obtidos para as amostras 6, 8 e 10 podem estar relacionados aos parâmetros do processo não adequados. Exemplos seriam proporções muito baixas de silanos nas soluções aquosas, tempos e temperaturas de cura não adequados PLUEDDEMANN,1982]. Os resultados obtidos com as amostras tratadas com silano 2 (tratamento 11) com tratamento demonstraram um incremento significativo da resistência de adesão, quando comparados com as amostras sem nenhum tratamento com silano. Por outro lado, os corpos de prova tratados com o mesmo silano 2 sem tratamento prévio da superfície não incrementaram a resistência de adesão do sistema. O que poderia indicar que o pré-tratamento da superfície do substrato antes da aplicação do

silano poderia ter um efeito importante no desempenho do silano utilizado como seria esperado pela literatura..

7 CONCLUSÕES

Baseado no trabalho realizado pôde-se constatar que a utilização de silanos organofuncionais como método de tratamento superficial sobre o aço AISI 1060 apresentam resultados promissores como método para incrementar a resistência de adesão deste substrato com a resina epóxi utilizada em uniões destes dois materiais.

As análises através de MEV indicaram, em alguns casos, um aumento na presença de Si em regiões escuras sobre a superfície dos substratos silanizados.

Os testes de aderência permitiram demonstrar que esta camada de silano formada, para alguns dos tratamentos realizados, apresenta uma característica de alta aderência ao substrato.

Os testes de aderência pelo método de *pull-out* mostraram um incremento significativo na resistência de adesão do aço e da resina epóxi para o tratamento realizado com o silano 2 com tratamento prévio da superfície.

Os resultados evidenciaram que além do tipo de silano utilizado, o tipo de pretratamento superficial aplicado é fundamental no desempenho final do tratamento com silano.

Por último, ainda que tenham sido obtidos resultados promissores, não é possível afirmar que os resultados obtidos nas amostras com baixa resistência de adesão não possam ser melhorados.

8 SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

- Avaliar o desempenho dos silanos utilizados neste trabalho como método para incrementar a resistência de adesão, realizando uma análise que permita estudar os efeitos dos diferentes parâmetros do processo de silanização sobre o resultado final esperado no sistema de aço e resina utilizados.
- Utilizar uma combinação de bissilanos junto à monossilanos organofuncionais sobre o mesmo sistema estudado.
- Avaliar o desempenho dos tratamentos com silano como agentes de acoplamento em amostras de aço e resina epóxi submetidos à ambiente agressivo (nevoa salina, umidade, etc.)
- Avaliar o desempenho dos tratamentos sobre carregamento dinâmico das uniões analisadas.
- Utilização de silanos como aditivo na resina epóxi sobre o sistema estudado.

9 REFERÊNCIAS BLIBIOGRÁFICAS

AQUINO, I. P. Caracterização da superfície de aço-carbono ABNT 1008 revestido com organo-silanos por meio de técnicas eletroquímicas e físico-químicas. São Paulo, 2006. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) – Escola Politécnica da Universidade de São Paulo, 2006.

COSTA, M.L. , REZENDE, M. C. ,PARDINI, L. C. Métodos de estudo da cinética de cura de resinas epóxi. Polímeros: Ciência e Tecnologia, 1999

CUNLIFFE, A. V. , VANS, , S.E. , .TOD, D.A. ,. TORRY, S.A. , WYLIE, P. Optimum preparation of silanes for steel pre-treatment. International Journal of Adhesion & Adhesives 21 (2001) 287}296, 2001

SILANE GUIDE A Guide to Silane Solutions from Down Corning- Disponivel em:

DOW CORNING - Product information - Z-6040 Silane.

Disponível em http://www.dowcorning.com Acesso outubro 2011

DOW CORNING - Product information - Z-6137 Silane.

Disponível em http://www.dowcorning.com Acesso outubro 2011

DOW CORNING - Product information - Z-6020 Silane.

Disponível em http://www.dowcorning.com Acesso outubro 2011

FRANQUET, A. , LE PEN, C. ,TERRYN, H. , VEREECKEN, J. Effect of bath concentration and curing time on the structure of nonfunctional thin organosilane layers on aluminium Electrochimica Acta 48 (2003) 1245- 1255, 2003.

A. FRANQUET, A. , TERRYN, H. , VEREECKEN, J. Study of the effect of different aluminium surface pretreatments on the deposition of thin non-functional silane coatings. Surface And Interface Analysis (2004) 681–684, 2004

FRANQUET, A. , BIESEMANS, M. , TERRYN, H. , WILLEM, R. , VEREECKEN, J. Study of the interaction of hydrolyzed silane solutions with pre-treated aluminum substrates. Surface And Interface Analysis, (2006) 172–175, 2006.

HSUEH, C. Interfacial Debonding and Fiber Pull-out Stresses of Fiber-reinforced Composites. Material science and engineering,(1989)

HUNSTMAN - Product information – RENGEL SW 404 :

Disponivel em: https://www.huntsmanservice.com Acesso outubro 2011

KLAUSS, P. Processos de cura e de decomposição térmica da resina RENSHAPE SL 5260 utilizada em fabricação rápida por estereolitografia Florianópolis 2006. Dissertação (Mestrado em Ciência e Engenharia dos Materiais) Universidade Federal De Santa Catarina, 2006.

LEAL, A. S.; DE ARAÚJO, C. J. ; SILVA, S. M. Efeito do tipo de agente de cura, do tratamento de cura e de argila organofílica nas propriedades térmicas de resina epóxi Revista Eletrônica de Materiais e Processos, (2010) 34-41, 2010.

MOHSENI, M. , MIRABEDINI, M. , HASHEMI,M. , THOMPSON, G. Adhesion performance of an epoxy clear coat on aluminum alloy in the presence of vinyl and amino-silane primers Progress in Organic Coatings 57 (2006) 307–313, 2006.

NAJARI, A., LANG, P., LACAZE, P. , MAUER, D. A new organofunctional methoxysilane bilayer system for promoting adhesion of epóxidized rubber to zinc Part 1: Optimization of practical adhesion. Progress in Organic Coatings 64 (2009) 392–404, 2008

NETO, F. L. Compósitos Estruturais Ciência e Tecnologia, São Paulo: Edgard Blucher, 2006

Norma ASTM D 3359 - Test Methods for Measuring Adhesion by Tape Test

PALANIVEL, V.,. HUANG, Y,. VAN OOIJ, W. Effects of addition of corrosion inhibitors to silane films on the performance of AA2024-T3 in a 0.5M NaCl solution. Progress in Organic Coatings 53 (2005) 153–168, 2005

PALOMINO,L. , PÁSZTIB, Z. , AOKIA, I. , MELO, H., Comparative Investigation of the Adhesion of Ce Conversion Layers and Silane Layers to a AA 2024-T3 Substrate Through Mechanical and Electrochemical Tests. Materials Research, 399-406, 2007

PAN, G. , SCHAEFER, D. , ILAVSKY, J. Morphology and water barrier properties of organosilane films: The effect of curing temperature. Journal of Colloid and Interface Science 302 (2006) 287–293, 2006.

PEREIRA, D Propriedades de materiais nanoestruturados do sistema epoxídico DGEBA/TETA modificado com um éster de silsesquioxano Ilha Solteira 2006. Dissertação (Mestrado em Ciência dos Materiais) Universidade Estadual Paulista , 2006.

PARKER, A.A. A technical review of organosilanes and adhesion. Polymer Synergies, 2001

PETRIE, E. M. Epoxy Adhesive formulations McGraw-Hill, 2006

PLUEDDEMANN E. P Silane Coupling Agents New York: Plenum Press, 1982

POCIUS A.V. Adhesion Science And Engineering - I The Mechanics Of Adhesion Elsevier 2002

RAMOS J. T. Obtenção e Caracterização de Revestimentos Protetores a Base de silanos e sua Ação Combinada com Tintas na proteção ao aço carbono. Porto Alegre, 2009. Dissertação (Mestrado em Engenharia – Escolha de Engenharia da Universidade Federal de Rio Grande do Sul, 2009.

SILAEX QUÍMICA – Conteudo técnico – Resinas epóxi

Disponivel em :/ www.silaex.com.br/epóxi.htm . Acessado outubro 2011

SUBRAMANIAN, V. , VAN OOIJ, W. Silane based metal pretreatments as alternatives to chromating. Surface Engineering 15 (1999) No. 2 , 1999

VAN OOIJ, W., CHILD, T Protecting metals with silane coupling agents. Chemtec (1998) 25-35, 1998.

VAN OOIJ, W. , ZHU, D. , PALANIVEL, V. J. , LAMAR A. , STACY, M. Potential of silanes for chromate replacement in metal finishing industries. Silicon Chemistry (2002).

W. VAN OOIJ, W. , ZHU, D. , STACY, M. , SETH, A. , MUGADA, T. ,GANDHI, J. , PUOMI, P. Corrosion protection properties of Organofunctional silanes - an overview. Tsinghua Science and Technology 10 (2005) 639-664, 2005.

VAN SCHAFTINGHEN, T. , LE PEN, C. , TERRYN, H. , HÖRZENBERGER, F. Investigation of the barrier properties of silanes on cold rolled steel Electrochimica Acta 49 (2004) 2997–3004, 2004

WITUCKI, G A Silane Primer: Chemistry and Applications of AIkoxy Silanes Journal of coatings technology 65; 57-60, 1992.

YUAN, W. , VAN OOIJ, W Characterization of Organofunctional Silane Films on Zinc Substrates journal of colloid and interface science **185,** 197–209 (1997), 1997

ZHU, D. , VAN OOIJ, W. Enhanced corrosion resistance of AA 2024-T3 and hot-dip galvanized

steel using a mixture of bis-[triethoxysilylpropyl]tetrasulfide and bis-[trimethoxysilylpropyl]amine. Electrochimica Acta 49 (2003) 1113–1125, 2003.