

**UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO SUL**

**INSTITUTO DE QUÍMICA**

**PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM QUÍMICA**

Suelen Weimer Cendron

**REVESTIMENTOS À BASE DE BTSE/GPTMS COMO TRATAMENTO  
ANTICORROSIVO PARA A LIGA DE ALUMÍNIO 2024-T3**

**Dissertação de Mestrado**

Porto Alegre, fevereiro de 2016.

**UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO SUL**

**INSTITUTO DE QUÍMICA**

**PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM QUÍMICA**

Suelen Weimer Cendron

**REVESTIMENTOS À BASE DE BTSE/GPTMS COMO TRATAMENTO  
ANTICORROSIVO PARA A LIGA DE ALUMÍNIO 2024-T3**

Dissertação apresentada como requisito parcial para a  
obtenção do grau de Mestre em Química.

**Orientadora:** Prof<sup>a</sup>. Dr<sup>a</sup>. Denise Schermann Azambuja

**Co-Orientador:** Prof. Dr. Daniel Eduardo Weibel

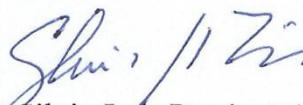
Porto Alegre, fevereiro de 2016.

A presente dissertação foi realizada inteiramente pela autora, exceto as colaborações as quais serão devidamente citadas nos agradecimentos, no período entre março de 2014 e fevereiro de 2015, no instituto de Química da Universidade Federal do Rio Grande do Sul, sob orientação da Professora Doutora Denise Schermann Azambuja.

**Comissão Examinadora:**



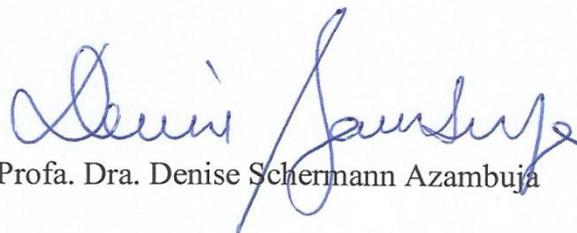
Profa. Dra. Silvia Mesquita Margonei Tamborim



Prof. Dr. Silvio Luis Pereira Dias



Profa. Dra. Clarisse Maria Sartori Piatnicki



Profa. Dra. Denise Schermann Azambuja



Suelen Weimer Cendron

À minha família, meus maiores amores.

“Os químicos são uma estranha classe de mortais, impelidos por um impulso quase insano a procurar seus prazeres em meio a fumaça e vapor, fuligem e chamas, venenos e pobreza e, no entanto, entre todos esses males, tenho a impressão de viver tão agradavelmente que preferia morrer a trocar de lugar com o rei da Pérsia.”

**Johann Joachim Becher.**

## AGRADECIMENTOS

À professora Denise Schermann Azambuja pela orientação, ensinamentos e por compartilhar comigo sua experiência. Agradeço pela sensibilidade, paciência, e por ser um exemplo de profissional a ser seguido.

À Nathália Galdino que me acompanhou em todos os momentos desse mestrado, sendo bons ou ruins. Pela companhia nos momentos de café (ou chá!), pelas risadas, pelos almoços, e por todas as vezes que fez os momentos no campus ainda mais divertidos. À Talita, com quem compartilhei os momentos de insegurança e indecisão dessa fase por todo o incentivo. Torço sempre pelo teu sucesso!

Aos amigos, sempre presentes, Dimitrius, Tainá, Daniele, Daniel e Bárbara. Espero tê-los por toda a vida.

Aos integrantes e ex-integrantes do laboratório K125 por todos os momentos especiais aí vividos. Em especial à Viviane Dalmoro que muito me ensinou e a quem sou muito grata. À Marcella Casagrande, não uma colega de laboratório, mas uma amiga, por todo o apoio sempre. Ao amigo que o laboratório me trouxe Rodrigo Oliveira (seu lindo!) por tornar os dias no laboratório leves e divertidos.

À minha família, meu pai e minha mãe que são meus maiores exemplos de amor, respeito e dedicação e a razão pela qual tento sempre o meu melhor. Espero sempre poder orgulhá-los, da mesma forma que me orgulho por tê-los como pais. Agradeço à minha irmã, o orgulho da mana, a maior companheira que tenho e sempre terei na vida, por todos os momentos vividos não só nesses dois anos, mas sempre que estivemos juntas.

Ao professor Alexandre Hahn Englert pelas análises de microscopia de força atômica e por toda disponibilidade demonstrada. Ao professor Daniel Eduardo Weibel pelas análises de XPS e pelas análises de ângulo de contato. À Juliane Marcolino pelas análises de MEV-EDS. À prof<sup>a</sup>. Jane Zoppas Ferreira por toda disponibilidade ao fornecer o desengraxante utilizado nesse trabalho.

Ao Programa de Pós-graduação em Química da Universidade Federal do Rio Grande do Sul e às agências financiadoras CAPES e CNPq.

## SUMÁRIO

LISTA DE FIGURAS.....	IX
LISTA DE TABELAS.....	XIV
LISTA DE SÍMBOLOS E ABREVIATURAS.....	XV
RESUMO.....	XVII
ABSTRACT.....	XVIII
<b>1. INTRODUÇÃO.....</b>	<b>1</b>
<b>2. OBJETIVOS.....</b>	<b>2</b>
<b>3. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA.....</b>	<b>3</b>
3.1. A LIGA DE ALUMÍNIO 2024-T3.....	3
3.1.1. Composição Química e Tratamento Térmico.....	3
3.2.2. Comportamento Corrosivo.....	4
3.2. FILMES À BASE DE PRECURSORES DE SÍLICA.....	8
3.2.1. Parâmetros importantes na deposição na deposição de silanos.....	11
3.2.1.1. Influência do pré-tratamento da superfície metálica.....	11
3.2.1.1. Influência do teor de água na solução silanizante.....	13
3.2.1.1. Influência da quantidade e natureza do silano empregado.....	15
3.2.1.1. Influência do tempo de hidrólise da solução silanizante.....	16
3.2.1.1. Influência do tempo e temperatura de cura dos filmes.....	18
3.2.2. Revestimentos à base de GPTMS.....	20
3.2.3. Revestimentos à base de BTSE.....	21
3.3. ÁCIDOS FOSFÔNICOS.....	22
3.3.1. O ácido octadecilfosfônico.....	24

3.3.2. O ácido 1,2-diaminoetanotetrametileno-fosfônico.....	25
<b>4. PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL.....</b>	<b>27</b>
4.1. PREPARAÇÃO DO SUBSTRATO.....	27
4.2. PREPARAÇÃO DOS BANHOS SILANIZANTES.....	28
4.3. PROCESSO DE REVESTIMENTO.....	29
4.4. TÉCNICAS DE ANÁLISE.....	30
4.4.1. Análises Eletroquímicas.....	30
4.4.2. Ângulo de Contato em Água (WCA).....	30
4.4.3. Espectroscopia de Infravermelho (IR).....	30
4.4.4. Espectroscopia Fotoeletrônica de Raios X.....	30
4.4.5. Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) e Espectroscopia por Dispersão em Energia (EDS).....	31
4.4.6. Microscopia de Força Atômica (AFM).....	31
4.4.7. Microscopia Óptica.....	31
<b>5. RESULTADOS E DISCUSSÃO.....</b>	<b>32</b>
5.1. CARACTERIZAÇÃO DA LIGA AA2024-T3 NUA.....	32
5.2. AVALIAÇÃO DO PRÉ-TRATAMENTO.....	37
5.3. ESTUDO DAS DIFERENTES PROPORÇÕES GPTMS/BTSE.....	46
5.4. INFLUÊNCIA DO TEOR DE ETANOL NO COMPORTAMENTO CORROSIVO DOS REVESTIMENTOS 1G3B.....	55
5.5. ADIÇÃO DE ÁCIDOS FOSFÔNICOS AO REVESTIMENTO 1G3B.....	58
<b>6. CONCLUSÕES.....</b>	<b>75</b>
<b>7. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....</b>	<b>77</b>

## LISTA DE FIGURAS

Figura 1: Imagem da área total estudada (2mmx2mm – 82000 fases). Aumento de uma das regiões mostrando maiores detalhes da distribuição das diferentes fases na matriz da liga.....	5
Figura 2: Esquema de redistribuição de Cu por dissolução dos intermetálicos nas ligas de alumínio AA2024-T3.....	7
Figura 3: Estrutura de uma molécula de (a) monossilano e (b) bissilano.....	8
Figura 4: Esquema que apresenta o sistema atual de pintura(a) e o novo sistema proposto onde a camada de cromatos é substituída por um filme de silanos (b).....	9
Figura 5: Formação de um filme de silano sobre superfície metálica.....	10
Figura 6: Revestimentos obtidos a partir de um monossilano e um bissilano.....	10
Figura 7: Estruturas de sílica formadas de acordo com o teor de água empregado.....	14
Figura 8: Espessura do revestimento de MPTS em função da concentração de silano empregada e do tempo de hidrólise da solução.....	16
Figura 9: Eletrodos de AA7075 após 14 dias em ambiente artificial de chuva ácida.....	16
Figura 10: Superfície do aço recoberta com filmes de GPTMS que sofreram cura em diferentes temperaturas: (a) 100°C, (b) 150°C, (c) 200°C e (d) 250 °C.....	18
Figura 11: Evolução da espessura e uniformidade de filmes de silano BTSE sobre a superfície da liga de alumínio 1050 em função da temperatura de cura.....	19
Figura 12: Estrutura do 3-glicidoxipropiltrimetoxisilano (GPTMS).....	20
Figura 13: Estrutura do 1,2-Bis(trietoxisilil)etano (BTSE).....	21
Figura 14: Esquema da interação de um ácido fosfônico sobre a superfície de óxido de alumínio.....	23
Figura 15: Estrutura molecular do ODPA.....	25
Figura 16: Estrutura molecular do EDTPO.....	26

Figura 17: Representação esquemática do revestimento mostrando as interações entre o silano (triângulos amarelos) e os grupos fosfônicos (hexágonos rosas).....	26
Figura 18: Esquema da preparação dos revestimentos.....	29
Figura 19: Imagem de MEV obtida para a liga AA2024-T3 polida.....	32
Figura 20: Imagem de MEV-EDS em linha e espectro de EDS em linha obtido para a liga AA2024-T3 polida.....	33
Figura 21: Imagens de MEV e espectros de EDS obtidos para a área (a) da liga AA2024-T3 apenas polida.....	34
Figura 22: Imagens de MEV e espectros de EDS obtidos para a área (b) da liga AA2024-T3 apenas polida.....	35
Figura 23: Diagramas de Bode para a liga AA2024-T3 após (●) 1h, (▲) 24h, (★)48h, (○) 72h, (△) 168h e (☆) 360h de imersão em NaCl 0,05 molL <sup>-1</sup> .....	36
Figura 24: Esquema que apresenta o aparecimento de uma nova constante de fase, após 24h de imersão, relacionada ao acesso do eletrólito à superfície metálica.....	37
Figura 25: Diagramas de Bode para a liga AA2024-T3 pré-tratada com lixa e revestida com 4GPTMS após (●) 1h, (▲) 24h, (★)48h, (○) 72h e (△) 168h de imersão em NaCl 0,05molL <sup>-1</sup> .....	37
Figura 26: Diagramas de Bode para a liga AA2024-T3 pré-tratada com lixa+Hac revestida com 4GPTMS após (●) 1h, (▲) 24h, (★)48h, (○) 72h e (△) 168h de imersão em NaCl 0,05 molL <sup>-1</sup> .....	38
Figura 27: Diagramas de Bode para a liga AA2024-T3 pré-tratada com lixa+Desengraxe revestida com 4GPTMS após (●) 1h, (▲) 24h, (★)48h, (○) 72h e (△) 168h de imersão em NaCl 0,05 molL <sup>-1</sup> .....	39
Figura 28: Diagramas de Bode para a liga AA2024-T3 pré-tratada com lixa +Hac+Desengraxe revestida 4GPTMS após (●) 1h, (▲) 24h, (★)48h, (○) 72h e (△) 168h de imersão em NaCl 0,05 molL <sup>-1</sup> .....	40

Figura 29: Diagramas de Bode para a liga AA2024-T3 AA2024-T3 pré-tratada com lixa+Desengraxe+HNO <sub>3</sub> -revestida 4GPTMS após (●) 1h, (▲) 24h, (★)48h, (○) 72h e (△) 168h de imersão em NaCl 0,05 molL <sup>-1</sup> .....	41
Figura 30: Representação em barra dos valores de R <sub>10mHz</sub> obtido para a liga pré-tratada com os diferentes pré-tratamentos e revestida com 4GPTMS após diferentes tempos de imersão em solução de NaCl 0,05 mol L <sup>-1</sup> .....	42
Figura 31: Microscopia óptica para a liga AA2024-T3 (a) polida, (b) pré-tratada com Hac, (c) pré-tratada com desengraxante, (d) pré-tratada com Hac + desengraxante e (e) pré-tratada com desengraxante + HNO <sub>3</sub> .....	43
Figura 32: Microscopia óptica para a liga AA2024-T3 (a) polida, (b) polida e revestida com 4GPTMS, (c) pré-tratada com Hac e revestida com 4GPTMS, (d) pré-tratada com desengraxante e revestida com 4GPTMS, (e) pré-tratada com Hac + desengraxante e revestida com 4GPTMS e (f) pré-tratada com desengraxante + HNO <sub>3</sub> e revestida com 4 GPTMS.....	44
Figura 33: Microscopia óptica para a liga AA2024-T3 (a) polida, (b) polida e revestida com 4GPTMS, (c) pré-tratada com Hac e revestida com 4GPTMS, (d) pré-tratada com desengraxante e revestida com 4GPTMS, (e) pré-tratada com Hac + desengraxante e revestida com 4GPTMS e (f) pré-tratada com desengraxante + HNO <sub>3</sub> e revestida com 4GPTMS após 24h de imersão em NaCl 0,05 mol L <sup>-1</sup> .....	45
Figura 34: Microscopia óptica para a liga AA2024-T3 (a) polida, (b) polida e revestida com 4GPTMS, (c) pré-tratada com Hac e revestida com 4GPTMS, (d) pré-tratada com desengraxante e revestida com 4GPTMS, (e) pré-tratada com Hac + desengraxante e revestida com 4GPTMS e (f) pré-tratada com desengraxante + HNO <sub>3</sub> e revestida com 4 GPTMS após 72h de imersão em NaCl 0,05 mol L <sup>-1</sup> .....	46
Figura 35: Diagramas de Bode para a liga AA2024-T3 revestida com (Desengraxe+HNO <sub>3</sub> )- (●) 1G3B, (▲) 2G2B, (★)3G1B, (○) 4G, após 48h de imersão em NaCl 0,05 molL <sup>-1</sup> .....	47
Figura 36: Diagramas de Bode para a liga AA2024-T3 revestida com (Desengraxe+HNO <sub>3</sub> )- (●) 1G3B, (▲) 2G2B, (★)3G1B, (○) 4G, após 72h de imersão em NaCl 0,05 molL <sup>-1</sup> .....	48
Figura 37: Diagramas de Bode para a liga AA2024-T3 revestida com (Desengraxe+HNO <sub>3</sub> )- (●) 1G3B, (▲) 2G2B, (★)3G1B, (○) 4G, após 168h de imersão em NaCl 0,05 molL <sup>-1</sup> .....	49

Figura 38: Representação do Circuito Elétrico Equivalente utilizado para simular os dados experimentais após 72h de imersão em NaCl 0,05 mol L <sup>-1</sup> e a sua associação ao sistema estudado.....	50
Figura 39: Representação em barra dos valores de R <sub>10mHz</sub> obtido para as diferentes razões de GPTMS/BTSE empregadas.....	52
Figura 40: Espectro de infravermelho obtido para a solução silanizante com a razão 1G3B...53	
Figura 41: Imagens de ângulo de contato obtidas para as diferentes razões de GPTMS/BTSE.....	54
Figura 42: Diagramas de Bode para a liga AA2024-T3 revestida com 1G3B com diferentes teores de etanol, 50% (símbolos cheios) e 90% (símbolos vazados) após diferentes tempos de imersão em NaCl 0,05 molL <sup>-1</sup> .....	56
Figura 43: Espectro de infravermelho obtido para a solução 90et 1G3B.....	57
Figura 44: Diagramas de Bode para a liga AA2024-T3 em presença do filme 1G3B ODPa após (●) 1h, (▲) 24h, (★)48h, (○) 72h e (△) 168h de imersão em NaCl 0,05 molL <sup>-1</sup> .....	58
Figura 45: Diagramas de Bode para a liga AA2024-T3 em presença do filme 1G3B EDTPO após (●) 1h, (▲) 24h, (★)48h, (○) 72h e (△) 168h de imersão em NaCl 0,05 molL <sup>-1</sup> .....	60
Figura 46: CE proposto para o filme 1G3B EDTPO após 24he 72h de imersão.....	61
Figura 47: Evolução dos parâmetros R <sub>AF</sub> , R <sub>MF</sub> , CPE <sub>AF</sub> e CPE <sub>MF</sub> para a liga AA2024-T3 revestida com 1G3B EDTPO.....	63
Figura 48: Diagramas de Bode para a liga AA2024-T3 revestida com 1G3B e 1G3B EDTPO após diferentes tempos de imersão em NaCl 0,05 molL <sup>-1</sup> .....	64
Figura 49: Diagramas de Bode para a liga AA2024-T3 em presença do filme 1G3B EDTPO(símbolos cheios) e 1G3B EDTPO p72 (símbolos vazados) após (●)24, (▲) 72h e (★) 168h, de imersão em NaCl 0,05 molL <sup>-1</sup> .....	65
Figura 50: Evolução dos valores de R <sub>10mHz</sub> para 50et 1G3B EDTPO e 90et 1G3B EDTPO com o tempo de imersão em solução 0,05 mol L <sup>-1</sup> NaCl.....	67

Figura 51: Curvas de polarização anódica para a liga nua (—), 1G3B (—) e 1G3B EDTPO (—) utilizando-se velocidade de varredura de 2mV/s partindo do Ecorr +600mV.....	68
Figura 52: Imagens de AFM obtidas para duas diferentes regiões da liga AA2024-T3 nua....	68
Figura 53: Imagens de AFM obtidas para duas diferentes regiões da liga AA2024-T3 revestida com 1G3B.....	69
Figura 54: Imagens de AFM obtidas para três diferentes regiões da liga AA2024-T3 revestida com 1G3B EDTPO.....	70
Figura 55: Espectro de infravermelho obtido para a solução 1G3B EDTPO após 72h de hidrólise.....	70
Figura 56: Espectro de varredura (survey) de XPS para a liga AA2024-T3 apenas polida em diferentes energias de excitação.....	71
Figura 57: Espectro de varredura (survey) de XPS para a liga revestida com 1G3B EDTPO em diferentes energias de excitação.....	72
Figura 58: Esquema proposto para a eliminação da camada externa de sílica.....	73
Figura 59: Espectro de varredura (survey) de XPS para a liga revestida com 1G3B EDTPO seguida de lavagem em diferentes energias de excitação.....	74

## LISTA DE TABELAS

Tabela 1: Composição em massa da liga AA2024-T3.....	3
Tabela 2: Composição em percentagem atômica das diferentes fases observadas por Boag.....	6
Tabela 3: Razão entre as alturas das bandas de infravermelho obtidos após 6, 24, 48 e 72h de hidrólise da solução TEOS.....	17
Tabela 4: Pré-tratamentos investigados neste estudo.....	27
Tabela 5: Composição dos banhos de silano investigados neste estudo.....	28
Tabela 6: Simulação das diferentes razões de GPTMS/BTSE, após 72 h de imersão em 0,05 mol L <sup>-1</sup> NaCl.....	51
Tabela 7: Atribuição das bandas presentes no espectro de infravermelho da solução silanizante 1G3B.....	53
Tabela 8: Valores de ângulo de contato obtidos para as diferentes razões GPTMS/BTSE.....	54
Tabela 9: Simulação do filme 1G3B EDTPO após 24h, 72h e 168h de imersão em NaCl 0,05 mol L <sup>-1</sup> .....	61
Tabela 10: Valores de frequência associados aos processos na alta, baixa e média frequência.....	62

## LISTA DE SÍMBOLOS E ABREVIATURAS

AA2024-T3	Liga de alumínio 2024 submetida ao tratamento térmico T3
AFM	Microscopia de força atômica
ATMP	Ácido aminotrimetileno fosfônico
AZ91	Liga de magnésio
BPA	Bisfenol-A
BTESPT	<i>Bis</i> -[3-trietoxisililpropil]tetrasulfeto
BTSE	1,2-Bis(trietoxisilil)etano
BTSPA	bis-[3-trimetoxisililpropil]amina
CE	Circuito equivalente
DETAPO	Ácido dietilenotriaminopentakismetilfosfônico
Ecorr	Potencial de Corrosão
ECS	Eletrodo de Calomelano Saturado
EDS	Espectroscopia por dispersão em energia
EDTPO	ácido 1,2-diaminoetanotetrametileno fosfônico
EIE	Espectroscopia de impedância eletroquímica
GPTMS	Glicidoxipropiltrimetoxisilano
Jcorr	Densidade de corrente
MEV	Microscopia eletrônica de varredura
MPTS	3-Mercaptopropiltrimetoxisilano
MTES	Metiltrietoxisilano
$\theta$	Ângulo de Fase
ODPA	Ácido octadecil fosfônico
$R_{10\text{mHz}}$	Resistência medida em 10mHz
SAM	Moléculas auto-organizáveis
TEOS	Tetraetilortosilicato
VTAS	Viniltriacetoxisilano

VTMS	Viniltrimetoxissilano
WCA	Ângulo de contato em água
WDS	Espectroscopia por dispersão em comprimento de onda
XPS	Espectroscopia fotoeletrônica de raios-x
$\gamma$ -APS	$\gamma$ -Aminopropiltrietoxissilano

## RESUMO

A liga de alumínio AA2024-T3 é largamente empregada na indústria aeronáutica devido à suas propriedades mecânicas, porém essa liga apresenta baixa resistência à corrosão. Cromatos são usualmente empregados como tratamento anticorrosivo e apresentam bom desempenho quando aplicados sobre alumínio e suas ligas. No entanto, o uso de espécies que contenham Cr(VI) vem sendo restringido devido à alta toxicidade e carcinogenicidade. Silanos representam uma alternativa à cromatização e apresentam vantagens como ser uma tecnologia ambientalmente correta, ter bom desempenho anticorrosivo e promover adesão da tinta posteriormente aplicada.

O presente trabalho investigou o desempenho de filmes de 3-glicidoxipropiltrimetoxisilano (GPTMS) combinado com 1,2-Bis(trietoxisilil)etano (BTSE) depositados sobre a liga de alumínio 2024-T3. O efeito do pré-tratamento da superfície metálica também foi estudado, sendo o desengraxe alcalino seguido de imersão em ácido nítrico o que apresentou melhor resultado. A adição dos ácidos fosfônicos 1,2-diaminoetanotetrametileno fosfônico (EDTPO) e ácido octadecilfosfônico (ODPA) ao banho silanizante foi avaliada. Verificou-se melhor desempenho anticorrosivo para o sistema composto por 50% etanol 46% água 1% GPTMS 3% BTSE com incorporação de EDTPO na concentração de  $3,75 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$ . O comportamento corrosivo da liga e dos filmes foi estudado utilizando Espectroscopia de Impedância Eletroquímica (EIE) após diferentes tempos de imersão em NaCl  $0,05 \text{ mol L}^{-1}$ . A caracterização dos diferentes sistemas investigados foi realizada através das técnicas de Microscopia de Força Atômica (AFM), Espectroscopia Fotoeletrônica de raios x (XPS), Ângulo de Contato em Água (WCA) e Espectroscopia de Infravermelho (IV). Os resultados obtidos indicam que o recobrimento da liga AA2024-T3 por filmes formados por GPTMS e BTSE, na proporção otimizada, modificados com o ácido fosfônico EDTPO permite retardar o desenvolvimento de processos corrosivos.

## ABSTRACT

AA2024-T3aluminum alloy is widely used in the aerospace industry due to their mechanical properties, but this alloy has poor corrosion resistance. Chromate are usually employed as anticorrosive treatment and perform well when applied on aluminum and its alloys. The use of species containing Cr (VI) has been restricted due to their high toxicity and carcinogenicity. Silanes represent an alternative to chromate and show advantages such as: being an environmentally friendly technology, presenting good anti-corrosive performance and promoting adhesion of the subsequently applied paint.

This study investigated the performance of 3-glycidoxypropyl trimethoxysilane films (GPTMS) combined with 1,2-Bis(triethoxysilyl)ethane (BTSE) deposited on the 2024-T3 aluminum alloy. The effect of pretreatment of the metal surface has also been studied, and the alkaline degreasing followed by immersion in nitric acid, showed the best results. The addition of phosphonic acids 1,2-diaminoethanetetraakis(methylene)phosphonic acid (EDTPO) and Octadecylphosphonic acid (ODPA) on the silane bath was evaluated. Best corrosion performance was verified for the system composed by 50% ethanol 46% water 1% GPTMS 3% BTSE by adding EDTPO ( $3,75 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$ ). The alloy and films corrosion behavior was studied using Electrochemical Impedance Spectroscopy (EIS) after different immersion times in NaCl  $0.05 \text{ mol L}^{-1}$ . The characterization of the investigated systems was carried out by Atomic Force Microscopy (AFM), X-ray Photoelectron Spectroscopy (XPS), Water Contact Angle (WCA) and Infrared Spectroscopy (IR). The results indicate that covering AA2024-T3 alloy with films formed by GPTMS and BTSE in the optimized ratio, modified with phosphonic acid EDTPO, allows slowing the development of corrosive processes.

## 1. INTRODUÇÃO

Processos de corrosão são reações de oxidação do metal, isto é, o metal age como um redutor, cedendo elétrons que são recebidos por uma substância, o oxidante, existente no meio corrosivo. Corrosão é, portanto um modo de destruição do metal que se inicia na superfície e progride pelo material.

O alumínio é o terceiro metal mais abundante na crosta terrestre e forma uma camada de óxido estável em pH entre 4,5 e 9,0 o que lhe confere resistência à corrosão, porém quando exposto a meios agressivos pode sofrer corrosão localizada ou corrosão por pites. A liga AA2024 é uma liga de alumínio da série 2XXX, onde o principal elemento de liga é o cobre. As ligas da série 2XXX apresentam elevada resistência mecânica, porém devido à presença de elementos de liga associados ao Cu essa liga possui baixa resistência à corrosão, uma vez que células galvânicas podem ser formadas na sua superfície devido à diferença de potencial existente entre os intermetálicos e a matriz de alumínio. Tratamentos superficiais se fazem necessários a fim de melhorar as propriedades anticorrosivas dessa liga.

Tratamentos à base de cromo são largamente utilizados na indústria. Cromatização é processo no qual um revestimento protetor é obtido a partir de soluções contendo cromatos e ácido crômico. Cromo hexavalente, associado aos resíduos desse processo, é conhecidamente tóxico e carcinogênico e seu uso vem sendo restringido. Revestimentos à base de silanos vêm como uma alternativa ambientalmente correta à cromatização. Em geral essa tecnologia inclui benefícios como: não agredir ao meio-ambiente, bom desempenho anticorrosivo e promover uma melhor adesão de tintas ao substrato metálico.

A utilização de misturas de silanos vem como uma alternativa para a obtenção de filmes que combinem a vantagem de dois diferentes precursores de sílica. E no caso da mistura entre monossilanos e bissilanos ainda está presente a vantagem da redução dos custos pela redução do teor de bissilanos nos filmes.

## **2. OBJETIVOS**

### **2.1. OBJETIVO GERAL**

O presente trabalho tem como objetivo o desenvolvimento e a caracterização de revestimentos anticorrosivos utilizando dois precursores de sílica: BTSE (1,2-Bis(trietoxisilil)etano) e GPTMS (3-glicidoxipropiltrimetoxisilano), misturados em diferentes proporções, obtidos a partir de soluções hidroalcoólicas com alto teor de água depositados sobre a liga de alumínio AA2024-T3.

### **2.2. OBJETIVOS ESPECÍFICOS**

Como objetivos específicos pretende-se:

- Estudar a influência do pré-tratamento da liga AA2024-T3 no comportamento corrosivo da liga revestida.
- Estudar a influência da proporção GPTMS/BTSE no desempenho anticorrosivo dos filmes.
- Avaliar a influência do aumento da proporção de etanol aos banhos silanizantes estudados.
- Avaliar o efeito da adição de dois diferentes ácidos fosfônicos (ácido octadecilfosfônico e ácido 1,2-diaminoetanotetrametileno fosfônico) aos revestimentos.

### 3. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

#### 3.1. A LIGA DE ALUMÍNIO 2024-T3

##### 3.1.1. Composição Química e Tratamento Térmico

O Alumínio é o terceiro elemento mais abundante da crosta terrestre e o metal recentemente utilizado em escala industrial. Esse metal pode ser laminado, extrudado, forjado ou ainda impactado e essa facilidade de usinagem torna-o bastante atrativo para a indústria. O alumínio apresenta vantagens como leveza, elevada condutividade, durabilidade e resistência à corrosão, podendo ser ainda reciclado infinitas vezes [1]. Ainda que apresente as diversas vantagens citadas o alumínio possui baixa resistência mecânica o que acaba por limitar sua aplicação em diversos setores da indústria. Ligas de alumínio com diferentes metais constituem uma alternativa bastante utilizada.

Ligas da série 2XXX são ligas de alumínio que tem como principal elemento de liga o cobre. Estas ligas apresentam elevada resistência mecânica e encontram sua maior aplicabilidade na indústria aeronáutica. Desde o princípio dessa indústria um dos principais objetivos, quando se considera a construção de uma aeronave, é obter o peso mínimo, consequentemente a relação resistência/peso é uma das principais razões que levam a escolha dos materiais utilizados. A baixa massa específica do alumínio favorece a seleção de ligas deste metal. Aeronaves atuais como o Boeing 767 e o Boeing 777 possuem 80 e 70% de alumínio em peso na sua estrutura, respectivamente [2]. A liga AA2024-T3 é uma liga desta série. A composição da liga é apresentada na Tabela 1[3].

Tabela 1: Composição em massa da liga AA2024-T3 [3].

Elemento	Al	Cu	Mg	Si	Fe	Mn	Cr	Zn	Ti	Outros
% (massa)	Restante	3,8-4,9	1,2-1,8	0,5	0,5	0,3 -0,9	0,1	0,15	0,15	0,15

As ligas de alumínio podem ser divididas em dois grupos diferentes, as tratáveis termicamente e as não-tratáveis termicamente. A liga AA2024-T3 faz parte do primeiro grupo. O tratamento térmico em geral apresenta como objetivos principais melhorar a

conformabilidade mecânica da liga, melhorar a resistência mecânica e criar propriedades mecânicas apropriadas, estabilizar as propriedades mecânicas e físicas e ainda aliviar as tensões introduzidas por operações de soldagem, fundição ou deformação plástica a frio[4]. Segundo a NBR-6835/81 as ligas tratadas termicamente devem possuir a designação T seguida de números que indiquem sequências específicas de tratamentos básicos [5]. O símbolo T3 presente na nomenclatura da liga AA2024-T3 indica que a liga foi solubilizada por aquecimento, resfriada a frio e envelhecida naturalmente [6].

### **3.1.2. Comportamento Corrosivo**

A corrosão da liga AA2024 está relacionada à sua microestrutura, bem como ao meio ao qual ela está exposta. Buchheit e col [5] estudaram a microestrutura da liga AA2024-T3. Os autores observaram as partículas  $Al_2CuMg$  (Fase S),  $Al_6(Cu,Fe,Mg)$ ,  $Al_7Cu_2Fe$  e  $(Al,Cu)_6Mn$ , constatando que essas partículas correspondiam à 61,3%, 12,3%, 5,2%, e 4,3% do total de partículas intermetálicas, respectivamente. Os autores ainda observaram um percentual de 16,9 de partículas cuja composição não pode ser determinada com exatidão. Boag e colaboradores [6] em um estudo mais recente caracterizaram a liga AA2024-T3 através da técnica de Microsonda eletrônica combinada com análise de espectroscopia por dispersão em energia (EDS) e espectroscopia por dispersão em comprimento de onda (WDS). Os autores observaram a existência de nove diferentes composições, sendo uma a matriz da liga e as demais correspondentes às fases que formam as partículas intermetálicas. A Tabela 2 apresenta a composição das fases observadas pelos autores e a Figura 1 mostra como essas fases estão distribuídas na matriz da liga.

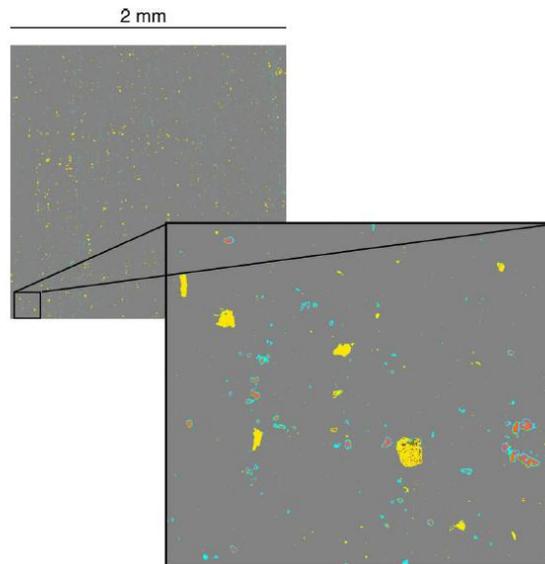


Figura 1: Imagem da área total estudada (2mmx2mm – 82000 fases). Aumento de uma das regiões mostrando maiores detalhes da distribuição das diferentes fases na matriz da liga [6].

Foi observado que o tamanho das partículas varia grandemente, sendo menor que 5  $\mu\text{m}$  para a maioria delas, exceto para  $\text{Al}_{20}(\text{Cu,Fe,Mn})_5\text{Si}(\text{Al}_8\text{Fe}_2\text{Si})$ ,  $\text{Al}_2\text{CuMg}$  (Fase-S) e  $\text{Al}_2\text{Cu}$ (Fase- $\theta$ ) que apresentaram um número significativo de partículas maiores. Em sua maioria, são partículas multifase, ou seja, são compostas por mais de uma fase dentre as observadas. Foi verificada também a presença de uma fase de diferente composição ao redor das fases S e  $\theta$ . Essa fase foi denominada periferia [6].

Tabela 2: Composição em percentagem atômica das diferentes fases observadas por Boag [6].

Designação de Fase	Cor	Al(%)	Cu(%)	Mg(%)	Mn(%)	Fe(%)	Si(%)
Matriz de Al	Cinza	96	2	1	0	0	0
$Al_{20}(Cu,Fe,Mn)_5Si(Al_8Fe_2Si)$	Amarelo	77	2	0	5	10	4
Periferia	Azul	81	12	4	0	0	0
$Al_{10}(Cu,Mg)$	Verde	90	7	2	0	0	0
$(Al,Cu)_{93}(Fe,Mn)_5(Mg,Si)_2$	Verde Claro	90	3	1	2	3	1
$Al_2CuMg$ (Fase-S)	Rosa	61	20	15	0	0	0
$Al_2Cu$ (Fase- $\theta$ )	Laranja	70	27	0	0	0	0
$Al_{17}Cu_2Fe$	Verde- Oliva	70	18	0	1	6	0
$Al_{13}(Cu,Fe,Mn)$	Marrom	73	11	0	4	10	1

Em um trabalho mais recente Boag e colaboradores [7] estudaram através da técnica de MEV-EDS o comportamento das partículas intermetálicas presentes na liga AA2024-T3 frente à corrosão. Observaram que no tempo inicial de imersão em solução de NaCl (2,5 minutos) ocorre corrosão localizada preferencialmente nas partículas denominadas fase S, os autores relacionam essa ocorrência ao potencial anódico que essas partículas apresentam com relação à matriz. Quando o tempo de imersão aumentou para 5 minutos, foi verificado o desaparecimento do óxido formado sobre a partícula intermetálica. Ainda, em 15 minutos, foi possível observar corrosão ao redor da partícula intermetálica com formação de valas (*trenching*). Isso ocorre devido à dissolução do Mg e Al presentes na fase S, enriquecendo a região em Cu, e transformando essa região em uma região catódica com relação à matriz.

O estudo das partículas que apresentam comportamento catódico com relação à matriz,  $(Al,Cu)_x(Fe,Mn)_ySi$  e  $AlCuFeMn$ , mostrou que em tempos de imersão iniciais não ocorria a formação de valas ao redor das partículas intermetálicas. Após 15 minutos de imersão há o

início da corrosão ao redor das partículas AlCuFeMn e em 120 minutos de imersão ambos os grupos de partículas catódicas apresentam “*trenching*” [7].

Segundo Buchheit e colaboradores em soluções contendo cloreto, é verificada a ocorrência de dissolução preferencial do alumínio e magnésio presentes nas partículas intermetálicas, enriquecendo assim a superfície em cobre. Regiões ricas em cobre atuam como sítios catódicos uma vez que esse metal apresenta um potencial nobre com relação à matriz, e a diferença de potencial que se estabelece resulta na formação de pequenas células galvânicas que induzem a corrosão da matriz ao seu redor [5].

Ainda, a liga AA2024 apresenta a ocorrência de pites secundários. Pites secundários são aqueles que não estão relacionados à região de partículas intermetálicas da liga. O enriquecimento da superfície em Cu faz com que “*clusters*” deste metal sejam formados. Esses “*clusters*” podem se mover pela superfície por ação mecânica através do movimento da solução ou podem se mover juntamente com o produto de corrosão. Um esquema deste processo é apresentado na Figura 2. Quando ocorre uma ruptura nesta estrutura e o Cu perde contato com a liga sofre oxidação devido ao oxigênio dissolvido na solução. Em contato com a matriz de alumínio a espécie  $\text{Cu}^{2+}$  reduz-se à  $\text{Cu}^0$  causando a dissolução do alumínio, formando uma célula galvânica e, portanto resultando no surgimento desses pites secundários [8].

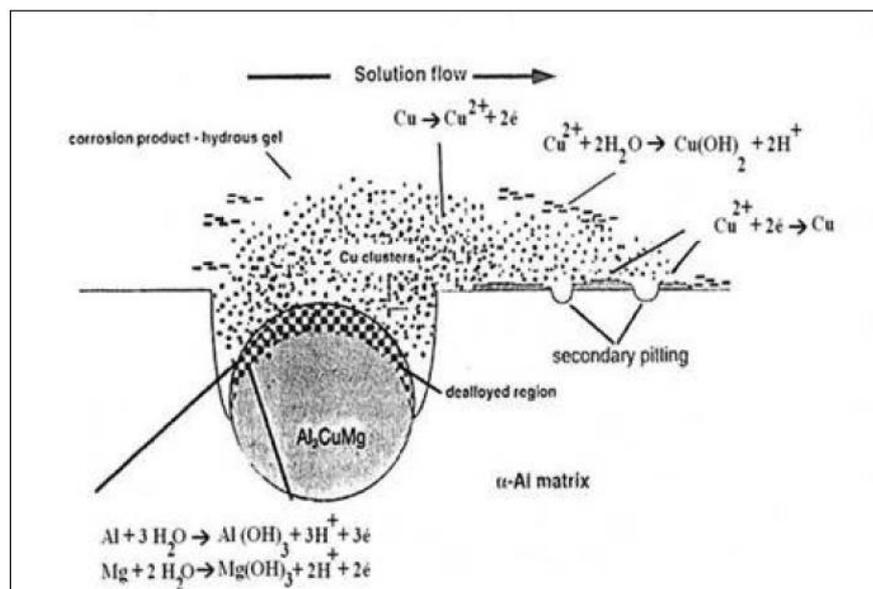


Figura 2: Esquema de redistribuição de Cu por dissolução dos intermetálicos nas ligas de alumínio AA2024-T3 [8].

Haja vista os problemas de corrosão apresentados, tratamentos anticorrosivos se fazem necessários.

### 3.2. FILMES À BASE DE PRECURSORES DE SÍLICA

Silanos são híbridos orgânico-inorgânicos que apresentam fórmula geral  $R'(CH_2)_nSi(OR)_3$ , quando monossilanos, e  $(OR)_3Si(CH_2)_nR'(CH_2)_nSi(OR)_3$  quando bissilanos. Monossilanos são estruturas que contém apenas um átomo de silício e até quatro grupos  $-OR$  hidrolisáveis presentes na estrutura. Bissilanos por sua vez apresentam dois átomos de silício na sua estrutura, logo, podem possuir até seis grupos hidrolisáveis. A Figura 3 apresenta as estruturas de um mono e um bissilano [9].

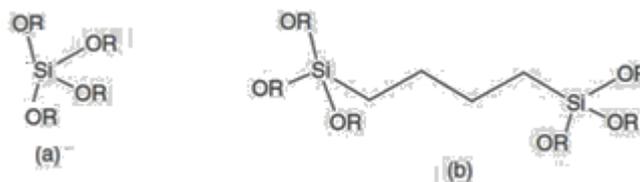


Figura 3: Estrutura de uma molécula de (a) monossilano e (b) bissilano [9].

Ainda silanos podem ser funcionalizados ou não funcionalizados. Silanos funcionalizados são aqueles que ao invés de apresentar quatro grupos OR na sua estrutura apresentam um, ou mais, grupos R não hidrolisáveis ligados ao átomo de silício. No caso de bissilanos a funcionalização está relacionada à presença de heteroátomos na cadeia que liga os dois átomos de silício[10]. BTSE é um exemplo de bissilano não-funcionalizado, enquanto que BTESPT (*Bis*-[3-(trietoxi-silil)-propil]tetrasulfeto) é um bissilano funcionalizado (contendo átomos de enxofre em sua estrutura). Como exemplos de monossilanos têm-se TEOS (não-funcionalizado) e GPTMS (funcionalizado).

Silanos são moléculas auto-organizáveis (*SAM – Self Assembled Molecules*), ou seja, possuem a capacidade de se organizarem sobre superfícies formando filmes. Tratamentos com silanos têm sido estudados como uma alternativa àqueles contendo Cr (VI). Em geral essa tecnologia inclui benefícios como: não agredir ao meio-ambiente, apresentar um bom desempenho anticorrosivo e, no caso de silanos funcionalizados, promover uma melhor adesão de tintas ao substrato metálico[9]. A Figura 4 apresenta esquemas de pintura industrial. À esquerda é apresentado o sistema tradicional de pintura contendo uma camada de cromato como pré-tratamento que antecede a tinta e por fim uma camada de revestimento

externo (top coat) que tem finalidade estética. Um novo sistema é proposto onde a camada de cromato é substituída pelo filme de silano seguido por uma tinta livre de cromo [11].

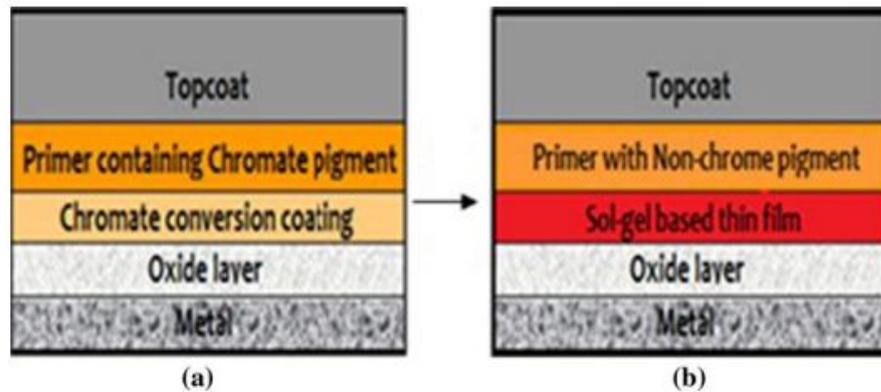
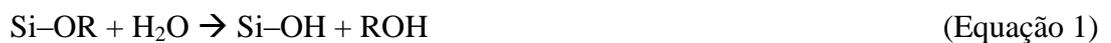


Figura 4: Esquema que apresenta o sistema atual de pintura(a) e o novo sistema proposto onde a camada de cromatos é substituída por um filme de silanos (b) [11].

A formação do revestimento protetor à base de silano envolve três etapas: a hidrólise, etapa na qual os grupos silanóis (SiOH) são formados (Equação 1). A etapa de formação das ligações metalo-siloxano como apresentado na Equação 2 e a condensação entre os grupos silanóis ligados ao metal para a formação das ligações siloxano (Equação 3). Segundo Bierwagen e col [12] as reações de hidrólise e condensação ocorrem simultaneamente assim que a reação de hidrólise se inicia.



A Figura 5 apresenta um esquema da formação de um revestimento de silano sobre a superfície metálica. Primeiramente, com os grupos silanóis já formados, ocorre a interação destes com o hidróxido presente na superfície metálica através de ligações de hidrogênio. Pela eliminação de água ligações covalentes Me—O—Si e Si—O—Si são formadas [13].

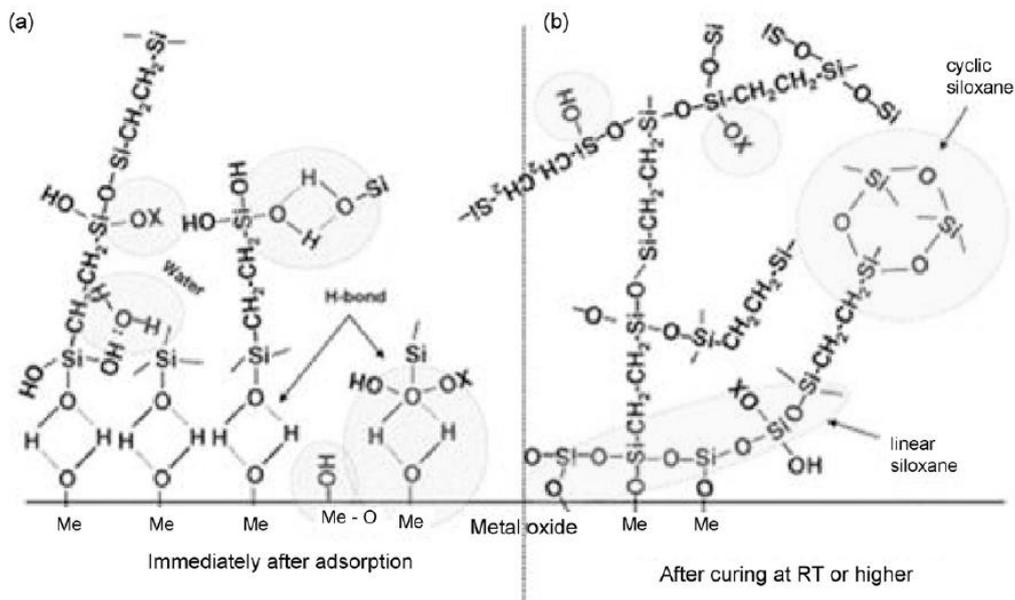


Figura 5: Formação de um filme de silano sobre superfície metálica [13].

Mono e Bissilanos apresentam desempenhos diferentes frente à corrosão. As reações de hidrólise e condensação se dão de tal forma que revestimentos obtidos a partir de bissilanos apresentam maior organização e logo, melhores propriedades barreira. A Figura 6 exemplifica a diferença na organização de uma rede de sílica formada a partir de mono e bissilano [9].

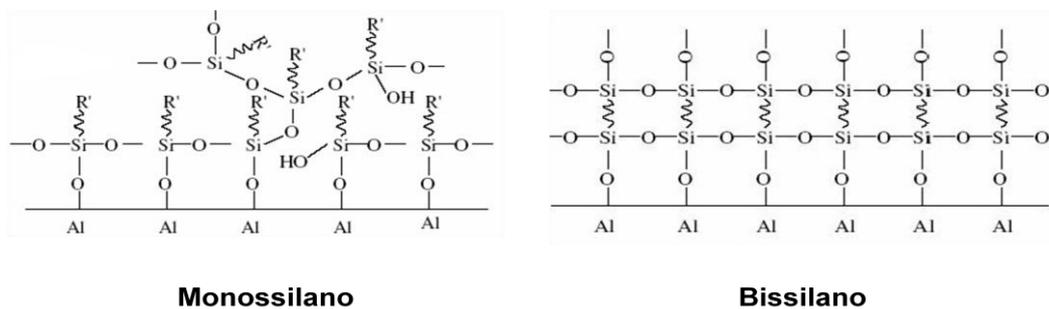


Figura 6: Revestimentos obtidos a partir de um monossilano e um bissilano [9].

### **3.2.1. Parâmetros Importantes na Deposição de Silanos**

Diversos fatores influenciam no desempenho de um revestimento à base de silanos, tais como o pré-tratamento da superfície metálica [13-22], a razão água:álcool utilizada na solução [13, 23-27], a quantidade e natureza do precursor de sílica empregado [13,28,29], o tempo de hidrólise da solução silanizante [28,30] , bem como do tempo de deposição [13], o tempo e temperatura de cura [31-33].

#### **3.2.1.1. Influência do Pré-tratamento da Superfície Metálica**

As propriedades protetoras de qualquer revestimento dependem de uma série de fatores, destacando-se as características químicas do material que forma o revestimento protetor e sua aderência ao metal base, sendo essa última grandemente influenciada pela natureza química e física da superfície metálica. A escolha do pré-tratamento superficial utilizado é dependente do metal com o qual se está trabalhando, mas de maneira geral o polimento da superfície propicia uma maior homogeneidade da região que será revestida e o aumento na rugosidade dessa superfície influencia na adesão mecânica do revestimento de silano ao metal. Pré-tratamentos à base de ácidos são capazes de destruir a camada de óxido presente no metal permitindo que haja a formação de uma nova camada mais uniforme sobre a qual o filme de silano irá se ligar. Pré-tratamentos alcalinos em geral são capazes de aumentar o número de hidroxilas presentes na superfície metálica, com as quais os grupos silanóis irão reagir e se ligar á superfície metálica. Ainda o desengraxe é capaz de eliminar sujidades presentes na superfície metálica (óleos, graxas, resíduos de lixa) o que influencia tanto nas propriedades do revestimento quanto na melhora da superfície para receber tratamentos de limpeza posteriores[14].

Franquet e colaboradores[15] avaliaram a influência do pré-tratamento da superfície de amostras de alumínio 1050 revestidas com BTSE. Os Autores observaram que amostras eletropolidas que sofreram desengraxe alcalino antes do uso apresentaram um melhor recobrimento da superfície pelo filme de silano quando comparadas à amostras que foram eletropolidas e armazenadas ao ar e dessecador, sendo esse desempenho superior atribuído à maior concentração de grupos hidroxila presentes na superfície metálica.

Viomar e col.[16] em seu trabalho citaram as vantagens da utilização de um pré-tratamento com desengraxante alcalino sobre a liga de alumínio AA2024-T3. Os autores

observaram que a utilização desse tipo de pré-tratamento dissolve os precipitados presentes na superfície da liga, resultando na redução das heterogeneidades da superfície, permitindo que o tratamento posteriormente aplicado se ligue com maior facilidade à superfície. Revestimentos à base de bissilanos também foram depositados sobre a liga AA2024-T3 após desengraxe alcalino. Zhu e colaboradores por sua vez investigaram o desempenho de revestimentos obtidos a partir de BTESPT sobre a liga AA2024-T3 após 3-5min de desengraxe alcalino a 65°C. Os autores observaram através da técnica de EIE a existência de uma constante de tempo na alta frequência atribuída ao revestimento de silano, indício de um bom recobrimento da superfície metálica [13]. A deposição de (BTESPT) sobre a liga AA2024-T3 após desengraxe alcalino também foi estudada por Cabral e colaboradores [17]. Foi observada eficiente proteção anticorrosiva tanto dos filmes apenas à base do bissilano como do revestimento dopado com íons Cério, sendo que aquele dopado apresentou um bom desempenho anticorrosivo mesmo após oito dias de imersão em solução de NaCl.

Em contrapartida Dalmoro e colaboradores [18] avaliaram a influência do pré-tratamento da superfície metálica sobre o desempenho de filmes a base de TEOS/ATMP (ácido aminotrimetilenofosfônico) e verificaram melhor desempenho para as amostras da liga AA2024-T3 pré-tratadas com ácido acético em comparação àquelas que sofreram pré-tratamento alcalino. Os autores atribuíram esse resultado à dissolução preferencial do cobre presente na liga, o que diminui a corrosão galvânica e aumenta a sua área superficial, favorecendo um maior número de ligações metalosiloxano e fósforo-metal [18]. Quinet e colaboradores [19] também empregaram pré-tratamento ácido para a obtenção de revestimentos a base de Ormosils sobre a liga 2017 obtendo bons resultados frente à corrosão.

Montemor e colabores [20] utilizaram uma combinação entre dois pré-tratamentos, sendo a imersão em desengraxante alcalino seguido da imersão em solução de ácido nítrico. Os autores observaram um bom desempenho para este pré-tratamento e atribuíram essa melhora no desempenho anticorrosivo à dissolução preferencial do magnésio presente na superfície da liga. A combinação de dois pré-tratamentos também foi estudado por Palomino e colaboradores [21]. Os autores utilizaram como pré-tratamento superficial para a liga AA2024 a imersão em solução 0.5 mol L<sup>-1</sup> de NaOH durante 2 minutos seguida pela imersão em solução 0.5 mol L<sup>-1</sup> de ácido acético durante 5 minutos. Este procedimento foi utilizado seguindo o trabalho anterior de Palomino [22] a fim de minimizar a interferência dos intermetálicos ricos em cobre presentes.

### **3.2.1.2. Influência do Teor de Água na Solução Silanizante**

Diversas composições de soluções silanizantes têm sido empregadas, sendo em sua maioria soluções hidroalcoólicas. Estudos iniciais empregavam soluções com teores alcoólicos superiores a 90%, utilizando inclusive metanol na sua composição [23]. Como exemplo é possível citar o estudo de Kim e colaboradores [24] que empregava soluções ricas em metanol (93%) para obtenção de revestimentos de GPTMS e BTSE sobre a liga AA2024-T3. Estudos mais recentes visam à diminuição do teor de álcool presente nos banhos silanizantes e também a substituição por etanol, devido à sua menor agressividade ao meio-ambiente e aos indivíduos. A redução da quantidade de álcool nas soluções silanizantes é de grande importância, uma vez que torna essa tecnologia mais atrativa para a aplicação na indústria [13].

A proporção entre a concentração de água e a concentração do silano hidrolisável determina as condições de cura assim como o mecanismo de crescimento da rede. Segundo Donley e colaboradores [25] a estrutura do revestimento formado depende grandemente da quantidade de água empregada. Soluções silanizantes com grandes quantidades de água têm as reações de hidrólise facilitadas, fazendo com que quando a condensação ocorra haja mais grupos silanóis disponíveis para reagir entre si, e assim estruturas particuladas tridimensionais são formadas. Em teores intermediários de água, estruturas cíclicas são formadas, dando origem a filmes porosos. Por fim, baixas concentrações de água propiciam a formação de estruturas lineares que resultam em um filme mais denso com maiores propriedades barreiras. A Figura 7 exemplifica essas estruturas.

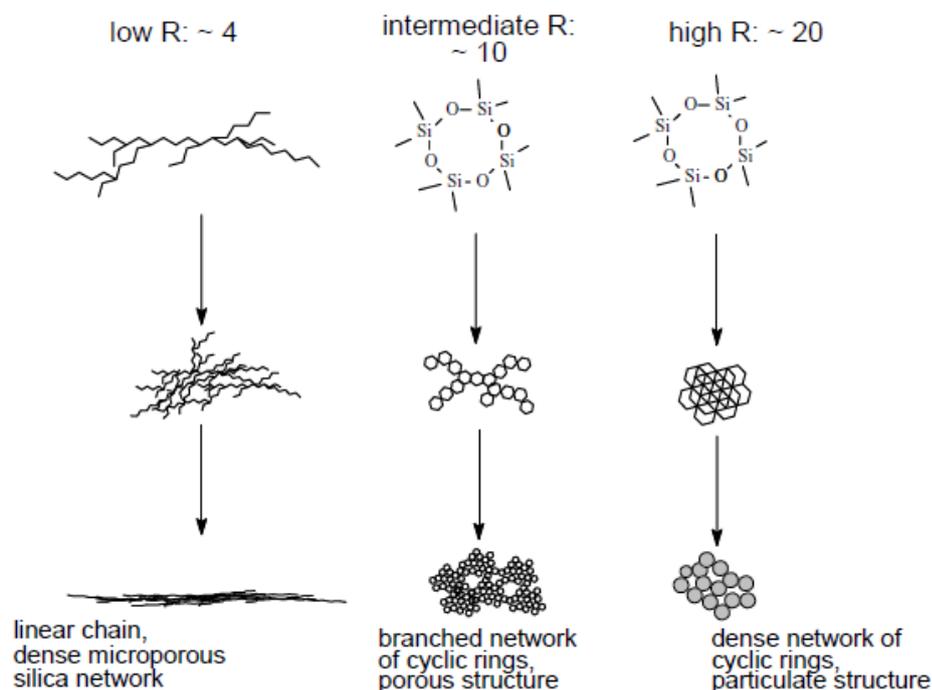


Figura 7: Estruturas de sílica formadas de acordo com o teor de água empregado [25].

Estudos recentes utilizando soluções com 50% etanol em sistema TEOS/VTMS (viniltrimetoxissilano) mostraram que revestimentos obtidos a partir dessa razão elevada de água podem apresentar bons resultados frente à corrosão. Os autores ainda observaram que a adição de argilas ao revestimento obtido a partir de 50% etanol 46% água 3% VTMS 1%TEOS propicia uma melhora significativa no seu desempenho anticorrosivo [26]. Aço galvanizado tratado com filmes preparados a partir de soluções 3% BTESPT em 50/50 etanol/água também foi estudado [27]. Através da técnica de Espectroscopia de impedância eletroquímica os autores observaram que o revestimento à base de silano apresentava resistência à corrosão superior à obtida quando comparado a peça submetida à fosfatização mesmo após longo tempo de imersão em 3,5% NaCl (530h). Teste acelerado de câmara salina confirmou os resultados obtidos por EIE.

Zhu e colaboradores estudaram revestimentos de uma mistura de dois silanos: bis-aminossilano (BTSPA)/viniltriacetoxissilano (VTAS) obtidos a partir de soluções contendo apenas água como solvente [13]. Os autores citam que as principais vantagens apresentadas pelo trabalho foram: a utilização apenas de água deionizada como solvente, o que propicia uma maior aplicabilidade dessa tecnologia (silanos) na indústria. Silanos em contato com grandes quantidades de água hidrolisam rapidamente, necessitando um menor tempo de repouso entre a preparação e a aplicação nas peças metálicas e ainda, a utilização de silanos

funcionalizados (capazes de serem dissolvidos em água) também apresentam maior compatibilidade com tintas posteriormente aplicadas. Os substratos utilizados foram ligas de alumínio e aço galvanizado. Testes de câmara salina e de adesão de amostras tratadas com BTSPA/VTAS e cromatizadas, submetidas à pintura posterior, revelaram desempenho comparável.

### **3.2.1.3. Influência da Quantidade e Natureza do Silano Empregado**

A quantidade de precursor de sílica empregado na solução silanizante é diretamente proporcional à espessura do revestimento formado, sendo portanto, quanto mais concentrada a solução mais espesso o filme. Van Ooij verificou essa dependência para revestimentos a base de BTSPA:VTAS [13]. Foi observada uma relação linear entre a concentração da mistura de silanos e a espessura empregada. Os autores ainda citam no trabalho que em comparação com camadas de cromato ( $3\mu\text{m}$ ) os filmes de silano formados a partir da concentração usualmente empregada são muito finos (2-5% - 50-250nm) e ainda assim apresentam desempenho comparado àqueles contendo cromo.

Scott e colaboradores estudaram revestimentos a base de MPTS (mercaptopropiltrimetoxisilano) depositados sobre a liga de magnésio AZ91 [28]. Os autores relacionaram a espessura dos revestimentos com a quantidade de precursor empregado, bem como com o tempo de hidrólise da solução (Figura 8). Observaram espessuras na ordem de nanômetros, em acordo com o que foi observado por Van Ooij no estudo citado anteriormente, sendo que revestimentos obtidos a partir de 1% de silano apresentaram espessura máxima de cerca de 150nm. Revestimentos obtidos a partir de 2% cerca de 250nm e por fim o revestimento obtido a partir de 4% de silano, a maior concentração estudada, apresentou espessura de cerca de 400nm.

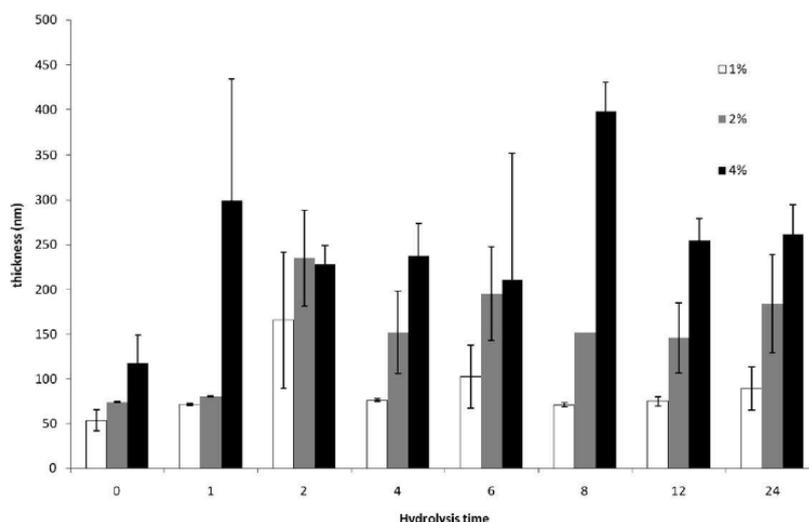


Figura 8: Espessura do revestimento de MPTS em função da concentração de silano empregada e do tempo de hidrólise da solução [28].

A natureza do precursor de sílica empregado também influencia nas propriedades do revestimento obtido. Frignani e colaboradores estudaram revestimentos obtidos a partir de n-propiltrimetoxissilano (C3), n-octiltrimetoxissilano (C8), n-octadeciltrimetoxissilano (C18) e BTSE (Figura 9) [29]. Observaram através da técnica de perda de massa que quanto maior a cadeia carbônica ligada ao silício maior é a eficiência de proteção do revestimento. Esse fator pode ser relacionado à hidrofobicidade do revestimento obtido, uma vez que quanto maior a cadeia carbônica, maior a porção apolar presente no revestimento e assim menor afinidade com a água. Bons resultados foram observados para o revestimento obtido a partir de BTSE.

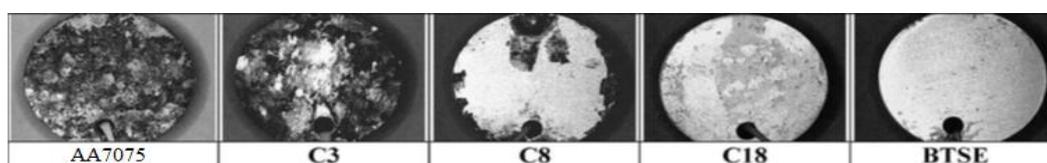


Figura 9: Eletrodos de AA7075 após 14 dias em ambiente artificial de chuva ácida[29].

### 3.2.1.4. Influência do Tempo de Hidrólise da Solução Silanizante

A etapa de hidrólise é uma etapa determinante na obtenção de um bom revestimento. E nessa etapa que são formados os grupos silanóis que posteriormente se ligarão ao metal e

entre si para formar a rede de silano. Uma rede de silano bem formada resulta em um revestimento com maiores propriedades barreira. Dalmoro e colaboradores estudaram a influência do tempo de hidrólise de uma solução silanizante contendo 90% etanol 4%TEOS 6% solução aquosa de EDTPO através da técnica de FT-IR [30]. Os autores observaram que em 72h a razão  $\delta(\text{Si})\text{OH}/\delta\text{rocking SiOCH}_2\text{CH}_3$  era bastante superior quando comparada a menores tempos de hidrólise e que quando o tempo de hidrólise variava de 6h para 72h não havia um aumento expressivo na razão entre as bandas vas  $(\text{SiO})\text{Si}/\delta(\text{Si})\text{OH}$  indicando que não havia grande condensação entre os grupos silanóis em solução, o que indisponibilizaria os grupos SiOH formados (Tabela 3).

Tabela 3: Razão entre as alturas das bandas de infravermelho obtida após 6, 24, 48 e 72h de hidrólise da solução TEOS. [30]

Tempo (h)	$\delta(\text{Si})\text{OH}/\delta\text{rocking SiOCH}_2\text{CH}_3$	vas $(\text{SiO})\text{Si}/\delta(\text{Si})\text{OH}$
6	3,6	1,4
24	3,9	1,5
48	3,9	1,6
72	5,0	1,8

Dentre outras técnicas, Scott e colaboradores também avaliaram a influência do tempo de hidrólise da solução silanizante contendo 95% metanol 3% água e 2% MPTS através da técnica de infravermelho [28]. Observaram que quando o tempo de hidrólise aumentava havia uma redução na banda relacionada a Si-OCH<sub>3</sub> e um aumento na intensidade daquela que foi atribuída ao grupo silanol Si-OH. Autores ainda confirmaram os resultados ao realizar análise de MEV/EDS do metal revestido. Observaram que a percentagem atômica média de silício identificado pela técnica era dependente do tempo de hidrólise e da razão de silano utilizada, sendo maior quanto maior o tempo de hidrólise (de 1h para 24h) e maior a razão de silano na solução silanizante (1% - 2%).

### 3.2.1.5. Influência do Tempo e Temperatura de Cura dos Filmes

A temperatura e tempo de cura dos revestimentos estudados são de grande importância para o desempenho do filme protetor obtido uma vez que nessa etapa ocorre a formação das ligações metalo-siloxano. Ainda nessa etapa grupos silanóis que não sofreram condensação em solução se ligam entre si melhorando as propriedades barreira do revestimento.

Wang e colaboradores [31] estudaram a influência do tempo e temperatura de cura de revestimentos de GPTMS depositados sobre aço carbono. Os autores observaram que quando a temperatura de cura aumenta de 100°C para 150°C um melhor desempenho é observado para os filmes, ainda quando se aumenta a temperatura para 200°C e 250°C ocorre uma degradação desses revestimentos. Os autores associam essa perda de propriedades ao rompimento das ligações siloxano que ocorrem em altas temperaturas. A Figura 10 mostra a degradação do revestimento em altas temperaturas. Quanto ao tempo de cura, os autores observaram através da técnica de infravermelho que em 30 minutos de cura a banda referente à água era bastante intensa. Quando o tempo passava para 120 minutos a intensidade dessa banda era reduzida, demonstrando que água foi retirada do filme.

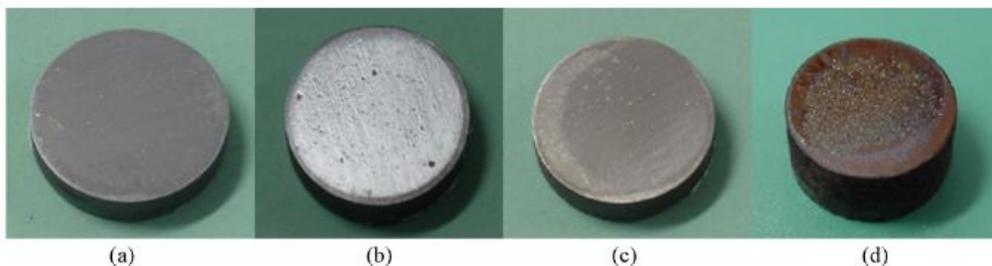


Figura 10: Superfície do aço recoberta com filmes de GPTMS que sofreram cura em diferentes temperaturas: (a) 100°C, (b) 150°C, (c) 200°C e (d) 250 °C [31].

Chico e colaboradores [32] estudaram a influência do tempo de cura de revestimentos a base de BTSE e  $\gamma$ -aminopropilsilano ( $\gamma$ -APS) depositados sobre aço EM 10025. Os autores observaram através da técnica de EIE que quando realizada a cura do revestimento à base de BTSE à 75°C, variando o tempo de 15 minutos até 24h, a partir de 3h uma constante de tempo na alta frequência atribuída ao filme de silano já era observada e essa constante ficava mais evidente conforme o tempo de cura aumentava o que está relacionado ao aumento do grau de reticulação da camada de silano conforme aumento do tempo de cura. Quanto aos

revestimentos obtidos a partir de  $\gamma$ -APS, melhores propriedades são observadas a partir de 5h de cura à 75°C.

O efeito da temperatura de cura sobre revestimentos de BTSE sobre alumínio 1050 também foi estudado [33]. A técnica de EIE mostrou o surgimento de uma constante de tempo na alta frequência para o revestimento curado à 150°C, indicando melhora no revestimento se comparado àquele obtido à 50°C e ao revestimento que não passou pelo processo de cura, que apresentaram comportamentos semelhantes ao metal nu. Filmes obtidos a partir de temperaturas superiores (200, 250, 300 e 500°C) apresentam uma elevação no ângulo de fase da alta frequência relacionado à formação de um filme com menor porosidade e melhores propriedades barreira. Os autores ainda demonstraram que a espessura dos revestimentos é dependente da temperatura de cura empregada, sendo 230nm para o revestimento não curado, 220 nm para aquele obtido à 150°C, atingindo cerca de 205nm quando a temperatura empregada foi de 300°C (Figura 11).

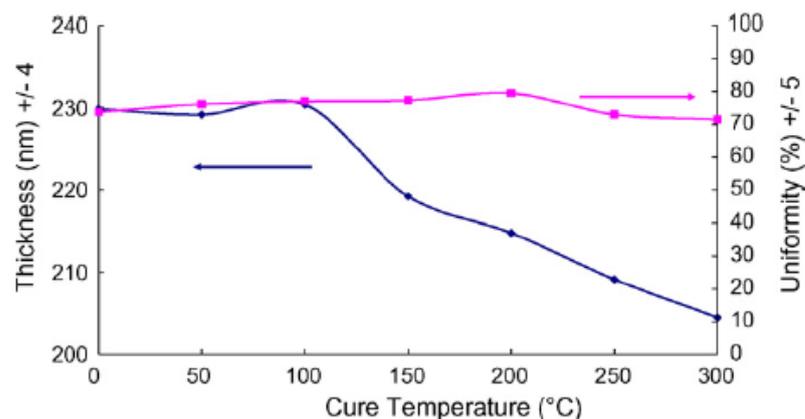


Figura 11: Evolução da espessura e uniformidade de filmes de silano BTSE sobre a superfície da liga de alumínio 1050 em função da temperatura de cura [33].

É importante salientar que o tempo de deposição não influencia grandemente no desempenho do revestimento obtido, uma vez que a interação entre os grupos silanóis e a superfície metálica se dá por ligação de hidrogênio e acontece de maneira quase instantânea [13].

### 3.2.2. Revestimentos à Base de GPTMS

3-glicidoxipropiltrimetoxissilano (GPTMS) é um monossilano funcionalizado. A funcionalização desse silano tem como grande vantagem melhorar a adesão de tintas que são posteriormente aplicadas sobre o substrato metálico. A estrutura do GPTMS é apresentada na Figura 12.

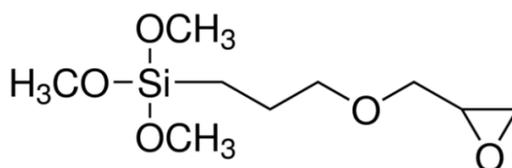


Figura 12: Estrutura do 3-glicidoxipropiltrimetoxissilano (GPTMS).

Zandi-zand, Ershad-langroudi e Rahimi [34] estudaram revestimentos à base de GPTMS com adição de Bisfenol A (BPA) depositados sobre a liga de alumínio 1050. Os autores observaram pela técnica de infravermelho o desaparecimento da banda atribuída ao anel epóxi quando era adicionado BPA à solução silanizante. Como o bisfenol-A funciona através da ligação ao anel epóxi, e rompimento do mesmo, essa banda foi usada para monitorar o cross-linking das espécies. Os resultados de polarização potenciodinâmica mostraram uma redução tanto nas correntes anódicas quanto catódicas para o metal revestido com GPTMS-BPA comparativamente à liga nua. A presença do revestimento sobre a superfície metálica foi confirmada através da técnica de MEV e testes de corrosão acelerada confirmaram o bom desempenho do revestimento.

Misturas de GPTMS e VTMS (viniltrimetoxissilano) foram estudadas por Dalmoro e colaboradores. Os filmes foram obtidos a partir de soluções contendo 50% etanol, 46% água e diferentes proporções entre os silanos que variaram de 1%GPTMS 3%VTMS (1G3V) a 3%GPTMS 1% VTMS (3G1V). Os autores verificaram a melhor proporção entre os silanos através da técnica de EIE. Revestimentos obtidos a partir das razões 2G2V e 1G3V apresentaram duas constantes de tempo, uma na alta frequência e outra na média frequência, que são atribuídas à rede de sílica e a interface óxido metálico/revestimento respectivamente. O revestimento obtido a partir de 3G1V apresentou apenas uma constante alargada na média frequência. Quanto aos valores de impedância total o revestimento a base de 2G2V foi o que apresentou o melhor desempenho durante os tempos de imersão avaliados [35].

Mistura de três diferentes silanos contendo GPTMS também foi estudado. MTES (metiltrietoxissilano)/TEOS/GPTMS foram utilizados na proporção 1/1/1 em solução aquosa. Os autores verificaram neste estudo a influencia do tempo e da temperatura de cura sobre essas misturas. Os revestimentos foram obtidos sobre aço inoxidável. Revestimentos obtidos a partir da mistura curada a 100°C por 30 minutos conferiam proteção baixa a liga. Aumentando-se a temperatura de cura para 150°C e 200°C o desempenho anticorrosivo era melhorado, sendo a melhor condição obtida para aquele revestimento curado à 200°C por 60 minutos. Os autores atribuíram esse resultado à formação de uma rede de sílica mais densa com o aumento da temperatura e do tempo de cura [36].

### 3.2.3. Revestimentos à Base de BTSE

BTSE é um bissilano não funcionalizado (Figura 13). A grande vantagem de se empregar um bissilano é o bom desempenho apresentado por esses revestimentos devido á formação da rede de sílica com maior reticulação e maiores propriedades barreira.

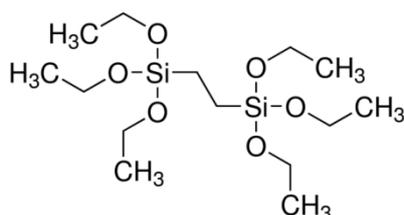


Figura 13: Estrutura do 1,2-Bis(trietoxissilil)etano (BTSE).

Montemor e colaboradores [37] estudaram a influência da adição de partículas de sílica à revestimentos de BTSE (90,5% metanol, 5,5% água) depositados sobre aço galvanizado. Os autores observaram a partir da técnica de EIE que o revestimento de silano apresenta valores de impedância total uma ordem de magnitude maior que o substrato não tratado. Também verificaram que a adição de partículas de sílica aumentou em duas ordens de grandeza o valor de impedância total, evidenciando a proteção oferecida pelo tratamento. Os autores ainda observaram através da técnica de AFM que o emprego de partículas de sílica propicia a formação de um revestimento de maior espessura.

Palomino e colaboradores [22] investigaram a influência da adição de partículas de sílica e de nitrato de cério à revestimentos obtidos a partir de BTSE em solução 50%etanol/50%água sobre a liga AA2024-T3. Análises de ângulo de contato em água (WCA) mostraram uma elevação do ângulo em 10° quando o revestimento de BTSE foi aplicado sobre a liga (de 58° para a liga nua para 68° para o metal revestido), ainda a adição de sílica e cério eleva mais este valor, ou seja, a adição dessas espécies confere ainda mais hidrofobicidade á superfície. No primeiro caso o aumento do ângulo de contato está relacionado à presença da porção orgânica no silano. No caso das partículas de sílica e do cério a melhora está relacionada ao grau de polimerização do silano que aumenta na presença dessas espécies. Quanto aos resultados obtidos por EIE, estes estão de acordo com o que foi verificado por WCA, sendo o revestimento obtido a partir de BTSE+sílica+Ce o que apresentou melhor resultado frente à corrosão, consequência da obtenção de um filme mais espesso e denso que dificulta a penetração do eletrólito.

Estudo de revestimentos obtidos a partir de BTSE em soluções aquosas também foi realizado [38]. Os autores verificaram a influencia da adição de CeO<sub>2</sub> neste revestimento. A espessura dos revestimentos mostrou-se dependente da quantidade de silano utilizada, sendo 67nm para 5%BTSE + 250ppm CeO<sub>2</sub>, 94nm para 10%BTSE + 250ppm CeO<sub>2</sub>. Uma concentração intermediária 8%BTSE + 250ppm CeO<sub>2</sub> apresentou espessura de 84nm. O desempenho anticorrosivo dos revestimentos foi verificado através da técnica de EIE. A presença de BTSE resulta no aparecimento de um processo de relaxação na alta frequência (relacionada ao revestimento). A adição de CeO<sub>2</sub> torna esse processo de relaxação ainda mais evidente.

### **3.3. ÁCIDOS FOSFÔNICOS**

Diversos tipos de moléculas podem ser consideradas auto-organizáveis, como os silanos já citados, os ácidos fosfônicos, os tióis, entre outros [39,40]. As moléculas auto-organizáveis são usualmente representadas por uma configuração cabeça-cauda. A “cabeça” corresponde a um grupo funcional hidrofílico, portanto polar, o qual irá interagir com a superfície metálica, enquanto que a ”cauda”, geralmente, é constituída por um alcano de cadeia longa, sendo, desta maneira, hidrofóbica. Entretanto, esta extremidade pode também ser terminada por outro grupo funcional destinado a exercer funções específicas como, por exemplo, promover a adesão entre o substrato e um revestimento orgânico. A possibilidade de

adequar os dois grupos terminais confere a este tipo de moléculas grandes possibilidades de aplicações industriais [41].

Maege e colaboradores [39] investigaram ácidos alquil-fosfônicos, ácidos graxos, alquilsilanos e alquilsiloxanos como inibidores de corrosão. Segundo este estudo dependendo do pH e da composição da solução estes compostos são capazes de reagir espontaneamente com a superfície de óxido de alumínio. Os ácidos fosfônicos adsorvem-se preferencialmente sobre superfícies metálicas recobertas com óxidos e/ou hidróxidos, sendo um dos grupos mais efetivos na formação de camadas hidrofóbicas. Os grupos fosfônicos tendem a se ligar com  $\text{Al}_2\text{O}_3$  por interação eletrostática enquanto as cadeias orgânicas alinham-se perpendicularmente a superfície, permitindo, assim, a ligação com revestimentos orgânicos posteriores, como as tintas. A adsorção de um ácido fosfônico sobre óxido de alumínio se dá via mecanismo de condensação ácido base. A Figura 14 apresenta um esquema da interação de um ácido fosfônico sobre a superfície de óxido de alumínio. Os grupos P—OH presentes no ácido reagem com os grupos hidroxila da superfície formando as ligações P—O—M através da liberação de água. A interação do grupo carbonila com os hidróxidos da superfície ocorre via ligação de hidrogênio[42].

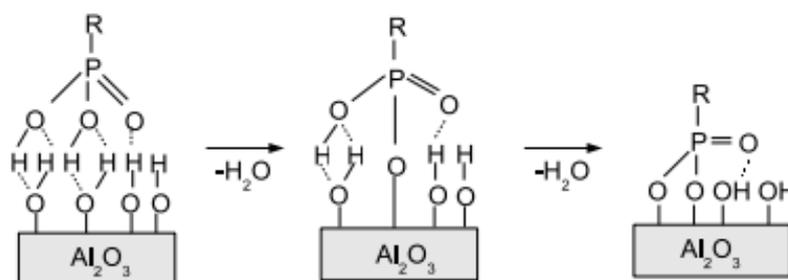


Figura 14: Esquema da interação de um ácido fosfônico sobre a superfície de óxido de alumínio [42].

Paszternák e colaboradores [43] em seu estudo investigaram o comportamento de amostras de ferro previamente passivadas imersas em solução aquosa de ácido octilfosfônico. Os autores acompanharam a formação da camada de fosfonato sobre a superfície através da técnica de EIE. Foi observado aumento para a resistência à transferência de carga com o aumento do tempo de imersão que chega a atingir  $20 \text{ MOhm cm}^2$  acompanhado de deslocamento positivo do potencial de circuito aberto. Através da técnica de AFM os autores

observaram mudanças na superfície e atribuíram isso tanto á adsorção do ácido fosfônico quanto a dissolução metálica que ocorre simultaneamente.

Em um trabalho posterior os mesmos autores verificaram a dependência da passivação prévia do substrato do ferro com a presença da camada de ácido fosfônico [44]. Verificaram a importância da existência da camada de óxido, uma vez que amostras que tiveram seu óxido removido antes do contato com a solução aquosa do ácido fosfônico apresentaram menores valores de potencial de circuito aberto e de resistência de polarização com o tempo de imersão indicando a deterioração metálica. Amostras que passaram pelos processos de passivação apresentaram bons resultados.

Os autores ainda verificaram o desempenho frente à corrosão de uma amostra de ferro passivada, imersa em solução de ácido fosfônico por duas semanas que após isso foi imersa em solução de perclorato de sódio. Através da técnica de EIE observaram um bom desempenho da camada de fosfonato nas primeiras horas de imersão, sendo que em seis horas de imersão a resistência de polarização da amostra se igualava à do ferro que não passou pelo tratamento com ácido fosfônico. O bom desempenho observado nas primeiras horas foi atribuído à estrutura densa e compacta da camada de fosfonato que é obtida sobre o óxido metálico. Os autores ainda citam que mesmo que a camada de fosfonato tenha sido estável apenas por algumas horas, a modificação da superfície metálica por essa espécie pode ser considerada como um pré-tratamento anticorrosivo em potencial quando se tem por objetivo proteção temporária da superfície [44].

Resultados recentes ainda mostram que os ácidos fosfônicos como EDTPO e DETAPO (ácido dietienotriaminopentakismetilfosfônico), apresentam bons resultados quando empregados como promotores de adesão em pintura [35,45].

### **3.3.1. O Ácido Octadecilfosfônico**

O ácido octadecilfosfônico é um ácido fosfônico composto de uma cadeia carbônica simples contendo 18 átomos de carbono. A estrutura molecular do ODPA é apresentada na Figura 15. Devido à presença de uma longa cadeia carbônica esse ácido fosfônico tem como principal característica sua grande hidrofobicidade.

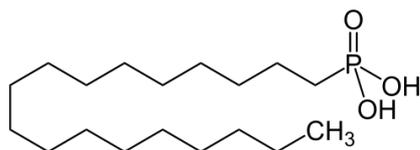


Figura 15: Estrutura molecular do ODPA.

Daí e colaboradores [46] investigaram a eficiência do emprego de ácido octadecilfosfônico na obtenção de membranas hidrofóbicas. Para tanto obtiveram filmes de ODPA sobre redes de cobre oxidado. Os autores confirmaram a presença de ODPA na superfície do cobre através da técnica de XPS. A propriedade hidrofóbica do revestimento obtido foi confirmada pela técnica de ângulo de contato em água (WCA), onde um ângulo de contato de  $158,9^\circ \pm 1,7^\circ$  foi observado para o cobre revestido.

Em um trabalho anterior estudou-se a influência da adição de ODPA em filmes obtidos a partir de TEOS com diferentes razões de etanol empregadas [47]. Na maior proporção de etanol estudada (90%) a adição de  $5 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$  de ODPA conferiu maior estabilidade ao revestimento, mantendo suas propriedades anticorrosivas por mais tempo. Ainda, através da técnica de WCA observou-se o aumento do valor do ângulo de contato com a adição de ODA em todas as proporções de álcool estudadas (70%, 80% e 90%).

### 3.3.2. O Ácido 1,2-diaminoetanotetrametileno fosfônico

O ácido 1,2-diaminoetanotetrametileno fosfônico (EDTPO) é um ácido fosfônico que contém quatro átomos de fósforo em sua estrutura, facilitando sua ligação ao substrato metálico (Figura 16). Dalmoro e colaboradores [30] estudaram a influência da adição de EDTPO a revestimentos à base de TEOS sobre a liga AA2024-T3. Observaram uma melhora considerável no desempenho anticorrosivo do revestimento quando uma concentração de EDTPO igual a  $3,75 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$  é adicionada à solução silanizante. A adição de uma concentração uma ordem de grandeza menor ( $3,75 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$ ) também foi estudada pelos autores apresentando melhora quando comparada ao revestimento obtido apenas com TEOS, entretanto, a maior concentração de EDTPO continuou a apresentar bons resultados mesmo em tempos superiores de imersão (168h), quando a menor concentração do ácido fosfônico já tinha perdido grande parte de suas propriedades anticorrosivas.

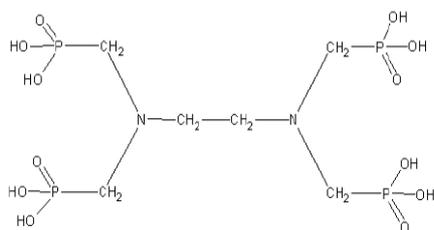


Figura 16: Estrutura molecular do EDTPO.

Em um trabalho posterior os autores com o auxílio de simulações computacionais e das técnicas de IR e XPS propuseram uma maneira esquemática de como o ácido fosfônico está colocado na estrutura do revestimento (Figura 17) [48]. Os autores estudaram revestimentos a base de TEOS-EDTPO e TEOS-ATMP depositados sobre a liga AA1100.

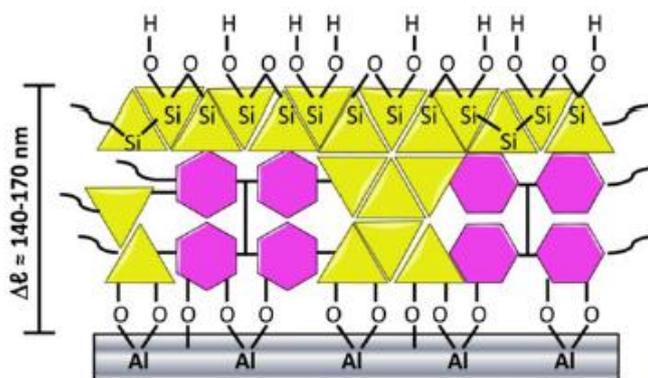


Figura 17: Representação esquemática do revestimento mostrando as interações entre o silano (triângulos amarelos) e os grupos fosfônicos (hexágonos rosas) [48].

A técnica de infravermelho apresentou bandas referentes à P-O-Al, P=O e P-O-C indicando que os ácidos fosfônicos foram incorporados com sucesso ao revestimento. Ainda a existência da ligação P-O-Al demonstra que o ácido fosfônico se liga diretamente à superfície metálica. Através da técnica de XPS os autores observaram que a adição dos ácidos fosfônicos tem influencia sobre as ligações Si-O-Al e Si-O-Si, promovendo um melhor recobrimento da superfície, bem como uma maior condensação da rede de sílica [48].

## 4. PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL

### 4.1. PREPARAÇÃO DO SUBSTRATO

Amostras da liga AA2024-T3 foram preparadas de acordo com os tratamentos descritos na Tabela 4:

Tabela 4: Pré-tratamentos investigados neste estudo.

Pré-Tratamento	Procedimento
I-Lixa	As amostras foram preparadas com lixas de granulometria 280, 600 e 1200, lavadas com água destilada e secas sob ar quente.
II-Hac	Após o pré-tratamento realizado em I as amostras foram imersas em solução de ácido acético (Hac – Glacial, Nuclear) $0,05 \text{ molL}^{-1}$ por 5 minutos, lavadas com água deionizada e secas com ar quente. [18]
III-Desengraxe	Após o pré-tratamento realizado em I as amostras foram imersas por 5 minutos a $70 \text{ }^{\circ}\text{C}$ em solução de desengraxante Saloclean 667 N da marca Klintex® (70 g/L). Após isso foram lavadas com água deionizada e secas com ar quente [16].
IV-Hac + Desengraxe	Realizou-se o pré-tratamento descrito em I, seguido dos pré-tratamentos descritos em II e III.
V-Desengraxe + $\text{HNO}_3$	Após o pré-tratamento realizado em I as amostras foram imersas por 15 minutos a $70 \text{ }^{\circ}\text{C}$ em solução de desengraxante Saloclean 667 N da marca Klintex® (70 g/L). Após isso foram lavadas com água deionizada e secas com ar quente. Em seguida foram imersas em solução aquosa 20% (m/m) de $\text{HNO}_3$ P.A., por 15 minutos. Lavadas com água deionizada e secas com ar quente [20].

Após a preparação dos substratos foram depositados os revestimentos de silano sobre a liga. Para avaliação do efeito do pré-tratamento sobre a liga AA2024-T3 filmes à base de 4GPTMS foram depositados.

#### 4.2. PREPARAÇÃO DOS BANHOS SILANIZANTES

Os banhos de silano foram preparados utilizando as proporções volumétricas apresentadas na Tabela 5. Todos os banhos foram agitados por 1h seguido de 72h de repouso para hidrólise. Banhos contendo 90% etanol (Absoluto, Anidrol) possuem a indicação 90et enquanto que nos banhos obtidos a partir de 50% etanol essa indicação é omitida. Foram preparados banhos contendo diferentes proporções dos silanos GPTMS (Aldrich, 98%) e BTSE (Aldrich, 96%).

Tabela 5: Composição dos banhos de silano investigados neste estudo.

Banho	Composição Volumétrica
4G	50% etanol 46% água deionizada 4%GPTMS
3G1B	50% etanol 46% água deionizada 3%GPTMS 1%BTSE
2G2B	50% etanol 46% água deionizada 2%GPTMS 2%BTSE
1G3B	50% etanol 46% água deionizada 1%GPTMS 3%BTSE
90et 1G3B	90% etanol 6% água deionizada 1%GPTMS 3%BTSE

A fim de melhorar o desempenho dos filmes algumas modificações foram realizadas no revestimento obtido a partir de 1G3B.

- Adição de ODPa (**1G3B ODPa**): A solução 1G3B foi preparada de acordo com a Tabela 4, e a essa solução foi adicionado ácido octadecilfosfônico (Aldrich) na concentração de  $5 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$  [45].
- Adição de EDTPO (**1G3B EDTPO**): A solução 1G3B foi preparada de acordo com a Tabela 4, adicionando-se solução aquosa de EDTPO de tal forma que, ao final, estivesse na concentração de  $3,75 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$  [46].

- Adição de EDTPO após 72h de hidrólise (**1G3B EDTPO p72**): A solução foi preparada com 25mL de etanol + 13mL água deionizada + 1,5 mL BTSE + 0,5mL GPTMS, deixada sob agitação por 1h seguido de 72h de hidrólise. Após a hidrólise foram adicionados 10mL de solução aquosa de EDTPO de tal forma que ao final o ácido fosfônico estivesse na concentração de  $3,75 \times 10^{-5}$  mol/L.
- Adição de EDTPO ao banho contendo 90% etanol (**90et 1G3B EDTPO**): A fim de avaliar a influência da adição de EDTPO ao revestimento obtido a partir de 90% foi preparada a solução 90et 1G3B EDTPO, para tanto se utilizou 45mL de etanol + 1,5 mL BTSE + 0,5mL GPTMS adicionando-se 3mL de água ou solução aquosa de EDTPO de tal forma que, ao final, estivesse na concentração de  $3,75 \times 10^{-5}$  mol/L.

#### 4.3. PROCESSO DE REVESTIMENTO

Após pré-tratamento descrito no item 3.1 as amostras foram imersas na solução silanizante e deixadas por 30 minutos com agitação. Após isso foi realizada cura em estufa por 1h a 90 °C - 100°C (Figura 18). Antes das análises eletroquímicas a área das amostras foi delimitada em  $1\text{cm}^2$  usando cola de silicone.

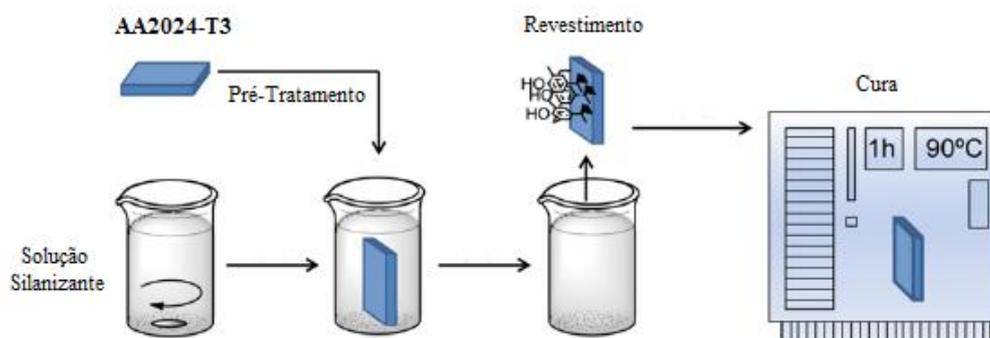


Figura 18: Esquema da preparação dos revestimentos [adaptado de 48].

## **4.4. TÉCNICAS DE ANÁLISE**

### **4.4.1. Análises Eletroquímicas**

Análises de espectroscopia de impedância eletroquímica e polarização potenciodinâmica foram realizadas no laboratório de eletroquímica da UFRGS utilizando um aparelho PGSTAT 30 da Autolab em solução 0,05 mol L<sup>-1</sup> de NaCl. Os ensaios de EIE foram realizados no potencial de circuito aberto, na faixa de frequência de 100 kHz - 10 mHz com amplitude de voltagem senoidal de 10mV em diferentes tempos de imersão. As curvas de polarização potenciodinâmica foram realizadas a 2mV/s após 2h de imersão das amostras na solução de NaCl. As curvas foram obtidas partindo-se do potencial de corrosão (E<sub>corr</sub>) variando-se o potencial em +600mV.

### **4.4.2. Ângulo de Contato em Água**

Medidas de ângulo de contato em água foram realizadas no Laboratório de Fotoquímica e Superfícies da UFRGS utilizando o aparelho Kruss DAS 30 com o auxílio do software “Drop Shape Analysis System”.

### **4.4.3. Espectroscopia de Infravermelho (IR)**

Análises de Infra-Vermelho foram realizadas em um aparelho Shimadzu modelo IR-Prestige-21 depositando filmes da solução silanizante em janelas de Seleneto de Zinco num intervalo de 400-4000 cm<sup>-1</sup>.

### **4.4.4. Espectroscopia Fotoeletrônica de Raios-X (XPS)**

Análises de XPS foram realizadas no Laboratório Nacional de Luz Síncrotron (LNLS) em Campinas-SP. A linha de luz utilizada foi a SGM (Spherical Grating Monochromator, 250-1000eV). Um sistema da marca Specs equipado com analisador de energia de alta performance foi utilizado para as medições de XPS. Os espectros de varredura (survey) foram obtidos com energia do fóton fixada em 850eV, 750eV e 500eV com passo de energia de 50eV. Para calibração dos espectros utilizou-se o sinal de C<sub>1s</sub> em 285eV.

#### **4.4.5. Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) e Espectroscopia por Dispersão em Energia (EDS)**

As análises de microscopia eletrônica de varredura e espectroscopia por dispersão em energia, utilizadas para caracterização da liga AA2024-T3 nua, foram realizadas no Laboratório Central de Microscopia e Microanálise da PUCRS (labCEMM).

#### **4.4.6. Microscopia de Força Atômica (AFM)**

As análises de Microscopia de Força Atômica foram realizadas em um Aparelho da marca Agilent Technologies modelo 5500, em modo contato e modo contato intermitente.

#### **4.4.7. Microscopia Óptica**

As análises de Microscopia óptica foram realizadas em um microscópio óptico Metrimpex/PZO-Labimex com o auxílio de uma câmera Canon modelo Power Shot A520.

## 5. RESULTADOS E DISCUSSÃO

### 5.1. CARACTERIZAÇÃO DA LIGA AA2024-T3 NUA

A fim de caracterizar a liga de alumínio utilizada neste trabalho análises de Microscopia Eletrônica de Varredura e Espectroscopia por dispersão em energia (MEV-EDS) e Espectroscopia de Impedância Eletroquímica (EIE) foram realizadas. A Figura 19 apresenta a imagem de MEV obtida para a liga AA2024-T3 somente polida. É possível observar a presença de ranhuras provenientes do processo de polimento da amostra. Também se observa a presença de pontos mais claros na imagem que são atribuídos às partículas intermetálicas presentes na liga. Estas partículas possuem, dentre outros elementos, Fe, Mn e um maior teor de Cu, elementos de maior número atômico se comparados ao alumínio (principal componente da matriz). No contraste de número atômico o nível de cinza é proporcional ao número de elétrons que chegam ao detector e desta forma quanto maior o número atômico dos elementos presentes em determinada região mais clara é a imagem dessa região.

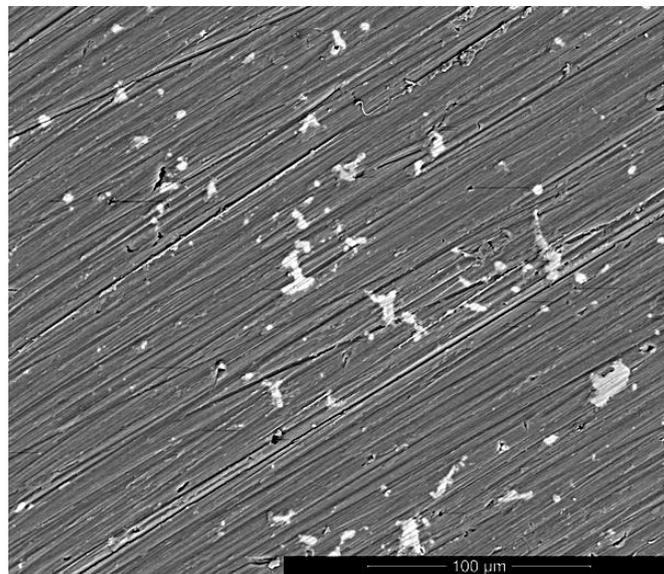


Figura 19: Imagem de MEV obtida para a liga AA2024-T3 polida.

A Figura 20 apresenta a imagem de MEV e o espectro de EDS em linha obtido para a liga AA2024-T3. Nas regiões mais escuras da liga é possível observar a presença majoritária de alumínio (matriz). Regiões mais claras (partículas intermetálicas) apresentam também a presença de outros elementos. Em distância próxima a 4μm pode-se observar um aumento no

teor de Fe e Cu, o que pode estar relacionado com a presença da partícula intermetálica  $Al_7Cu_2Fe$  correspondente à 5,2% do total da população de partículas intermetálicas presentes na liga. Ao redor de 24  $\mu m$  é verificado um aumento nos teores de Cu, Fe e Mn que pode indicar a presença de  $Al_6(Cu,Fe,Mn)$  (12,3% do total de partículas intermetálicas). Por fim observa-se uma região com altos teores de Al, Cu e Mg que é proveniente da fase S ( $Al_2CuMg$ ) que constitui 61,5% das partículas intermetálicas da liga [5,49,50].

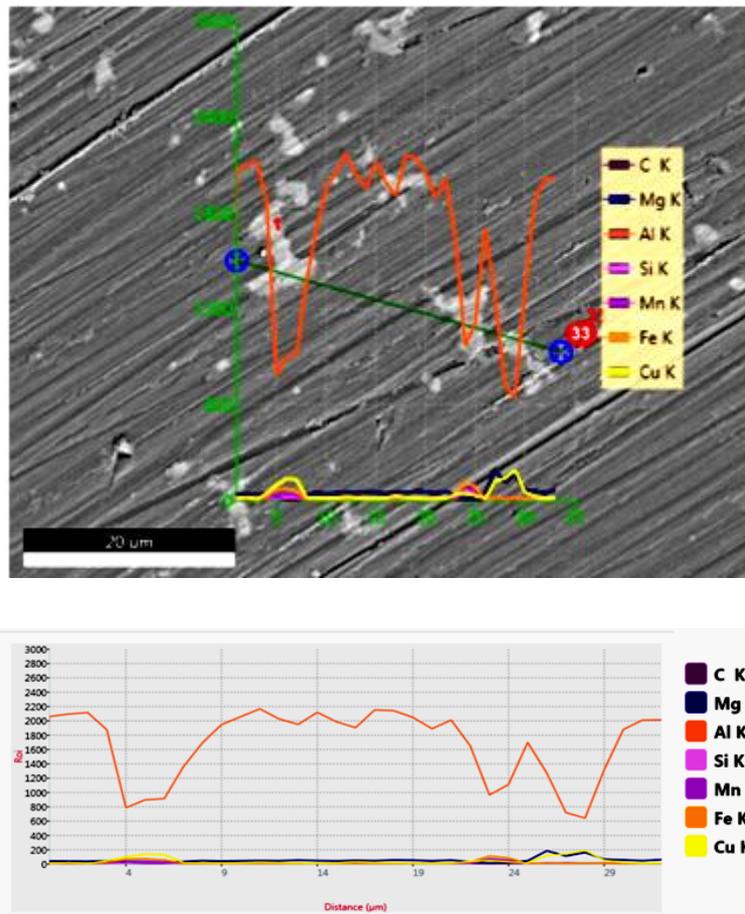


Figura 20: Imagem de MEV-EDS em linha e espectro de EDS em linha obtido para a liga AA2024-T3 polida.

Análises de EDS foram realizadas em diferentes pontos da liga. As Figuras 21 e 22 apresentam as imagens de MEV e os espectros de EDS obtidos. Os pontos 2a, 2b e 3a foram atribuídos à matriz da liga, e está de acordo com o trabalho de Boag e colaboradores [6] onde foi observada a presença de Cu, Al, Mg e baixos teores de Mn na matriz da liga. As Figuras 1a e 3b mostram além de Al, a presença de Fe,Cu, Mn, Mg e Si; em 1b é possível observar a

presença de todos esses elementos exceto Mg, relacionados à presença de partículas intermetálicas conforme esperado.

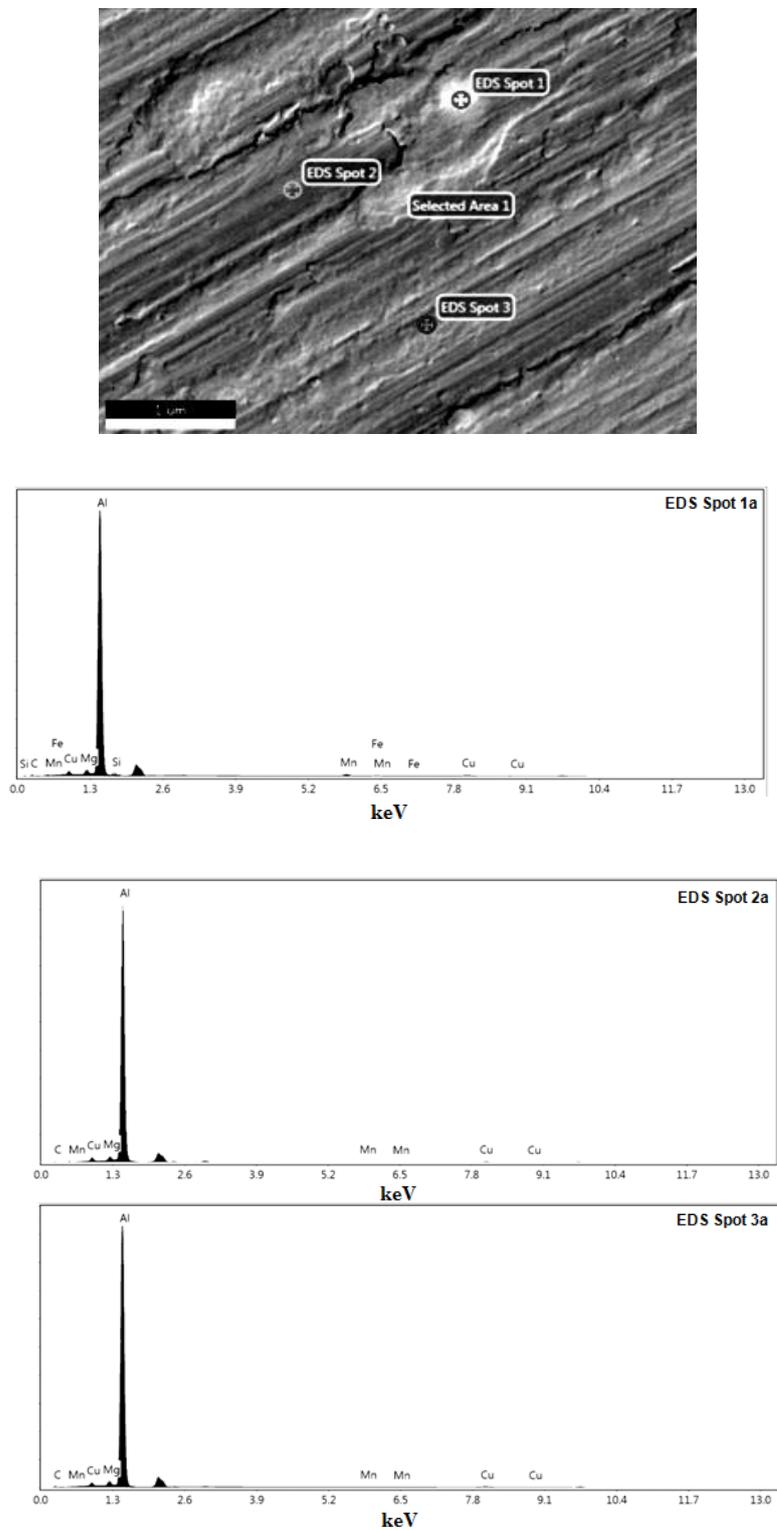


Figura 21: Imagens de MEV e espectros de EDS obtidos para a área (a) da liga AA2024-T3 apenas polida.

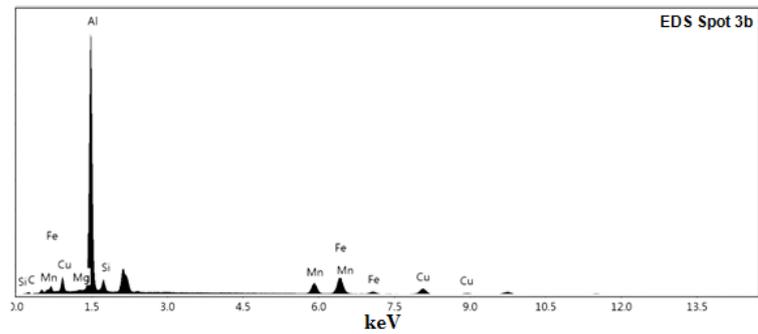
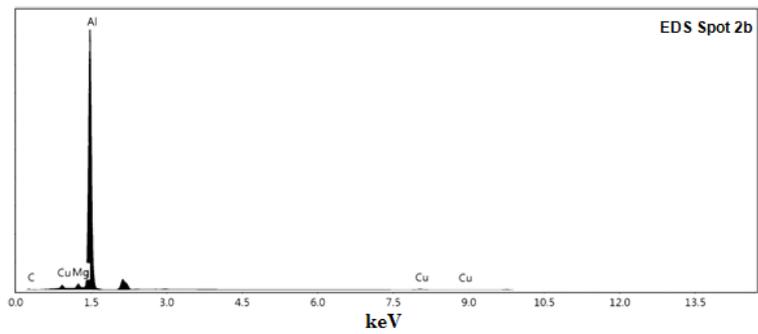
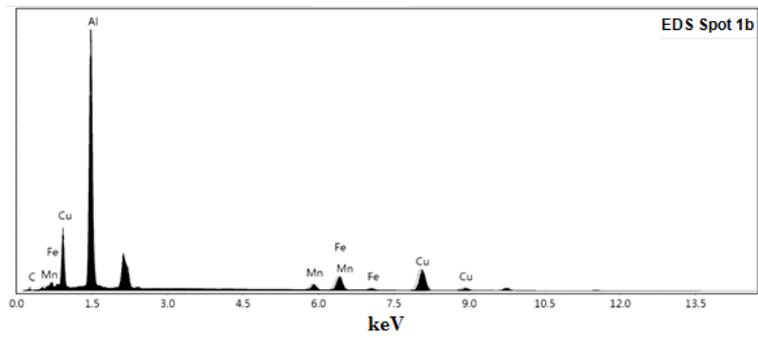
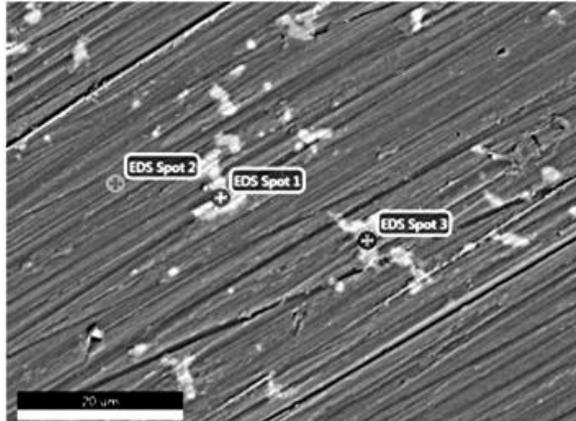


Figura 22: Imagens de MEV e espectros de EDS obtidos para a área (b) da liga AA2024-T3 apenas polida.

Análise de Espectroscopia de impedância eletroquímica foi realizada a fim de avaliar o comportamento eletroquímico da Liga AA2024-T3 nua, apenas lixada, imersa em solução  $0,05 \text{ mol L}^{-1}$  de NaCl. A Figura 23 apresenta o diagrama de Bode obtido para a liga AA2024 após diferentes tempos de imersão. É possível observar que após 1h de imersão a liga apresenta uma constante de tempo bem definida na média frequência (11,05Hz), que de acordo com a literatura, pode ser atribuída à existência de uma camada de óxido de alumínio na superfície metálica (interface óxido metálico/solução) [51]. Em 24h de imersão há o deslocamento dessa constante de tempo para menores frequências (4,3 Hz), acompanhado da redução do valor do ângulo de fase e o aparecimento de uma nova constante de tempo na baixa frequência (40,6 mHz), cujo máximo do ângulo de fase é cerca de  $-40^\circ$  indicando a presença de poros na camada de óxido, permitindo o acesso do eletrólito ao metal (Figura 24). Com o aumento do tempo de exposição, as constantes de tempo da média e baixa frequência deslocam-se para frequências mais baixas, situando-se após 360 horas de imersão, em 0,84 Hz e 20,15 mHz respectivamente acompanhado pela diminuição do módulo da impedância total o que indica deterioração do metal. Em 360h ocorre um pequeno aumento no valor do módulo de Z, o qual é acompanhado por um leve aumento do ângulo de fase no limite da baixa frequência o que pode estar relacionado à deposição de produtos de corrosão nos poros do filme de óxido que bloqueiam o acesso do eletrólito ao metal [52].

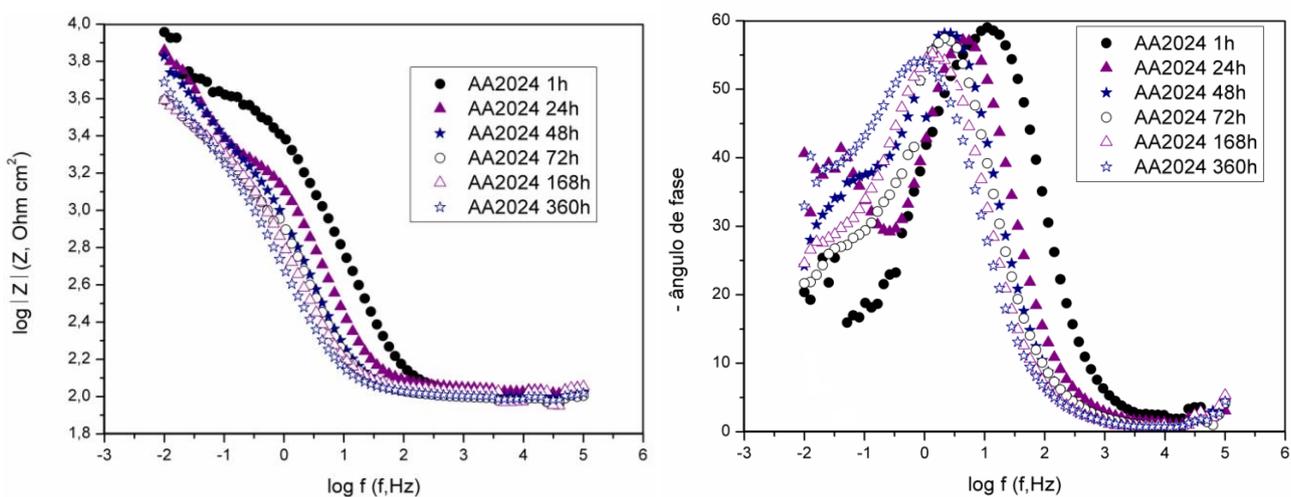


Figura 23: Diagramas de Bode para a liga AA2024-T3 após (●) 1h, (▲) 24h, (★)48h, (○) 72h, (△) 168h e (☆) 360h de imersão em NaCl  $0,05 \text{ molL}^{-1}$ .

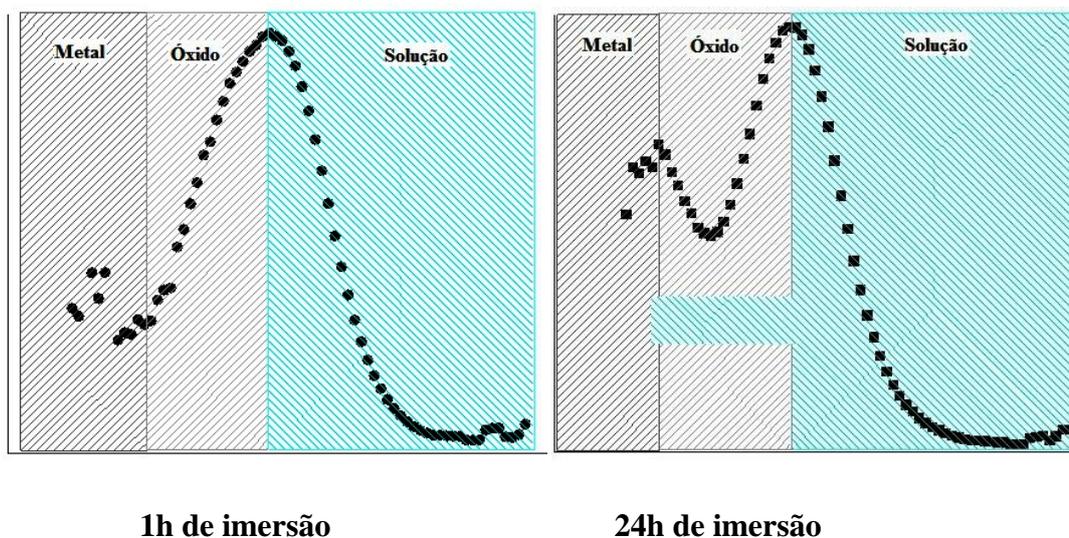


Figura 24: Esquema que apresenta o aparecimento de uma nova constante de fase, após 24h de imersão, relacionada ao acesso do eletrólito à superfície metálica.

## 5.2. AVALIAÇÃO DO PRÉ-TRATAMENTO

A fim de obter um eficiente recobrimento da superfície metálica diversos pré-tratamentos foram testados, usando-se como precursor o GPTMS. A Figura 25 apresenta os diagramas de Bode para a liga AA2024-T3 polida e revestida com 4GPTMS.

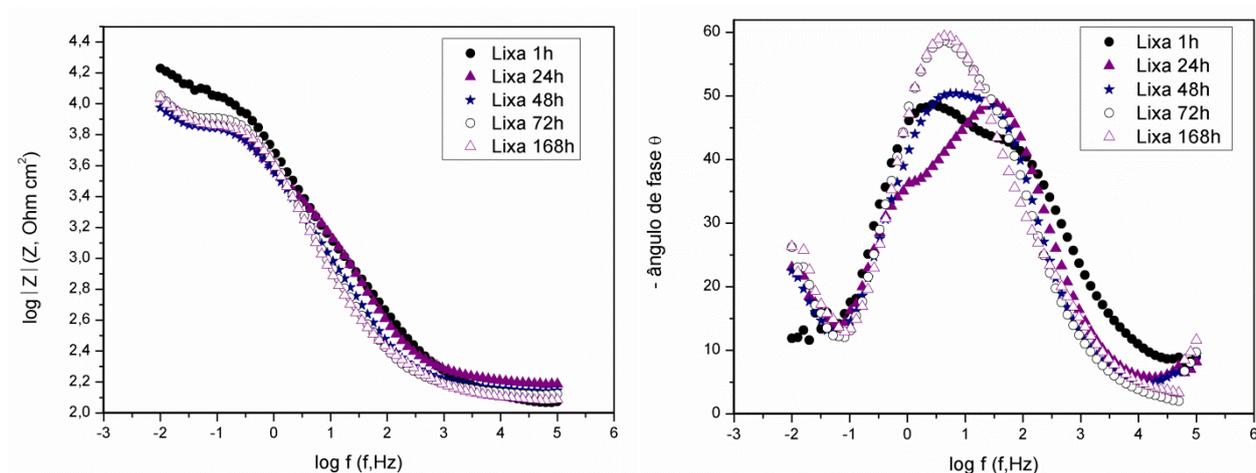


Figura 25: Diagramas de Bode para a liga AA2024-T3 pré-tratada com lixa e revestida com 4GPTMS após (●) 1h, (▲) 24h, (★) 48h, (○) 72h e (△) 168h de imersão em NaCl 0,05molL<sup>-1</sup>.

Os valores do  $\log |Z|$  observados são bastante semelhantes aos da liga nua, e diminuem com o tempo de imersão indicando a degradação do filme obtido. Quanto aos valores de ângulo de fase, são bastante baixos, compatível com baixas propriedades barreira.

A Figura 26 apresenta o diagrama de Bode obtido para a amostra pré-tratada com Hac. É possível observar em 1h de imersão que a constante de tempo é alargada na média frequência, proveniente do acoplamento de duas constantes, uma que é atribuída ao revestimento e outra atribuída ao óxido metálico. Após 24h ocorre um estreitamento no perfil da curva ângulo de fase e a diminuição da impedância total indicando a deterioração das propriedades anticorrosivas do revestimento.

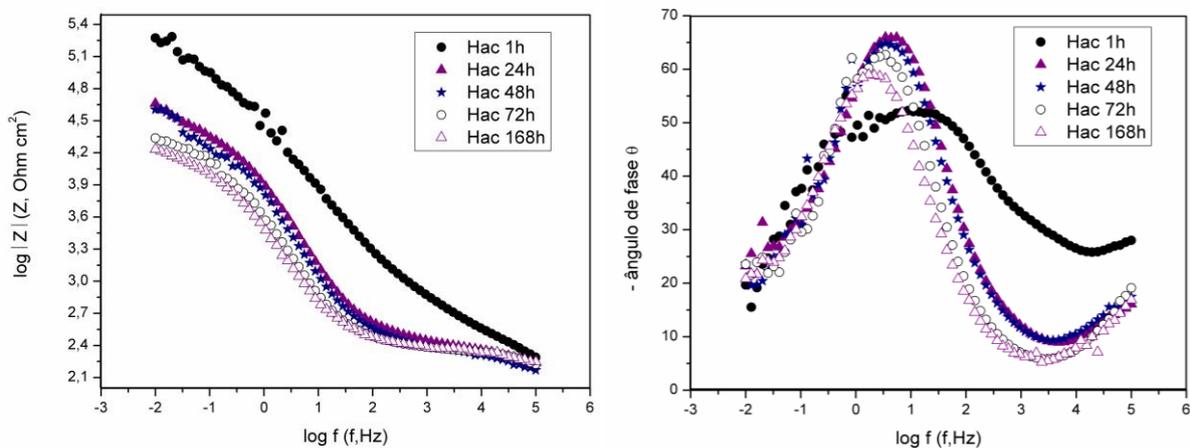


Figura 26: Diagramas de Bode para a liga AA2024-T3 pré-tratada com lixa+Hac revestida com 4GPTMS após (●) 1h, (▲) 24h, (★)48h, (○) 72h e (△) 168h de imersão em NaCl 0,05 molL<sup>-1</sup>.

Pré-tratamento a base de ácido acético com posterior deposição do revestimento contendo 4GPTMS apresenta melhores resultados do que aquele que envolve apenas o polimento. Esse resultado está de acordo com o observado por Dalmoro e colaboradores [18] que relacionam a melhora do desempenho anticorrosivo à dissolução do cobre presente na superfície. Na presença de cloretos ocorre a dissolução preferencial do Al e Mg presentes nas partículas intermetálicas, o que enriquece a superfície em Cu. Essas regiões ricas em cobre atuam como cátodos, induzindo a corrosão da matriz de alumínio ao seu redor.

Os diagramas de Bode obtidos para o pré-tratamento de desengraxe são apresentados na Figura 27. É possível observar após uma hora de imersão em solução de cloretos a presença de uma constante de fase pouco definida na alta frequência com ângulo de fase igual a  $-20^\circ$  e outra na média, em torno de  $-70^\circ$ . Com o passar do tempo observa-se uma queda nos valores de  $Z$  e diminuição dos valores de ângulo de fase que mostram que apenas o pré-tratamento com desengraxante não é suficiente para que se obtenha um filme com boas propriedades anticorrosivas.

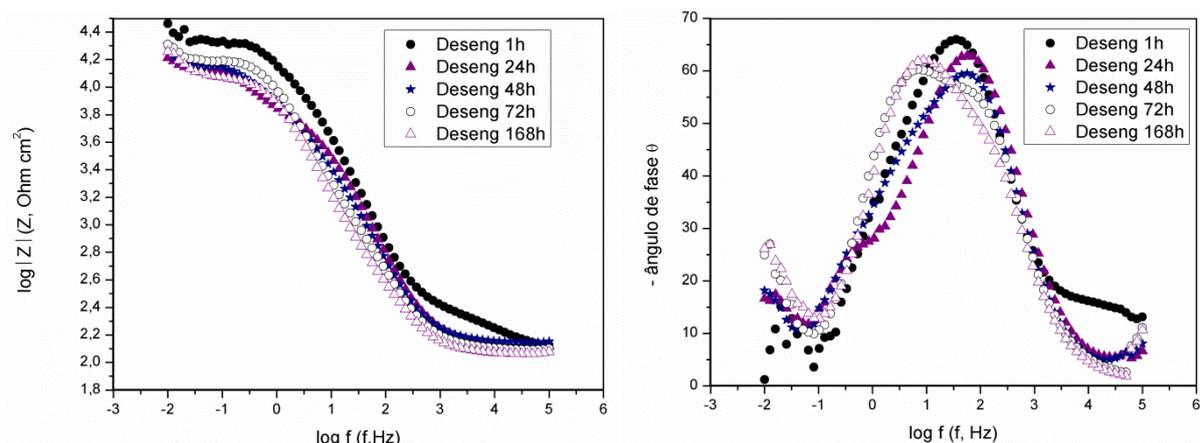


Figura 27: Diagramas de Bode para a liga AA2024-T3 pré-tratada com lixa+Desengraxe revestida com 4GPTMS após (●) 1h, (▲) 24h, (★)48h, (○) 72h e (△) 168h de imersão em  $\text{NaCl } 0,05 \text{ molL}^{-1}$ .

A combinação de dois pré-tratamentos também é uma alternativa a ser utilizada quando se pretende melhorar as características de um revestimento. A combinação de Hac com Desengraxe é uma opção a fim de tentar eliminar o cobre presente na superfície da liga [18], e ainda através de tratamento alcalino posterior propiciar a existência de uma superfície rica em hidroxilas [15]. A Figura 28 apresenta o digrama de Bode obtido após a liga ser pré-tratada com Hac seguido de desengraxe.

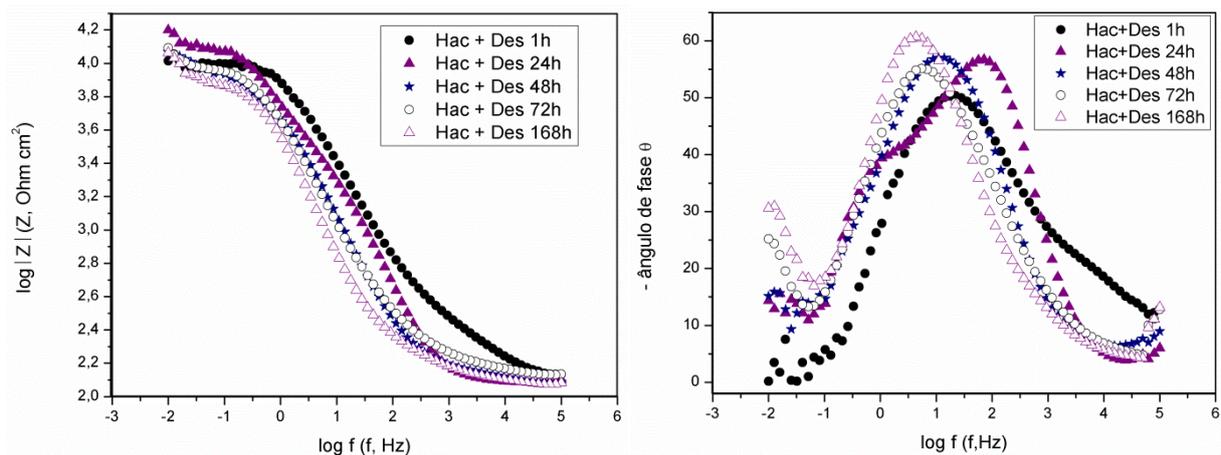


Figura 28: Diagramas de Bode para a liga AA2024-T3 pré-tratada com lixa +Hac+Desengraxante revestida 4GPTMS após (●) 1h, (▲) 24h, (★)48h, (○) 72h e (△) 168h de imersão em NaCl 0,05 molL<sup>-1</sup>.

Resultados semelhantes àqueles obtidos para o pré-tratamento com lixa e com apenas desengraxante foram observados, demonstrando que a combinação desses dois pré-tratamentos não é suficiente para melhorar a superfície da liga. Uma vez que o pré-tratamento obtido apenas com Hac, apresentou bons resultados, este mau desempenho pode estar relacionado à dificuldade na limpeza da superfície metálica após desengraxante. Resíduos do desengraxante que permanecem na superfície dificultam a ligação do revestimento ao metal.

A Figura 29 apresenta diagramas de Bode obtidos para o pré-tratamento que envolve desengraxante alcalino seguido de imersão em ácido nítrico. Verifica-se após 1h de imersão a existência de uma constante de tempo bem definida na alta frequência sendo essa constante de tempo atribuída à presença de um revestimento protetor na superfície da liga e outra na média frequência atribuída à interface filme-óxido. A evolução dos espectros com o tempo de imersão é semelhante a detectada com os demais pré-tratamentos, ou seja, a diminuição da impedância com o tempo de imersão, o que está relacionado à penetração do eletrólito.

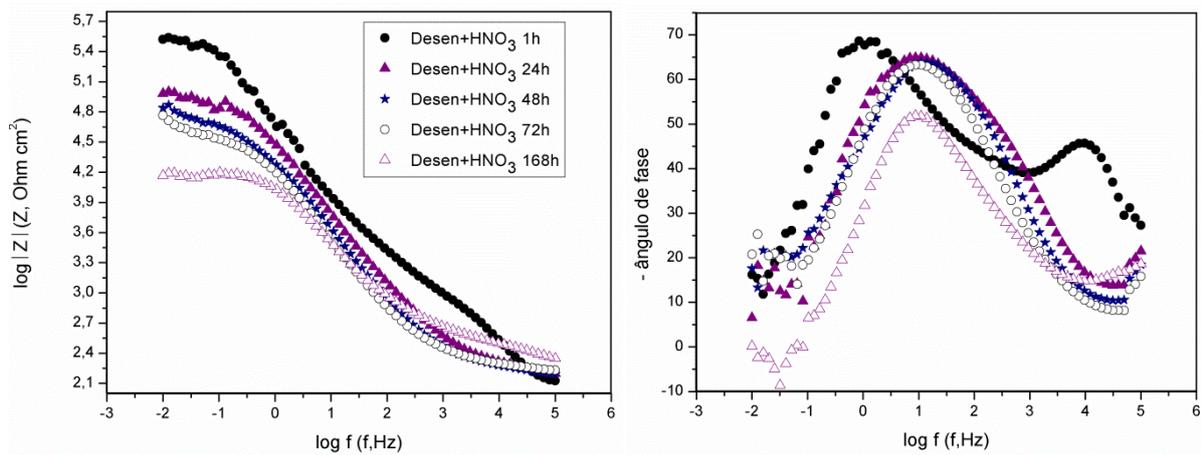


Figura 29: Diagramas de Bode para a liga AA2024-T3 AA2024-T3 pré-tratada com lixa+Desengraxe+HNO<sub>3</sub>-revestida 4GPTMS após (●) 1h, (▲) 24h, (★)48h, (○) 72h e (△) 168h de imersão em NaCl 0,05 molL<sup>-1</sup>.

Ainda assim em 168h de imersão seu valor é superior aos demais pré-tratamentos estudados. Zheludkevich e colaboradores [20] investigaram o uso desse pré-tratamento na superfície da liga AA2024-T3 empregando o desengraxante Turco® seguido de imersão em ácido nítrico. Observaram bons resultados em comparação a um pré-tratamento que incluía apenas o polimento seguido de limpeza da liga em acetona e relacionaram esse bom desempenho à eliminação do magnésio presente nas partículas intermetálicas. Segundo Khaled o ácido nítrico é capaz de atacar as regiões ricas nesse metal oxidando o cobre, portanto em contato com soluções desse ácido o cobre presente na superfície da liga é dissolvido, reduzindo a razão cátodo/ânodo presente na superfície[53]. Segundo Singh e colaboradores [54] esse ácido quando em concentrações inferiores a 20% e superiores a 40% possui pouco efeito sobre a corrosão do alumínio.

A Figura 30 apresenta um gráfico de barras que ilustra os valores da resistência no limite da baixa frequência ( $R_{10\text{mHz}}$ ) para a liga pré-tratada com os diferentes pré-tratamentos e revestida com 4GPTMS após diferentes tempos de imersão. A variação da componente real da impedância medida a 10 mHz ( $R_{10\text{mHz}}$ ), que neste trabalho é a menor frequência medida experimentalmente, foi usada para a análise comparativa das amostras [55,56]. Pode ser observado nos tempos iniciais de imersão (1h e 24h) que os pré-tratamentos Hac E 15D+15HNO<sub>3</sub> apresentam os melhores desempenhos. Após 168h ainda é 15D+15HNO<sub>3</sub> que apresenta o melhor desempenho.

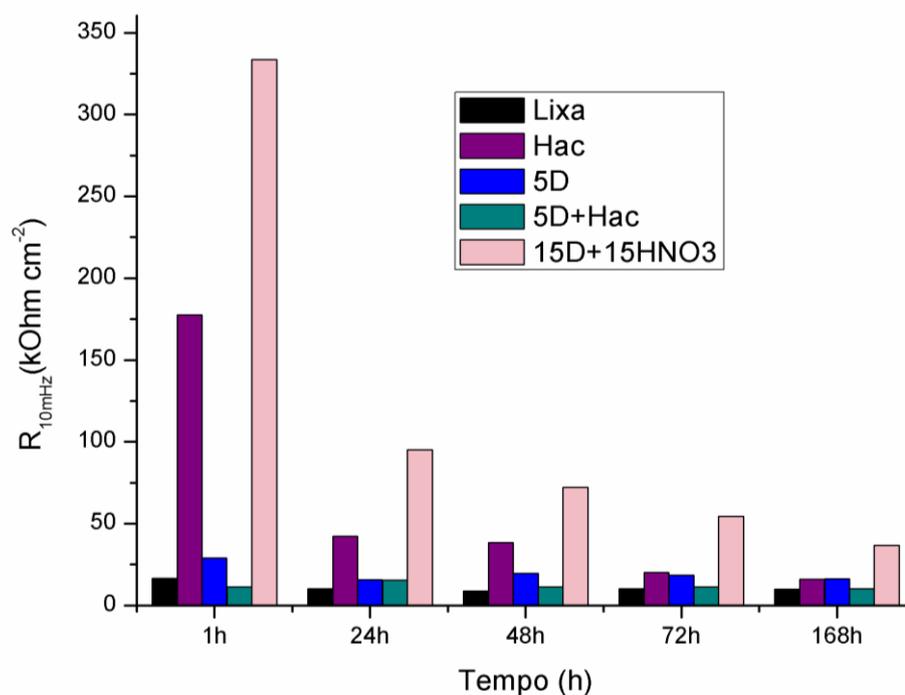


Figura 30: Representação em barra dos valores de  $R_{10\text{mHz}}$  obtido para a liga pré-tratada com os diferentes pré-tratamentos e revestida com 4GPTMS após diferentes tempos de imersão em solução de NaCl 0,05 mol L<sup>-1</sup>.

A figura 31 trás imagens de microscopia óptica obtidas para a liga após os diferentes pré-tratamentos antes da deposição do filme contendo 4GPTMS. É possível observar superfícies mais heterogêneas para os tratamentos que consistiam na imersão em desengraxante e na imersão em ácido acético seguida da imersão em desengraxante, devido à presença de resíduos desse desengraxante que permanecem na superfície metálica.

Pré-tratamentos que consistiram no polimento, na imersão em ácido acético e na imersão em desengraxante seguida da imersão em ácido nítrico apresentaram como resultado superfícies mais homogêneas. Mesmo com a imersão do substrato em desengraxante no pré-tratamento que consistiu em Desengraxe + HNO<sub>3</sub> uma superfície homogênea foi observada, indicando que a imersão posterior do substrato em ácido nítrico é capaz, além de dissolver o Mg e Cu presentes na superfície, ainda eliminar os resíduos de desengraxante que permanecem após o desengraxe.

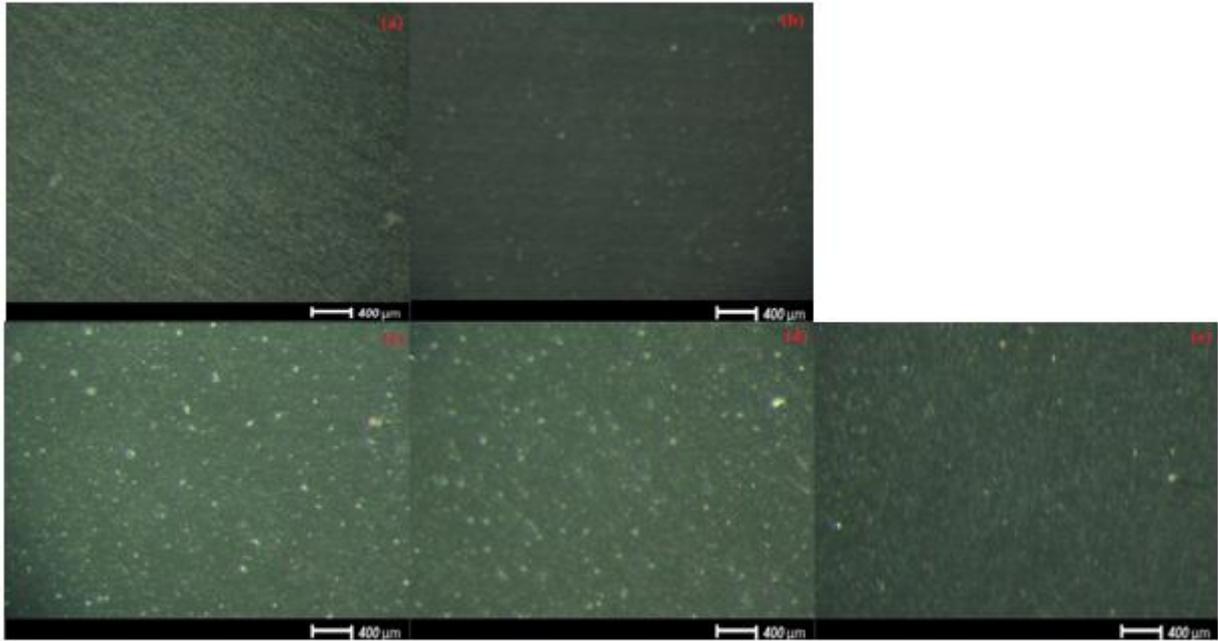


Figura 31: Microscopia óptica para a liga AA2024-T3 (a) polida, (b) pré-tratada com Hac, (c) pré-tratada com desengraxante, (d) pré-tratada com Hac + desengraxante e (e) pré-tratada com desengraxante +  $\text{HNO}_3$ .

Imagens de microscopia óptica da superfície revestida com 4GPTMS após os pré-tratamentos estudados antes da imersão em NaCl são apresentadas na Figura 32. É bastante evidente a diferença entre as superfícies. Revestimento formado sobre a liga pré-tratada com desengraxante (d) e Hac + Desengraxante (e) apresentam depósitos sobre a superfície, confirmando a hipótese de que o enxague com água não é suficiente para eliminar completamente o desengraxante, portanto o mau desempenho dos revestimentos obtidos após estes pré-tratamentos pode estar relacionado à dificuldade na limpeza da superfície metálica após desengraxe. Resíduos do desengraxante que permanecem na superfície dificultam a ligação do revestimento ao metal. Superfícies mais uniformes foram observadas para os demais pré-tratamentos.

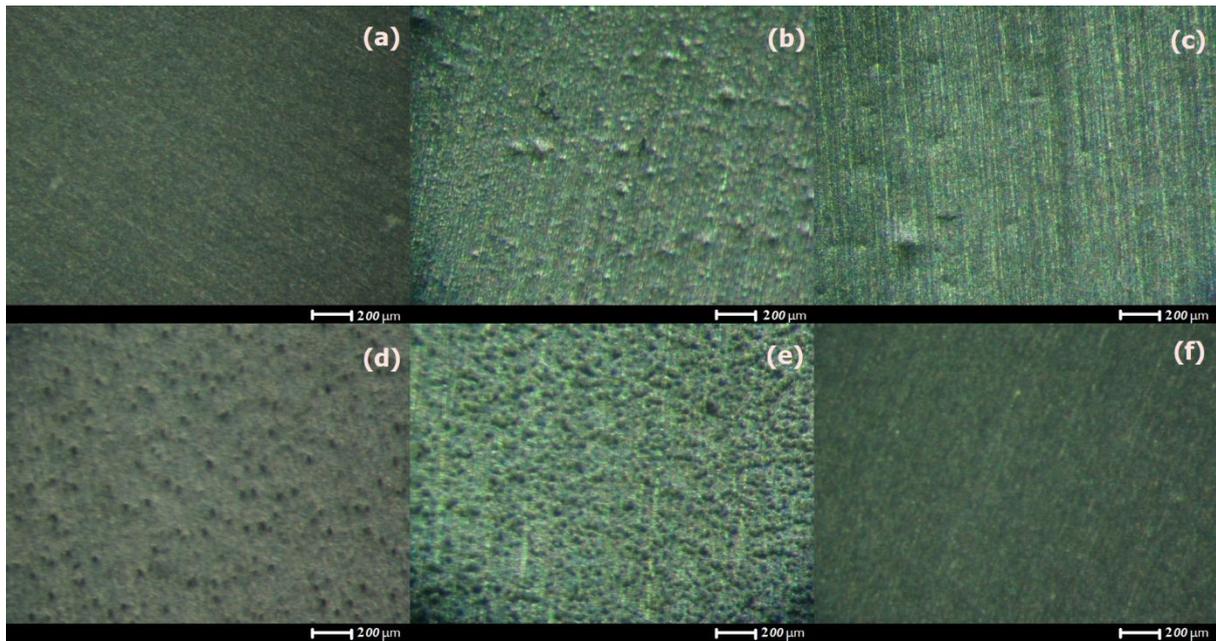


Figura 32: Microscopia óptica para a liga AA2024-T3 (a) polida, (b) polida e revestida com 4GPTMS, (c) pré-tratada com Hac e revestida com 4GPTMS, (d) pré-tratada com desengraxante e revestida com 4GPTMS, (e) pré-tratada com Hac + desengraxante e revestida com 4GPTMS e (f) pré-tratada com desengraxante + HNO<sub>3</sub> e revestida com 4 GPTMS.

Também se acompanhou o desempenho anticorrosivo dos revestimentos com o tempo de imersão utilizando essa técnica. A Figura 33 apresenta as imagens de microscopia óptica obtidas para os pré-tratamentos estudados após 24h de imersão das amostras revestidas com 4GPTMS em NaCl. A liga nua apresenta pites mesmo com o curto tempo de imersão. O filme obtido sobre a liga que passou pelo pré-tratamento de desengraxe também já apresenta pites nesse tempo de imersão, mais um indício do mau desempenho do filme. Nos demais filmes não foram observadas modificações significativas após 24h de imersão.

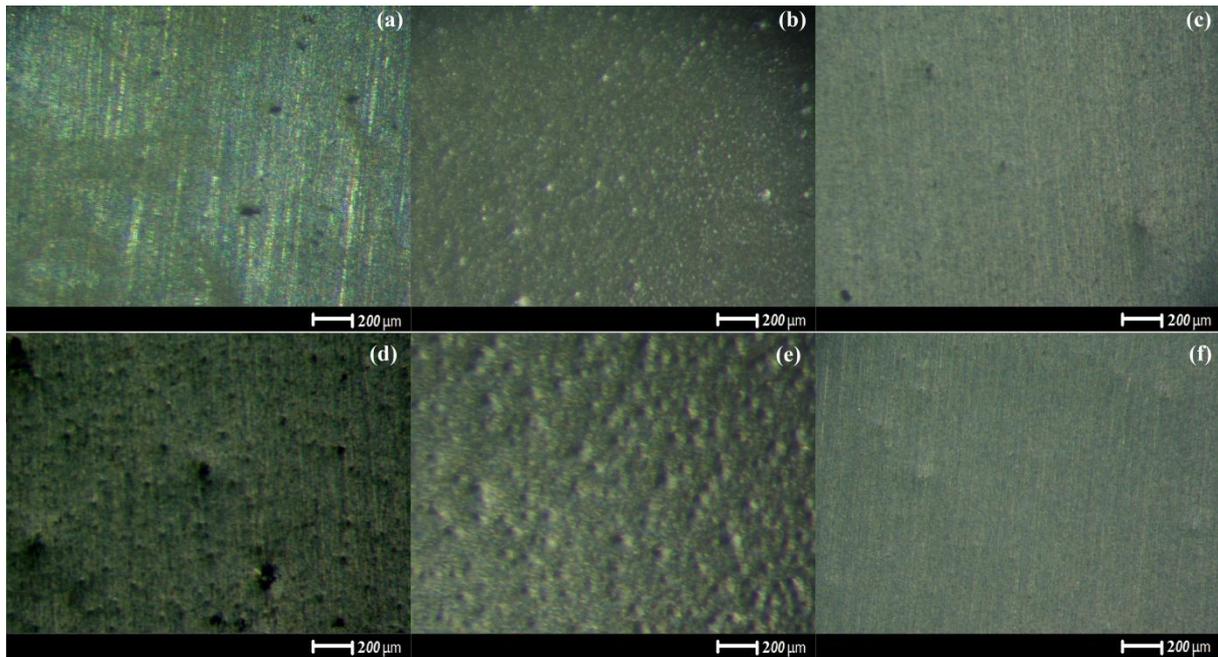


Figura 33: Microscopia óptica para a liga AA2024-T3 (a) polida, (b) polida e revestida com 4GPTMS, (c) pré-tratada com Hac e revestida com 4GPTMS, (d) pré-tratada com desengraxante e revestida com 4GPTMS, (e) pré-tratada com Hac + desengraxante e revestida com 4GPTMS e (f) pré-tratada com desengraxante + HNO<sub>3</sub> e revestida com 4GPTMS após 24h de imersão em NaCl 0,05 mol L<sup>-1</sup>.

Após 72h de imersão (Figura 34) a liga nua apresenta sinais de corrosão generalizada por toda a superfície. Praticamente todas as amostras apresentam sinais de corrosão sendo a amostra referente ao pré-tratamento com Hac a que apresentou menor sinal de corrosão dentre as corroídas. A amostra revestida com 15D+15HNO<sub>3</sub> 4GPTMS não apresenta sinais visíveis de corrosão outro indicio do melhor desempenho do pré-tratamento que inclui desengraxe seguido de imersão em ácido nítrico.

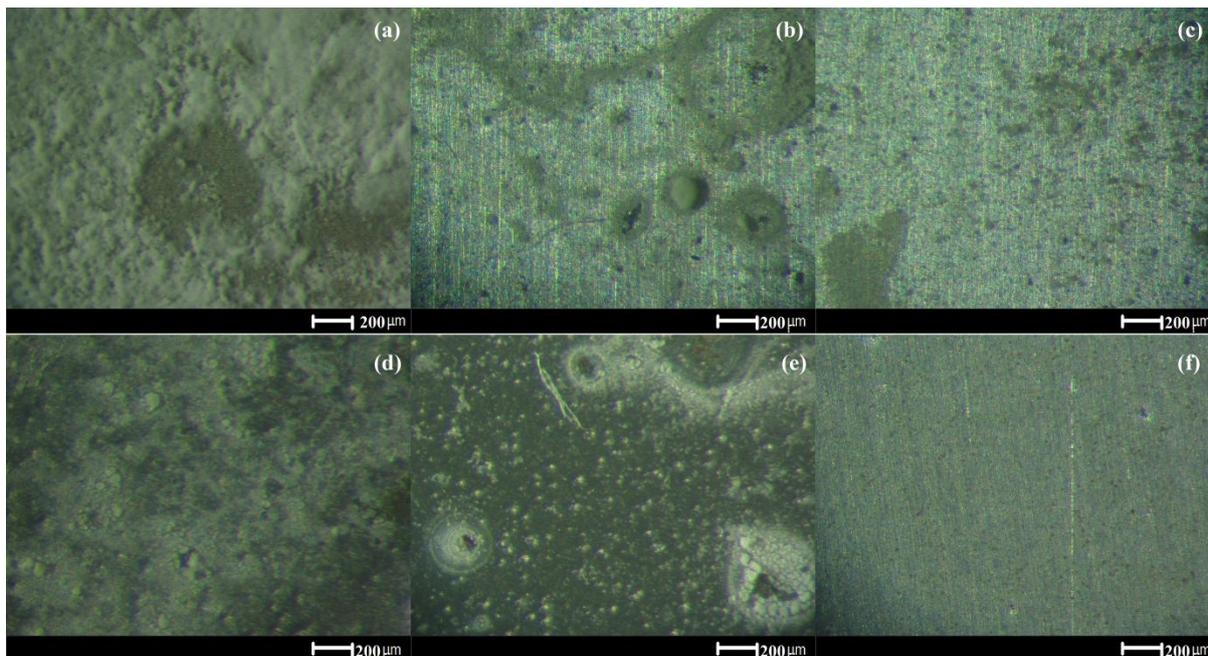


Figura 34: Microscopia óptica para a liga AA2024-T3 (a) polida, (b) polida e revestida com 4GPTMS, (c) pré-tratada com Hac e revestida com 4GPTMS, (d) pré-tratada com desengraxante e revestida com 4GPTMS, (e) pré-tratada com Hac + desengraxante e revestida com 4GPTMS e (f) pré-tratada com desengraxante + HNO<sub>3</sub> e revestida com 4 GPTMS após 72h de imersão em NaCl 0,05 mol L<sup>-1</sup>.

### Conclusão Parcial

O pré-tratamento realizado através da imersão da liga em desengraxante alcalino seguido de imersão em ácido nítrico (15D+15HNO<sub>3</sub>) apresentou melhor desempenho nas análises de Espectroscopia de impedância eletroquímica. Em análises de microscopia ótica esse pré-tratamento após 72h de imersão foi o único a não apresentar sinais visíveis de corrosão, desta forma esse foi escolhido para continuar o presente estudo.

### 5.3. ESTUDO DAS DIFERENTES PROPORÇÕES GPTMS/BTSE

Nesta etapa, foi investigada a proteção contra a corrosão conferida por filmes produzidos com diferentes proporções de BTSE e GPTMS, através de ensaios de EIE em diferentes tempos de imersão. A Figura 35 apresenta o diagrama de Bode obtido para as diferentes proporções de BTSE/GPTMS após 48h de imersão em NaCl 0,05 mol.L<sup>-1</sup>.

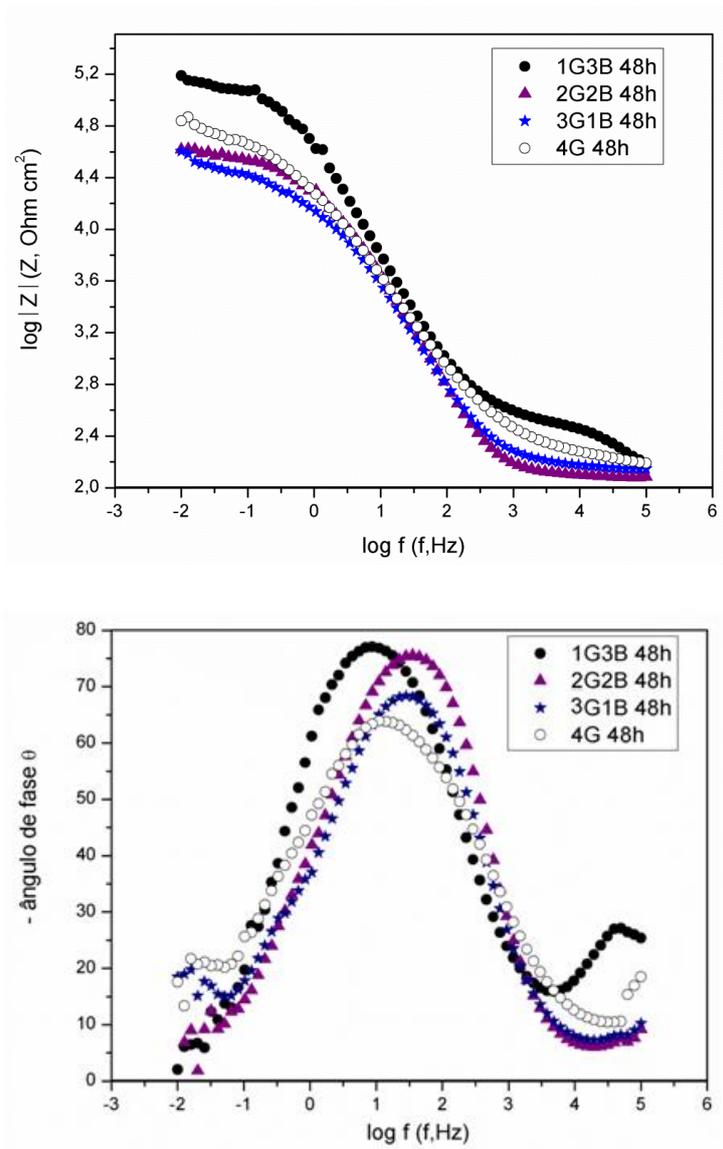


Figura 35: Diagramas de Bode para a liga AA2024-T3 revestida com (Desengraxe+HNO<sub>3</sub>)- (●) 1G3B, (▲) 2G2B, (★) 3G1B, (○) 4G, após 48h de imersão em NaCl 0,05 molL<sup>-1</sup>.

Verifica-se que a impedância total aumenta com o aumento da proporção de BTSE na mistura, assim como o máximo do ângulo de fase, que varia de  $-63^\circ$  para o 4GPTMS chegando próximo à  $-80^\circ$  para o revestimento obtido a partir de 1% GPTMS e 3% BTSE, indicando tendência para um comportamento difusional no primeiro caso o qual é substituído pelo comportamento capacitivo, de caráter mais protetor. No diagrama de Bode correspondente ao filme 1G3B é possível observar a existência de uma constante de tempo na alta frequência (ângulo de fase de aproximadamente  $-30^\circ$ ), que é atribuída à presença do revestimento protetor e não pode ser verificada para as demais proporções estudadas.

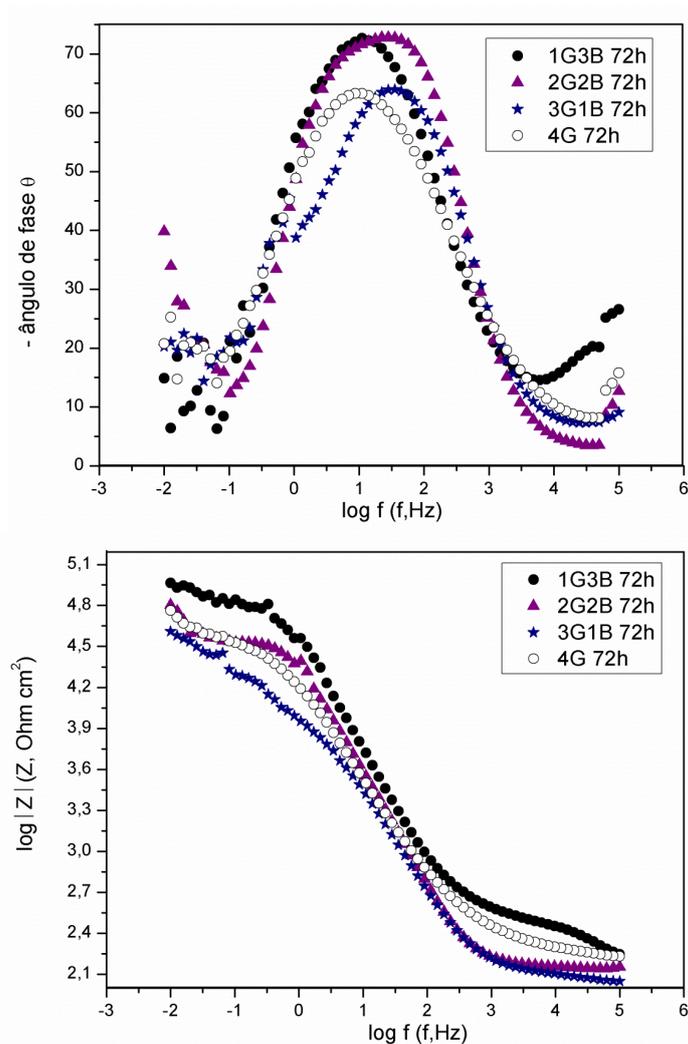


Figura 36: Diagramas de Bode para a liga AA2024-T3 revestida com (Desengraxe+HNO<sub>3</sub>)- (●) 1G3B, (▲) 2G2B, (★)3G1B, (○) 4G, após 72h de imersão em NaCl 0,05 molL<sup>-1</sup>.

Com o aumento do tempo de imersão para 72h (Figura 36) é evidente a diminuição nos valores de impedância total observados, demonstrando uma perda no desempenho anticorrosivo dos filmes, sendo aquele obtido a partir de 3G1B o que mais se degrada. A amostra 1G3B apresenta maior valor do módulo da impedância, e o maior valor de ângulo de fase na média frequência (-75) e na baixa frequência, ou seja, ainda o melhor desempenho dentre os filmes estudados.

Após 168h de imersão (Figura 37) 1G3B continua a apresentar o melhor desempenho. Os diagramas mostram que todos os filmes se degradaram permitindo a penetração de eletrólito e o conseqüente ataque do substrato. Verifica-se a presença de comportamento

indutivo nas razões 4GPTMS, 3GPTMS/1BTSE e 2GPTMS/2B2TSE nas frequências a partir de 81,9mHz, 15,96mHz e 20,15mHz, respectivamente. Este comportamento tem sido relacionado com a adsorção específica de íons  $\text{Cl}^-$  que atacam a liga, reduzindo a resistência de polarização das amostras [57].

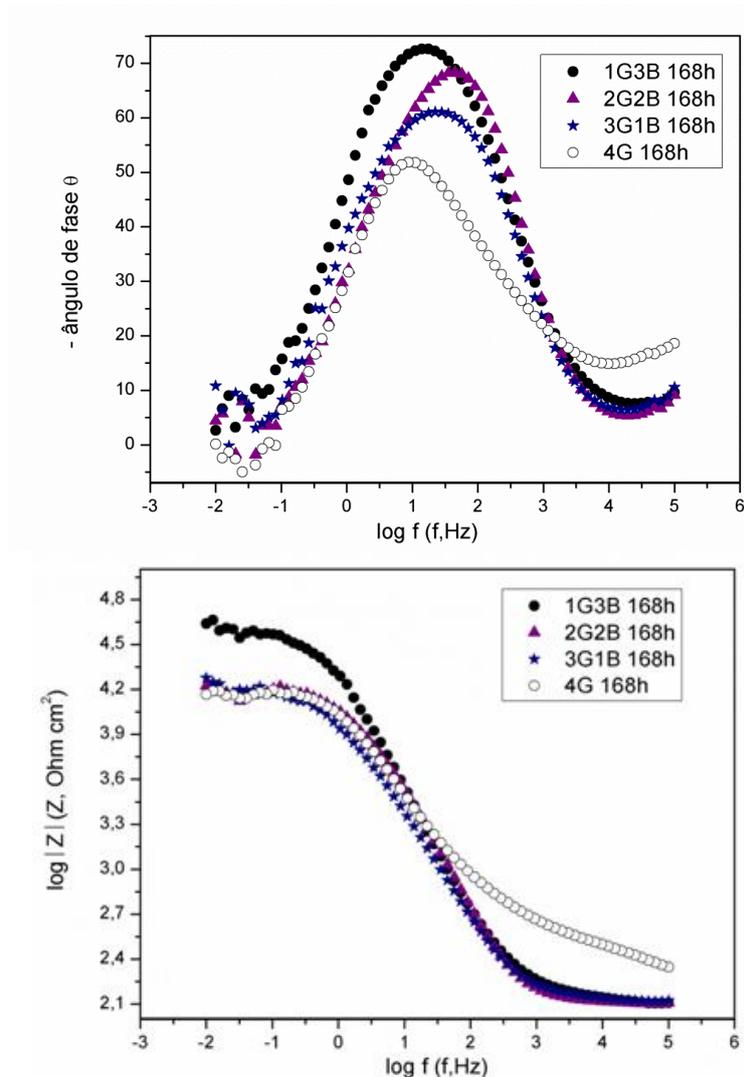


Figura 37: Diagramas de Bode para a liga AA2024-T3 revestida com (Desengraxe+ $\text{HNO}_3$ )- (●) 1G3B, (▲) 2G2B, (★) 3G1B, (○) 4G, após 168h de imersão em  $\text{NaCl}$   $0,05 \text{ molL}^{-1}$ .

Os resultados obtidos evidenciam que o desempenho anticorrosivo é dependente da razão GPTMS/BTSE empregada, e que com o aumento do tempo de imersão, a degradação da amostra pode ser minimizada com a escolha de um tratamento mais adequado, no caso aquele a partir de 1%GPTMS 3%BTSE.

A reticulação do filme através da formação das ligações Si-O-Si é de grande importância no desempenho anticorrosivo do sistema. A presença de um bissilano no revestimento, no caso BTSE, facilita a reticulação do filme, uma vez que o bissilano é capaz de formar filmes melhor organizados, com menos defeitos, devido a presença dos dois átomos de silício na estrutura. Uma boa reticulação do filme reduz a permeabilidade com relação aos ions  $\text{Cl}^-$ , bem como a redução dessa permeabilidade resulta no aumento da resistência e na obtenção de melhores propriedades anticorrosivas.

Um circuito equivalente (CE) foi usado para a simulação dos dados experimentais. O circuito empregado consta de 3 constantes de tempo e é dado por  $R_s(CPE_{AF}[R_{AF}(CPE_{MF}[R_{MF}W]])$  (Figura 38). Para as amostras 4GPTMS e 3GPTMS não foi possível realizar a simulação da constante de tempo na alta frequência ( $CPE_{AF}R_{AF}$ ) sendo o EC utilizado  $R_s(CPE_{MF}[R_{MF}W])$  muito empregado para descrição de filmes porosos [58,59].

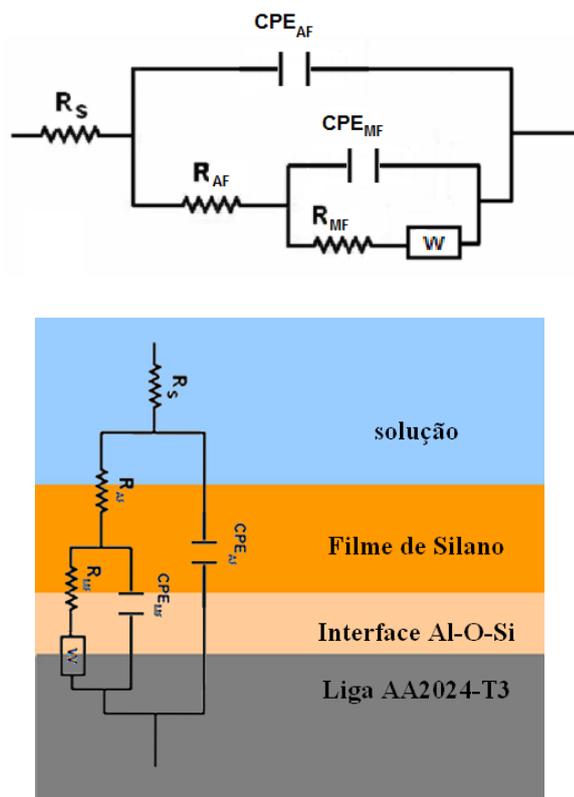


Figura 38: Representação do Circuito Elétrico Equivalente utilizado para simular os dados experimentais após 72h de imersão em  $\text{NaCl } 0,05 \text{ mol L}^{-1}$  e a sua associação ao sistema estudado.

A Tabela 6 apresenta os parâmetros obtidos após 72 horas de imersão, quando todas as amostras já apresentam desenvolvimento de atividade corrosiva. O erro da simulação foi inferior a 10%. O elemento constante de fase (CPE) é utilizado em substituição à capacitância, uma vez que os máximos de ângulo de fase observados diferem daquele de um capacitor ideal que é  $-90^\circ$ , sendo atribuído à heterogeneidade superficial e a distribuição de corrente e de potencial, diretamente relacionadas com a geometria do eletrodo [60].  $R_s$  representa a resistência entre a placa AA2024 revestida e o eletrodo de referência.  $R_{AF}$  e  $CPE_{AF}$  representam a resistência e a capacitância do filme de silano enquanto que  $R_{MF}$  e  $CPE_{MF}$  a resistência e capacitância da camada interfacial formada pelas ligações silano/metal e pelo filme de óxido respectivamente [21, 61].  $W$  é a impedância de Warburg que está relacionada à processos de difusão.

Tabela 6: Simulação das diferentes razões de GPTMS/BTSE, após 72 h de imersão em  $0,05 \text{ mol L}^{-1} \text{ NaCl}$

	<b>1G3B</b>	<b>2G2B</b>	<b>3G1B</b>	<b>4G</b>
$R_s$ (Ohm $\text{cm}^2$ )	116,3	140,3	115,6	193,7
$R_{AF}$ (kOhm $\text{cm}^2$ )	31,3	1,67	-	-
$CPE_{AF}$ ( $\mu\text{F cm}^{-2} \text{ s}^{n-1}$ )	1,26	1,73	-	-
$n_{HF}$	0,81	0,79	-	-
$R_{MF}$ (kOhm $\text{cm}^2$ )	46,5	26,9	17,4	37,6
$CPE_{MF}$ ( $\mu\text{F cm}^{-2} \text{ s}^{n-1}$ )	1,04	5,41	12,22	2,51
$n_{MF}$	0,85	0,89	0,79	0,74
$W$ (kOhm $\text{cm}^2 \text{ s}^{1/2}$ )	9,09	8,13	6,25	5,12

Maiores valores de  $R_{MF}$  e menores valores de  $CPE_{MF}$  associados ao maior valor da impedância de  $W$  foram observados para o revestimento obtido a partir de 1G3B indicando seu melhor desempenho frente à corrosão. Por sua vez o revestimento obtido a partir de 3%GPTMS 1%BTSE é o que apresenta os menores valores de  $R_{MF}$  e maiores valores de  $CPE_{MF}$  confirmando o seu baixo desempenho frente à corrosão.

Um gráfico de barras ilustrando  $R_{10\text{mHz}}$  em função do tempo de imersão para as proporções estudadas é apresentado na Figura 39. Nesta representação é possível ver claramente o melhor desempenho apresentado por 1G3B em todos os tempos de imersão.

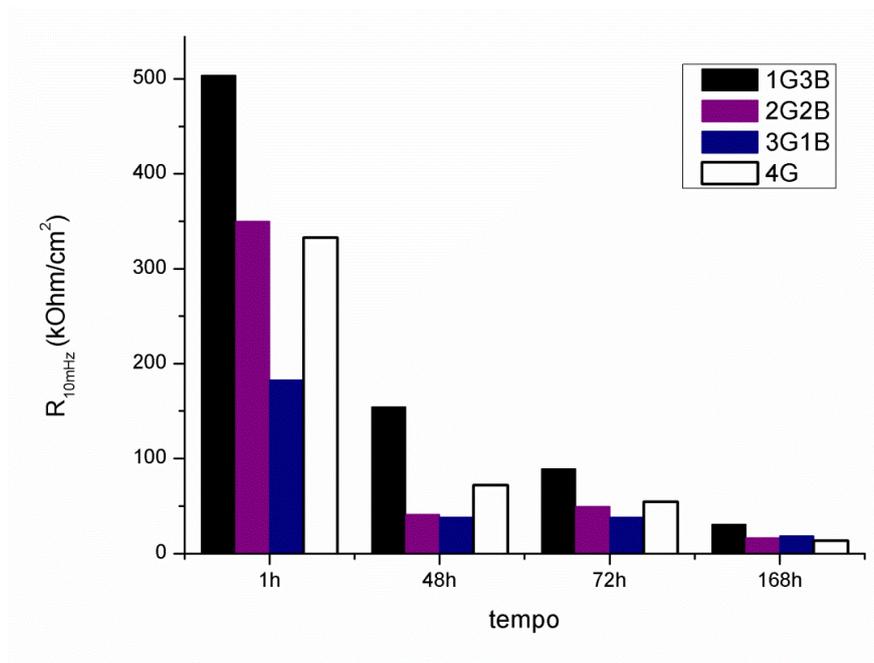


Figura 39: Representação em barra dos valores de  $R_{10mHz}$  obtido para as diferentes razões de GPTMS/BTSE empregadas.

A fim de caracterizar a solução silanizante foi realizada análise de infravermelho. A Figura 40 apresenta o espectro de infravermelho obtido para a solução 1G3B. Observa-se a existência de uma banda em  $3350\text{ cm}^{-1}$  que é atribuída ao estiramento do grupo O-H [30, 31, 62, 64]. Em  $2974\text{ cm}^{-1}$  e  $2887\text{ cm}^{-1}$  são observadas duas bandas referentes ao estiramento C-H presente presentes nas porções orgânicas dos silanos utilizados, bem como no etanol [30, 62- 64]. Bandas em  $1087\text{ cm}^{-1}$ ,  $1047\text{ cm}^{-1}$  foram observadas e são relacionadas ao estiramento assimétrico das ligações Si-O-Si [30, 31, 62, 64]. A presença de grupos SiOH pode ser observado pela existência da banda em  $879\text{ cm}^{-1}$  [30, 63, 65- 67]. A banda em torno de  $1150\text{ cm}^{-1}$  atribuída a Si-O-CH<sub>3</sub> e Si-O-CH<sub>2</sub> dos grupos metóxi e etóxi presentes na estrutura dos silanos não foi observada, um indicio do alto grau de hidrólise presente nesse tempo (72h) [68, 69]. Todas as atribuições realizadas são apresentadas na Tabela 7.

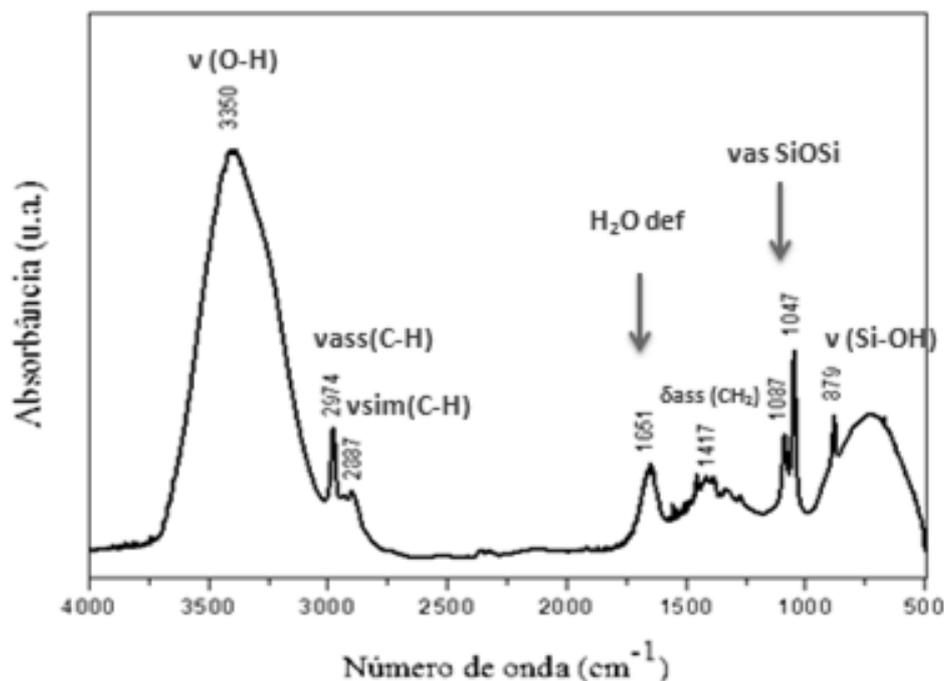


Figura 40: Espectro de infravermelho obtido para a solução silanizante com a razão 1G3B.

Tabela 7: Atribuição das bandas presentes no espectro de infravermelho da solução silanizante 1G3B.

Número de Onda ( $\text{cm}^{-1}$ )	Atribuição	Referências
3350	v(O-H)	30, 31, 62, 63
2974	vass(C-H) de $\text{CH}_3$	30, 62- 64
2887	vsim(C-H) de $\text{CH}_3$	30, 62-64
1651	$\text{H}_2\text{O def}$	64
1417	$\delta_{\text{ass}}(\text{CH}_2)$	62, 64
1087	vas SiOSi	30, 31, 62, 64
1047	vas SiOSi	30, 31, 62, 64
879	v(Si-OH)	30, 63, 65-67

Valores de ângulo de contato permitem relacionar a proteção contra a corrosão conferida pelos filmes de silano com o caráter hidrofóbico das amostras. Imagens de ângulo de contato obtidas para as diferentes proporções de GPTMS/BTSE são apresentadas na Figura 41. Os valores obtidos são mostrados na Tabela 8. Ângulos mais baixos foram observados

para os revestimentos com maior razão de GPTMS, isso pode ser relacionado à maior polaridade da estrutura que envolve o anel epóxi, sendo a liga revestida com 4GPTMS aquela que apresentou o menor ângulo de contato ( $64^\circ$ ), ou seja, houve uma maior molhabilidade da superfície.

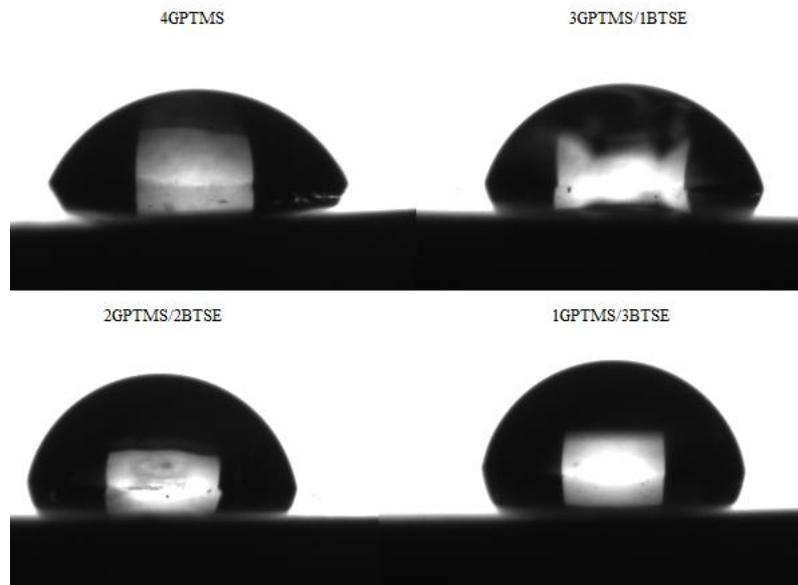


Figura 41: Imagens de ângulo de contato obtidas para as diferentes razões de GPTMS/BTSE.

Tabela 8: Valores de ângulo de contato obtidos para a liga recoberta com as diferentes razões GPTMS/BTSE.

Revestimento	Ângulo de Contato
4GPTMS	$64,0^\circ \pm 3,0^\circ$
3GPTMS/1BTSE	$71,8^\circ \pm 1,9^\circ$
2GPTMS/2BTSE	$79,3^\circ \pm 0,3^\circ$
1GPTMS/3BTSE	$79,3^\circ \pm 1,1^\circ$

### Conclusão Parcial

O presente estudo foi capaz de mostrar que a escolha da razão ideal entre os silanos estudados GPTMS/BTSE permite retardar a corrosão da superfície da liga AA2024-T3.

Dentre os filmes testados, aquele formado a partir da solução contendo 50% etanol 46% água 1% GPTMS e 3% BTSE foi o que apresentou melhor desempenho contra a corrosão em todos os tempos de imersão o que deve estar relacionado à presença do bissilano que confere maior hidrofobicidade à superfície e é capaz de produzir filmes com melhor reticulação da rede e maior propriedade barreira.

#### **5.4. INFLUÊNCIA DO TEOR DE ETANOL NO COMPORTAMENTO CORROSIVO DOS REVESTIMENTOS 1G3B**

Sendo definida a melhor proporção de silanos como 1G3B avaliou-se a influencia do teor de etanol do banho silanzante no comportamento corrosivo dos revestimentos 1G3B através de ensaios de EIE. A redução do teor de etanol nos banhos é de extrema importância, uma vez que a utilização dessa tecnologia na indústria é limitada pelo alto teor de álcool empregado.

A Figura 42 apresenta os diagramas de Bode para o revestimento 1G3B obtido a partir de soluções contendo 50% etanol e 90% etanol. Diagramas obtidos a partir de 90% etanol mostram uma sobreposição das constantes de tempo e valores de ângulo de fase em torno de  $-55^\circ$  que decresce para  $-45^\circ$  com o aumento do tempo de imersão, indicando um comportamento difusional. A impedância total (módulo de  $Z$ ) diminui com o tempo de imersão, o que deve estar relacionado à penetração de eletrólito através dos poros do filme. Sistemas obtidos a partir de 50% etanol apresentam maiores valores de  $\log |Z|$ , cerca de uma ordem de magnitude superior ao obtido com 90% etanol, para o mesmo tempo de imersão. A comparação entre os diagramas das amostras 1G3B em 168h de imersão e 90et 1G3B em 48h de imersão mostra que a degradação do revestimento é inferior no primeiro caso, mesmo com maior tempo de exposição.

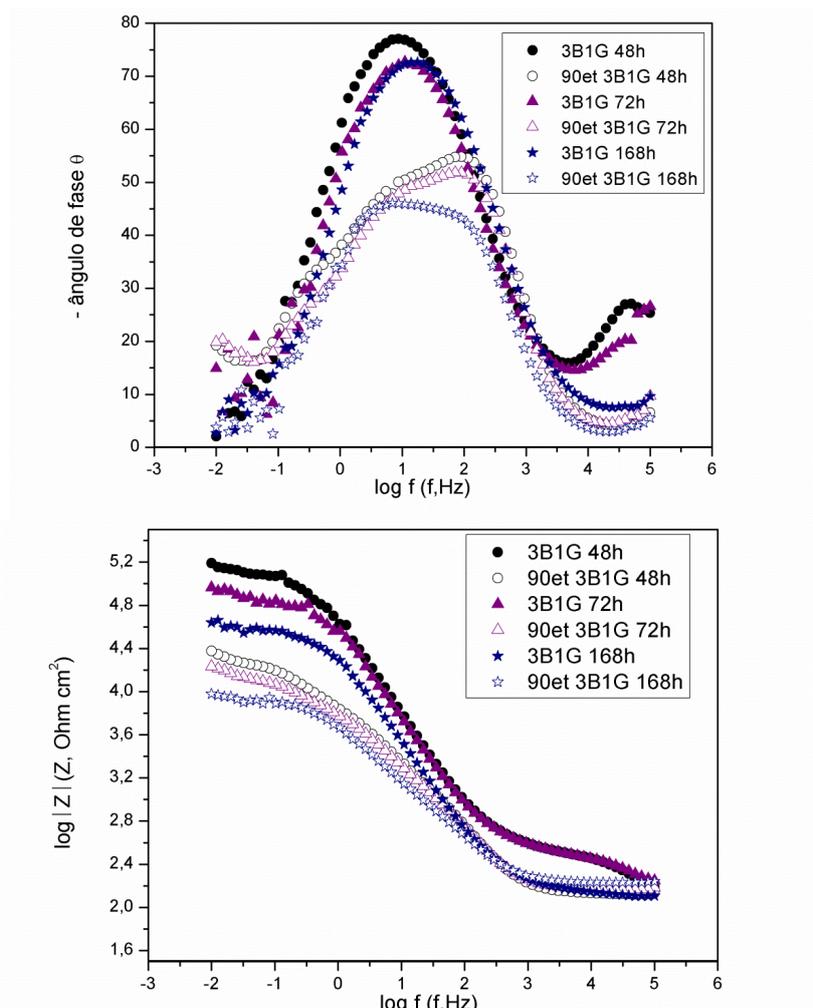


Figura 42: Diagramas de Bode para a liga AA2024-T3 revestida com 1G3B com diferentes teores de etanol, 50% (símbolos cheios) e 90% (símbolos vazados) após diferentes tempos de imersão em NaCl 0,05 molL<sup>-1</sup>.

Dalmoro estudou a influencia do teor de etanol em filmes obtidos a partir de VTMS/TEOS, sendo o resultado observado pela autora semelhante aquele apresentado na presente dissertação. Segundo esse trabalho os precursores de sílica VTMS/TEOS são preferencialmente dissolvidos em etanol, sendo que um menor do teor deste solvente na solução acarreta na solvatação das espécies por etanol. Espécies solvatadas não condensam facilmente e, portanto um maior número de moléculas ativas está disponível para interagir com a superfície metálica e formar um filme mais uniforme [64]. Na presente dissertação utiliza-se como um dos precursores BTSE, esse silano apresenta características hidrofóbicas [68] e, portanto sua solubilização em água não é tão facilitada, estando de acordo com o proposto por Dalmoro.

Análise de infravermelho da solução contendo 90et 1G3B foi realizada a fim de confirmar a presente hipótese. A Figura 43 apresenta o espectro obtido. As atribuições são realizadas conforme citado na Tabela 7. A banda referente à deformação da água em  $1651\text{cm}^{-1}$  não está evidente no espectro enquanto que aquelas que correspondem ao estiramento C-H presentes nas porções orgânicas dos silanos utilizados e no etanol em  $2974\text{cm}^{-1}$  e  $2887\text{cm}^{-1}$  são mais pronunciadas.

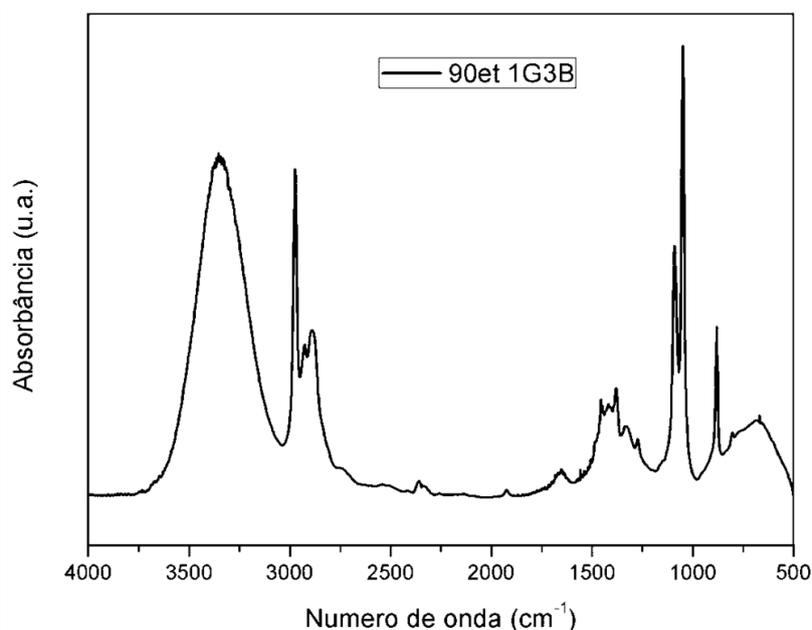


Figura 43: Espectro de infravermelho obtido para a solução 90et 1G3B.

A razão entre as bandas em  $1047\text{cm}^{-1}$  e  $879\text{cm}^{-1}$  referentes ao vas SiOSi e  $\nu(\text{Si-OH})$  respectivamente pode ser usada para monitorar o grau de condensação da solução [26]. A razão vas SiOSi/ $\nu(\text{Si-OH})$  obtida para a solução contendo 90% etanol foi de 2,9 enquanto a solução obtida a partir de 50% etanol foi de 1,6 conforme o espectro apresentado na seção 4.3 (Figura 37) estando de acordo com o esperado e proposto acima.

### Conclusão Parcial

Revestimentos obtidos a partir de 50% etanol apresentam a vantagem da redução da quantidade de álcool no banho silanizante, o que confere maior sustentabilidade a este processo. O presente trabalho mostrou que estes filmes possuem melhor desempenho frente à corrosão, comparativamente aos que contém 90% de álcool. Através da análise de infravermelho foi proposto que este comportamento pode estar relacionado à maior

disponibilidade de grupos silanóis que reagem com a superfície metálica formando filmes mais uniformes.

### 5.5. ADIÇÃO DE ÁCIDOS FOSFÔNICOS AO REVESTIMENTO 1G3B

Inicialmente testou-se a adição de ácido octadecil fosfônico ao revestimento 1G3B. A Figura 44 apresenta os diagramas de Bode obtidos para este revestimento em diferentes tempos de imersão em  $0,05 \text{ mol L}^{-1} \text{ NaCl}$ . Os diagramas apresentam apenas uma constante de tempo na média frequência assemelhando-se ao metal nu. Os valores de impedância total observados também diminuem com a adição do ácido octadecil fosfônico ao revestimento. O ODPa apresenta uma longa cadeia carbônica em sua estrutura (18 átomos de carbono), a adição desse ácido é capaz de prejudicar a reticulação da rede de silano, formando revestimentos com maiores defeitos e, portanto mais suscetíveis ao ataque do eletrólito.

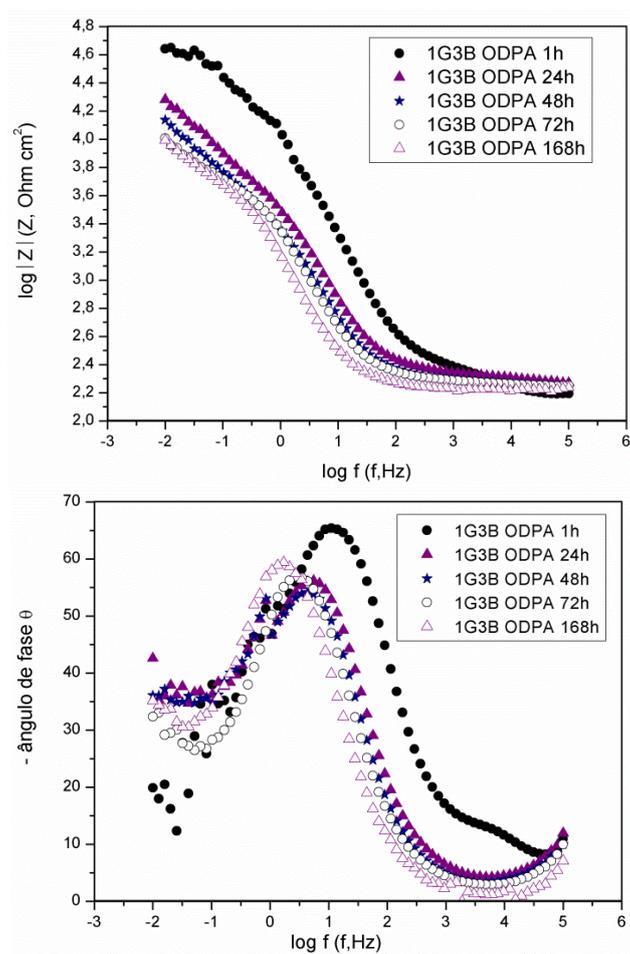


Figura 44: Diagramas de Bode para a liga AA2024-T3 em presença do filme 1G3B ODPa após (●) 1h, (▲) 24h, (★) 48h, (○) 72h e (△) 168h de imersão em  $\text{NaCl } 0,05 \text{ molL}^{-1}$ .

Devido à presença dessa longa cadeia carbônica o ODPA é capaz de tornar o revestimento mais hidrofóbico [46, 47]. O ângulo de contato observado para a superfície da liga AA2024-T3 em presença do filme 1G3B ODPA foi de  $71,6^{\circ} \pm 0,7^{\circ}$ , sendo menor que o verificado para o revestimento na ausência de ácido fosfônico ( $79,3^{\circ} \pm 1,1^{\circ}$ ). Conforme a literatura, os ácidos fosfônicos são capazes de reagir com o anel epóxi presente no GPTMS resultando na abertura do anel e na existência de uma estrutura ainda mais polar e hidrofílica [35]. Ou seja, a pequena variação no valor de ângulo de contato se deve à compensação entre a abertura do anel que confere hidrofiliabilidade à superfície e a adição da longa cadeia carbônica que, em contrapartida, confere hidrofobicidade ao filme.

Obtendo-se um mau desempenho para aqueles filmes obtidos com adição de ODPA testou-se a adição de EDTPO ao revestimento 1G3B. Segundo a literatura a incorporação desse ácido fosfônico é capaz de melhorar as propriedades anticorrosivas de filmes de silano [30, 35, 48]. A Figura 45 apresenta o diagrama de Bode obtido para o revestimento 1G3B EDTPO.

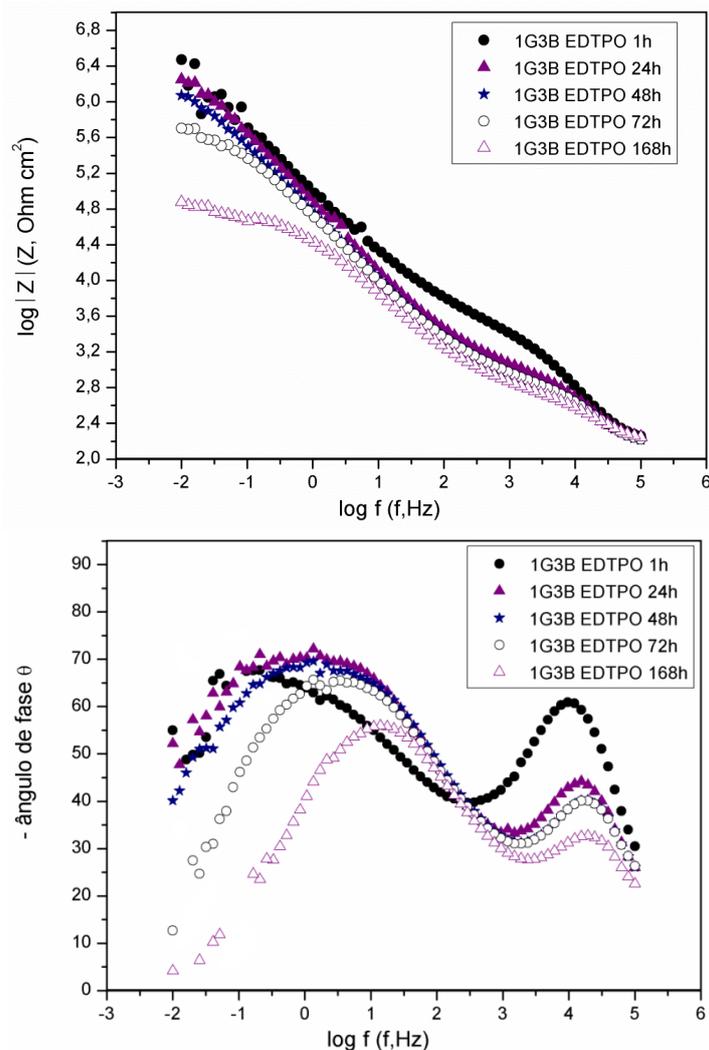


Figura 45: Diagramas de Bode para a liga AA2024-T3 em presença do filme 1G3B EDTPO após (●) 1h, (▲) 24h, (★)48h, (○) 72h e (△) 168h de imersão em NaCl 0,05 molL<sup>-1</sup>.

A incorporação deste ácido fosfônico ao filme provoca uma significativa modificação nos diagramas de EIE onde se verifica um aumento da resistência de corrosão e do ângulo de fase. O diagrama de Bode apresenta na região de alta frequência a presença de uma constante de tempo relacionada ao filme de silano, onde o máximo do valor do ângulo de fase diminui com o tempo de imersão. Na região da média frequência a constante de tempo apresenta-se alargada em 24h e 48h, ocorrendo um estreitamento dessa constante em 72hs, assim como o valor máximo do ângulo de fase que diminui com o aumento do tempo de imersão. Após 168 horas de imersão o valor de impedância total decresce cerca de duas ordens de magnitude, indicando degradação do revestimento e o desenvolvimento de atividade corrosiva.

O CE proposto consta de duas constantes de tempo (na alta e na média frequência) para os tempos de 24h e 48hs e 72h de imersão e é descrito por  $R_s(CPE_{AF}[R_{AF}(CPE_{MF}R_{MF})])$ . Em 168h de imersão ocorre o aparecimento de Warburg sendo então o circuito equivalente proposto formado por três constantes de tempo e é descrito por  $R_s(CPE_{AF}[R_{AF}(CPE_{MF}[R_{MF}W])])$  (Figura 38). A simulação do filme 1G3B EDTPO após 24h, 72h e 168h de imersão em  $NaCl\ 0,05\ mol\ L^{-1}$  é apresentada na Tabela 9 e o circuito equivalente utilizado para a simulação em 24 e 72h é apresentado na Figura 46.

Tabela 9: Simulação do filme 1G3B EDTPO após 24h, 72h e 168h de imersão em  $NaCl\ 0,05\ mol\ L^{-1}$ .

	24h	72h	168h
$R_s\ (Ohm\ cm^2)$	115,8	104,0	112,8
$R_{AF}\ (KOhm\ cm^2)$	1,41	1,03	0,49
$CPE_{AF}\ (\mu F\ cm^{-2}\ s^{n-1})$	0,04	0,03	0,03
$n_{AF}$	0,74	0,72	0,68
$R_{MF}\ (MOhm\ cm^2)$	5,0	0,54	0,060
$CPE_{MF}\ (\mu F\ cm^{-2}\ s^{n-1})$	0,06	0,06	0,05
$n_{MF}$	0,77	0,75	0,70
$W(kOhm\ cm^2\ s^{1/2})$	-	-	3,57

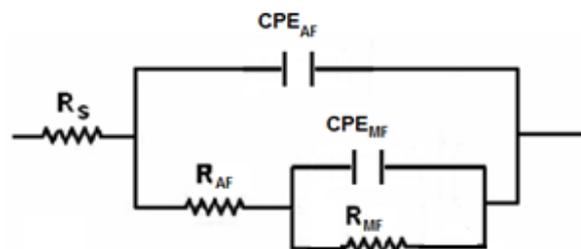


Figura 46: CE proposto para o filme 1G3B EDTPO após 24he 72h de imersão.

O processo da alta frequência (AF) associado ao filme de silano foi detectado em torno de 15,4 kHz para 24h e 48 h e o da MF em torno de 1,35Hz. À medida que aumenta o tempo de imersão verifica-se que os processos da MF são deslocados para valores maiores de frequência indicando a antecipação de atividade corrosiva. Em 168h ocorre o surgimento de uma terceira constante de tempo em BF com valor de frequência em torno de 208 mHz. A Tabela 10 trás os valores de frequência associados aos processos de alta, baixa e média frequência.

Tabela 10: Valores de frequência associados aos processos na alta, baixa e média frequência.

	$f_{AF}$	$f_{MF}$	$f_{BF}$
24h	15,43kHz	1,35Hz	-
48h	15,43kHz	1, 69Hz	-
72h	19,46kHz	2,72Hz	-
168h	19,46kHz	13,96 Hz	208,4mHz

A evolução da resistência e capacitância na alta e na média frequência é apresentada na Figura 47. A resistência na média frequência está diretamente ligada ao desempenho anticorrosivo dos filmes, uma vez que a constante de fase nessa região de frequências está associada à camada intermediária formada pela rede de sílica e a superfície metálica. Essa camada é o último obstáculo antes da penetração do eletrólito na superfície. Ambas as resistências decrescem com o tempo de imersão, sendo que  $R_{MF}$  varia de 5 MOhm cm<sup>2</sup> em 24h para 60,0 kOhm cm<sup>2</sup> em 168h. Os valores de  $CPE_{MF}$  e  $CPE_{AF}$  observados foram bastante baixos, o que está de acordo com os filmes finos que são formados em presença de BTSE.

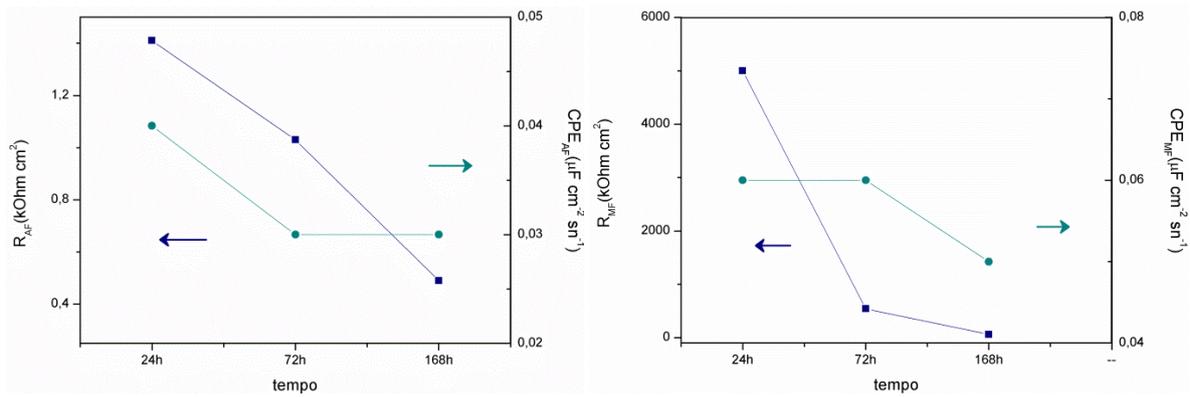


Figura 47: Evolução dos parâmetros  $R_{AF}$ ,  $R_{MF}$ ,  $CPE_{AF}$  e  $CPE_{MF}$  para a liga AA2024-T3 revestida com 1G3B EDTPO.

A Figura 48 trás a comparação entre os diagramas de Bode do filme 1G3B com aquele que contém EDTPO. É possível observar o aumento do máximo do ângulo de fase na alta frequência, relacionado ao melhor desempenho daquele revestimento que contém o ácido fosfônico. A constante de tempo na alta frequência está associada ao revestimento, máximos de ângulo de fase maiores, conforme observados, indicam revestimentos mais compactos, menos porosos e com melhores propriedades anticorrosivas. O módulo de impedância total também é maior para 1G3B EDTPO cerca de uma ordem de magnitude superior ao revestimento obtido na ausência desse ácido fosfônico.

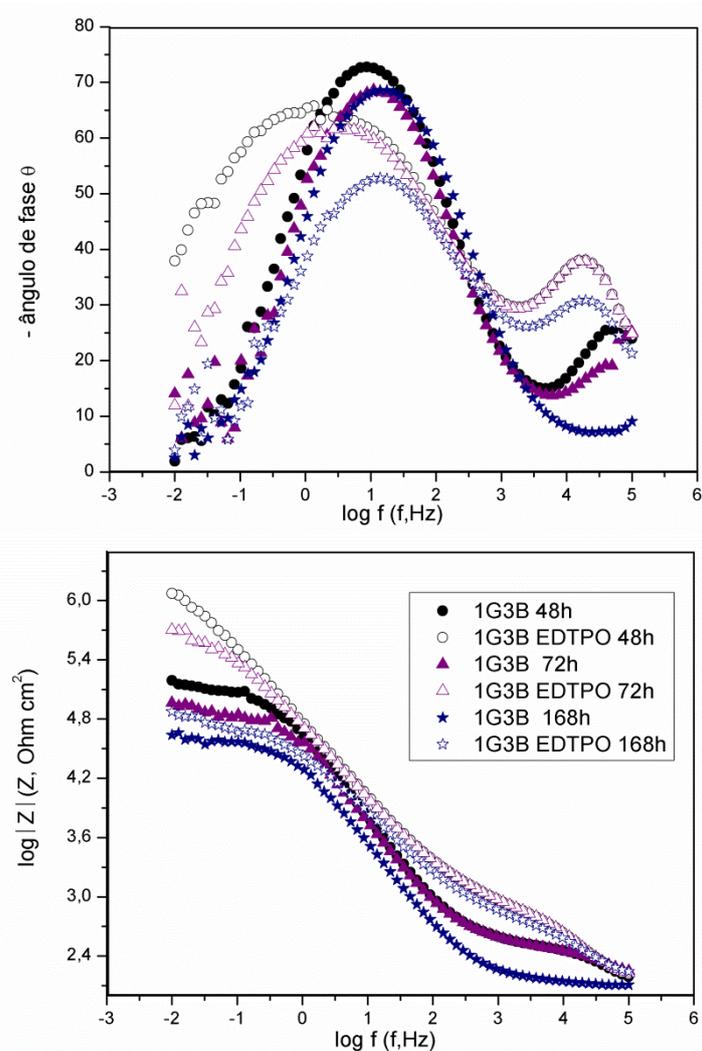


Figura 48: Diagramas de Bode para a liga AA2024-T3 revestida com 1G3B e 1G3B EDTPO após diferentes tempos de imersão em NaCl 0,05 molL<sup>-1</sup>.

O ângulo de contato observado para o filme 1G3B contendo EDTPO foi de  $61,7^\circ \pm 1,4^\circ$ . Em comparação ao valor observado para o filme na ausência do ácido fosfônico ( $79,3^\circ \pm 1,1^\circ$ ) observa-se que o revestimento adquire hidroflicidade em presença do EDTPO o que pode ser explicado novamente pela abertura do anel epóxi presente na estrutura do GPTMS que ocorrem em presença do ácido fosfônico. Dessa forma o melhor desempenho desses filmes é justificado pela formação de uma rede de sílica melhor reticulada, que propicia a formação de filmes mais uniformes e menos porosos, melhorando sua propriedade barreira. Os resultados obtidos estão em acordo com a literatura [35].

Investigando a hipótese de que o ácido fosfônico auxiliaria na reticulação da rede de sílica, estudou-se o desempenho de revestimentos obtidos quando o EDTPO era incorporado à solução após a hidrólise. A Figura 49 apresenta os diagramas de Bode para esse revestimento em diferentes tempos de imersão e apresenta os diagramas de 1G3B EDTPO para comparação.

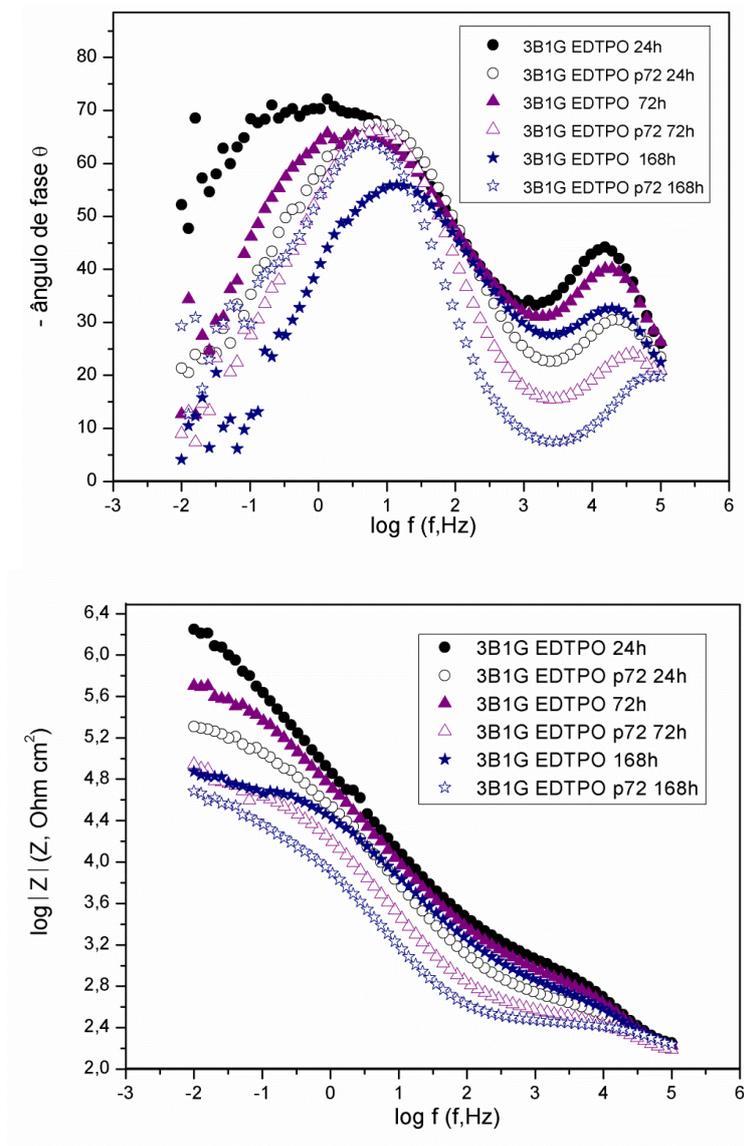


Figura 49: Diagramas de Bode para a liga AA2024-T3 em presença do filme 1G3B EDTPO (símbolos cheios) e 1G3B EDTPO p72 (símbolos vazados) após (●) 24, (▲) 72h e (★) 168h, de imersão em NaCl 0,05 molL<sup>-1</sup>.

A constante de tempo na alta frequência é muito mais evidente para os revestimentos 1G3B EDTPO cujo ácido fosfônico foi incorporado antes da hidrólise. Conforme citado anteriormente, essa constante de fase está relacionada ao filme depositado sobre a liga. Um maior valor do máximo de ângulo de fase é um indício de um revestimento melhor reticulado, menos poroso e com propriedade barreira superior.

Avaliou-se também a influência do aumento do teor de etanol nos banhos contendo EDTPO. Observou-se um comportamento semelhante àquele observado na ausência do EDTPO. A Figura 50 apresenta a evolução dos valores de  $R_{10\text{mHz}}$  para ambos os revestimentos com o tempo de imersão. Os filmes se degradam com o tempo de imersão, e isso pode ser percebido pela redução nos valores de  $R_{10\text{mHz}}$ . Após 168h o filme obtido a partir de 50et apresenta  $R_{10\text{mHz}}$  pelo menos três vezes superior aquele obtido a partir de 90et. Ainda que ocorra a degradação dos revestimentos, após maiores tempo de imersão, e que aquele obtido a partir de 50% etanol se iguale ao obtido a partir de 90% de álcool, o seu uso se justifica por apresentar maior sustentabilidade. Outro aspecto a ressaltar é que o tratamento com silanos é realizado anteriormente ao processo de pintura, que se constitui na etapa final. Um trabalho anterior utilizou diferentes precursores (TEOS e VTMS) com a incorporação de ácido fosfônico (DETAPO) seguido por tratamento de pintura [45]. Foi observado através de testes de corrosão acelerada que a presença do filme de silano e sua funcionalização com DETAPO conferia maior resistência à corrosão. Dalmoro em seu trabalho [64] realizou um procedimento semelhante observou bons resultados após 60 dias de submissão das amostras ao teste de corrosão acelerada. A amostra revestida com silanos VTMS/TEOS obtida a partir de 50% de etanol com incorporação de EDTPO apresentou poucos sinais de delaminação da pintura enquanto que a liga que foi apenas polida antes da deposição da pintura já apresentava grandes sinais de corrosão. Esses resultados tornam esse processo ainda mais atrativo para aplicação industrial.

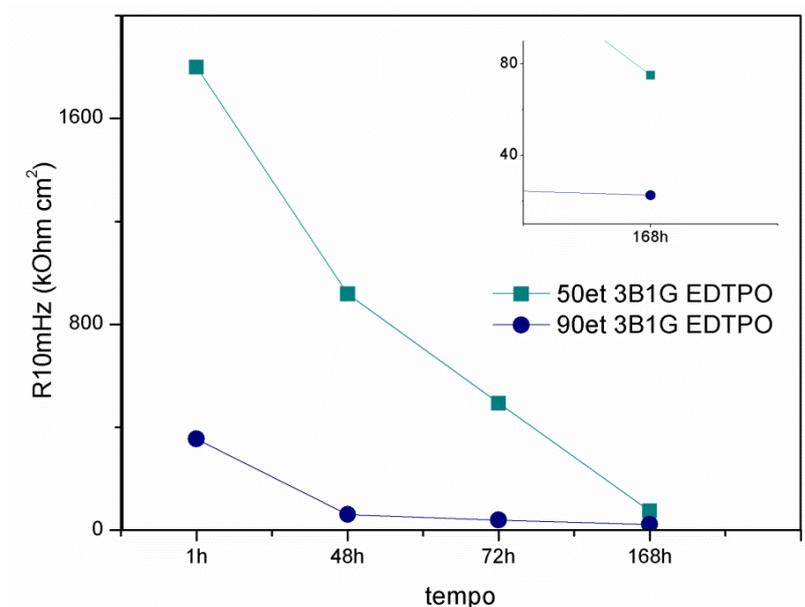


Figura 50: Evolução dos valores de  $R_{10\text{mHz}}$  para 50et 1G3B EDTPO e 90et 1G3B EDTPO com o tempo de imersão em solução  $0,05 \text{ mol L}^{-1} \text{ NaCl}$ .

Avaliou-se ainda o desempenho dos revestimentos obtidos a partir de 50% etanol em testes de polarização potenciodinâmica. As curvas de polarização anódicas são apresentadas na Figura 51. Ocorre um deslocamento das curvas referentes aos revestimentos para menores valores de corrente quando comparadas a liga nua. Não foram observadas diferenças expressivas entre as curvas dos filmes obtidos na ausência e presença de EDTPO. O mesmo acontece para os valores de potencial de corrosão. A liga nua apresenta um potencial de corrosão ligeiramente mais negativo que as curvas das amostras revestidas.

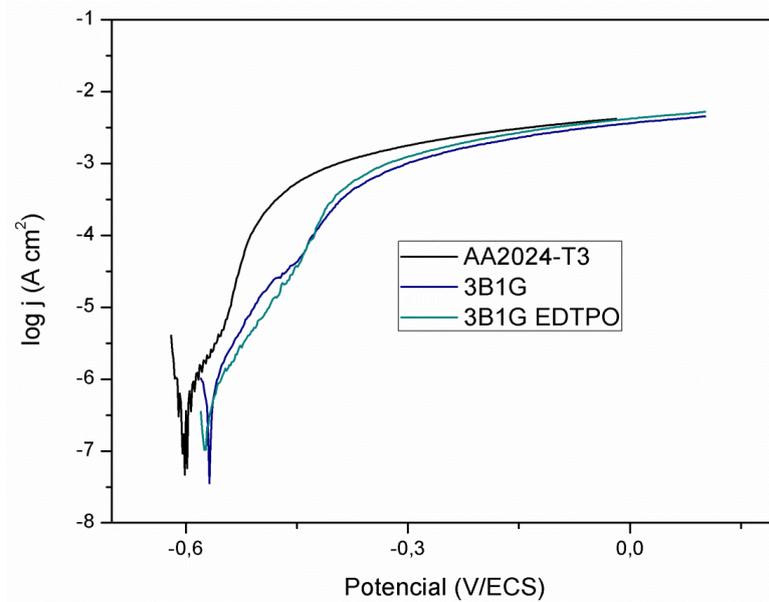


Figura 51: Curvas de polarização anódica para a liga nua (—), 1G3B (—) e 1G3B EDTPO (—) utilizando-se velocidade de varredura de 2mV/s partindo do Ecorr +600mV.

Realizou-se a análise de microscopia de força atômica a fim de avaliar as características da superfície metálica não revestida e revestida com 1G3B e 1G3B EDTPO. A Figura 52 apresenta imagens obtidas em duas diferentes regiões para a liga nua. É evidente a presença de ranhuras que são provindas do polimento mecânico.

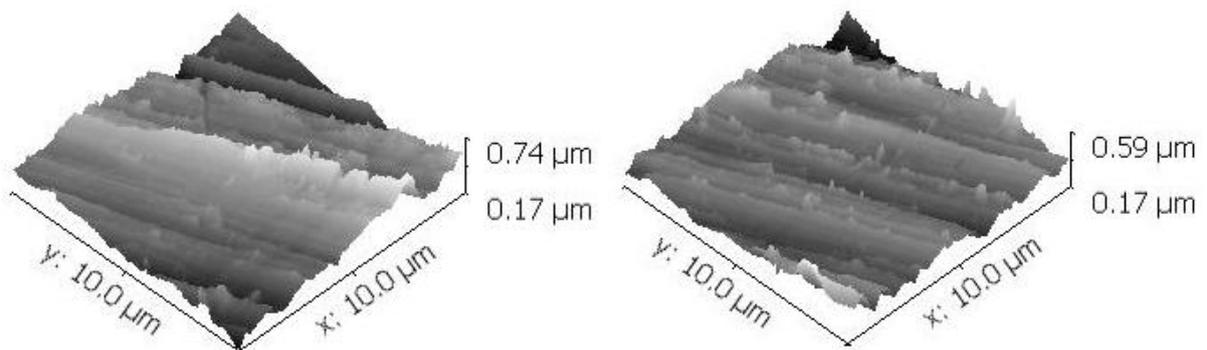


Figura 52: Imagens de AFM obtidas para duas diferentes regiões da liga AA2024-T3 nua.

A presença do revestimento 1G3B é confirmada na existência de uma superfície mais homogênea quando esse revestimento é depositado, não sendo as ranhuras da liga tão evidentes (Figura 53).

Hoikkanen e colaboradores [71] observaram algo semelhante ao estudarem filmes de N-( $\beta$ -aminoetil)- $\gamma$ -aminopropiltrimetoxissilano depositados sobre o aço inoxidável. Quando os filmes eram obtidos a partir de soluções com baixa concentração de silano (0,25%) a topografia do substrato metálico era visível, mesmo após o revestimento, indicando a formação de filmes finos. Ao estudarem filmes obtidos a partir de 1% do silano os autores conseguiram obter um bom recobrimento da superfície, onde a topografia relacionada à superfície metálica não era mais percebida visualmente.

Montemor e colaboradores ao depositar revestimentos à base de BTSE sobre aço galvanizado [37] e BETESPT sobre a liga AA2024-T3 [70] obtiveram resultados semelhantes. Mesmo após a deposição dos filmes ranhuras presentes na liga ainda eram visíveis e isso pode ser atribuído à formação de filmes finos.

No caso desse estudo há uma combinação entre os silanos GPTMS e BTSE, porém o revestimento investigado é majoritariamente formado pelo bissilano o que justifica a existência de filmes finos sobre a superfície da liga AA2024-T3. Neste caso observa-se um recobrimento parcial da superfície uma vez que os defeitos na superfície não são mais tão visíveis quanto na liga nua.

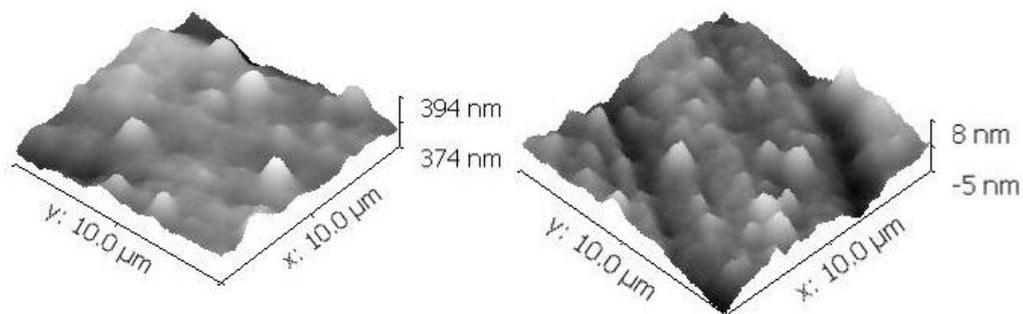


Figura 53: Imagens de AFM obtidas para duas diferentes regiões da liga AA2024-T3 revestida com 1G3B.

A adição de EDTPO ao revestimento resulta em uma superfície ainda mais uniforme onde as ranhuras do polimento já não podem mais ser observadas (Figura 54), o que indica a formação de filmes mais densos com a adição do ácido fosfônico [35]. No estudo anteriormente citado realizado por Montemor e colaboradores [37] o mesmo comportamento foi observado quando partículas de sílica foram adicionadas ao revestimento.

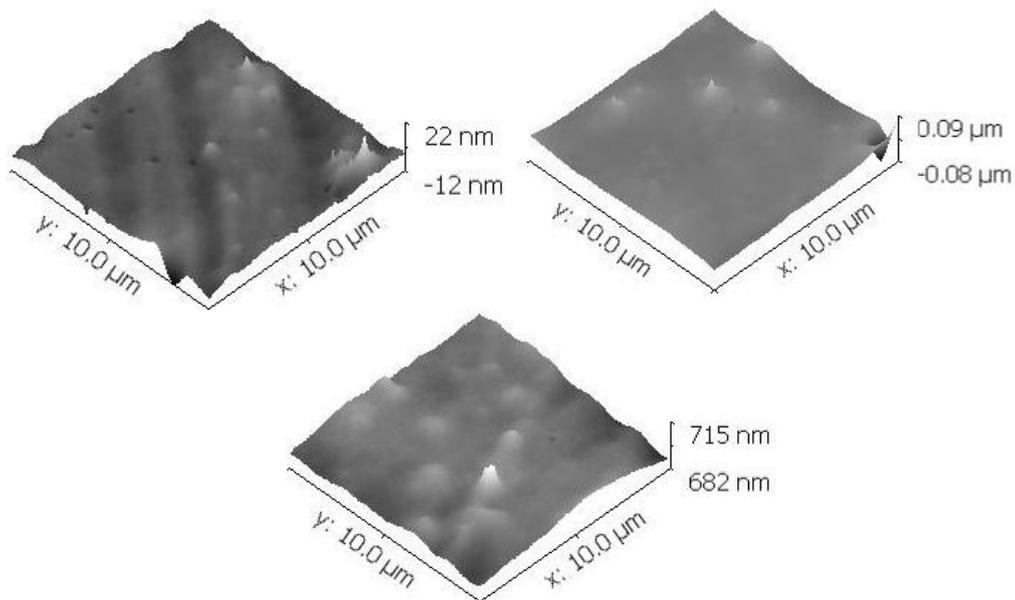


Figura 54: Imagens de AFM obtidas para três diferentes regiões da liga AA2024-T3 revestida com 1G3B EDTPO.

Análises de infravermelho foram realizadas do banho 1G3B contendo EDTPO (Figura 55) e esse resultado foi comparado com o espectro obtido para banho na ausência desse ácido fosfônico (Figura 34). Novamente as atribuições no espectro foram realizadas de acordo com a Tabela 7.

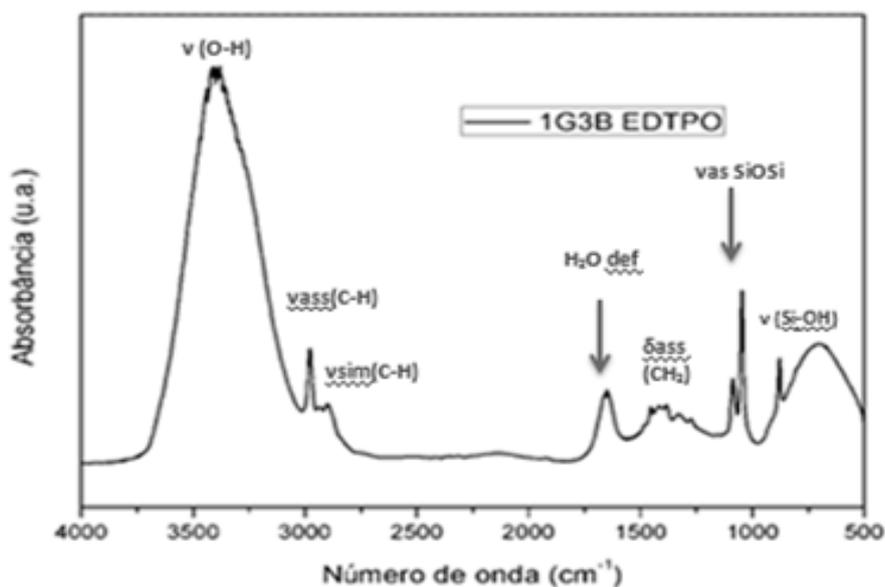


Figura 55: Espectro de infravermelho obtido para a solução 1G3B EDTPO após 72h de hidrólise.

Foram observadas as mesmas bandas anteriormente detectadas para a solução silanizante na ausência do ácido fosfônico. A banda em  $1315\text{cm}^{-1}$  que seria atribuída a ligação P=O não foi observada, provavelmente devido à baixa concentração do ácido fosfônico nessa solução ( $3,75 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$ ).

Análises de XPS foram realizadas a fim de se obter maior clareza quanto à presença de EDTPO no revestimento. Os espectros de XPS da liga nua obtidos em diferentes energias de excitação são apresentados na Figura 56. A presença de alumínio e oxigênio pode ser observada conforme o esperado. A presença de carbono pode ser atribuída à adsorção de contaminação de hidrocarbonetos contida no ar, conhecida como carbono adventício. Cloro e nitrogênio, por sua vez, são provenientes de contaminações durante o manuseio da amostra no laboratório. Observa-se também a presença de silício que está de acordo com a composição da liga e pode ser atribuído às partículas intermetálicas (Tabela 1). Em energia de excitação igual à 500eV não é observado o pico referente ao oxigênio, uma vez que esse componente é observado em energias superiores ( $\text{O}_{1s} \sim 531\text{eV}$ ) [72]. Pode ser observado na figura que a contaminação com nitrogênio é muito superficial, já que o sinal  $\text{N}_{1s}$  diminui com o decréscimo da energia de excitação até quase desaparecer a 500 eV de energia de excitação.

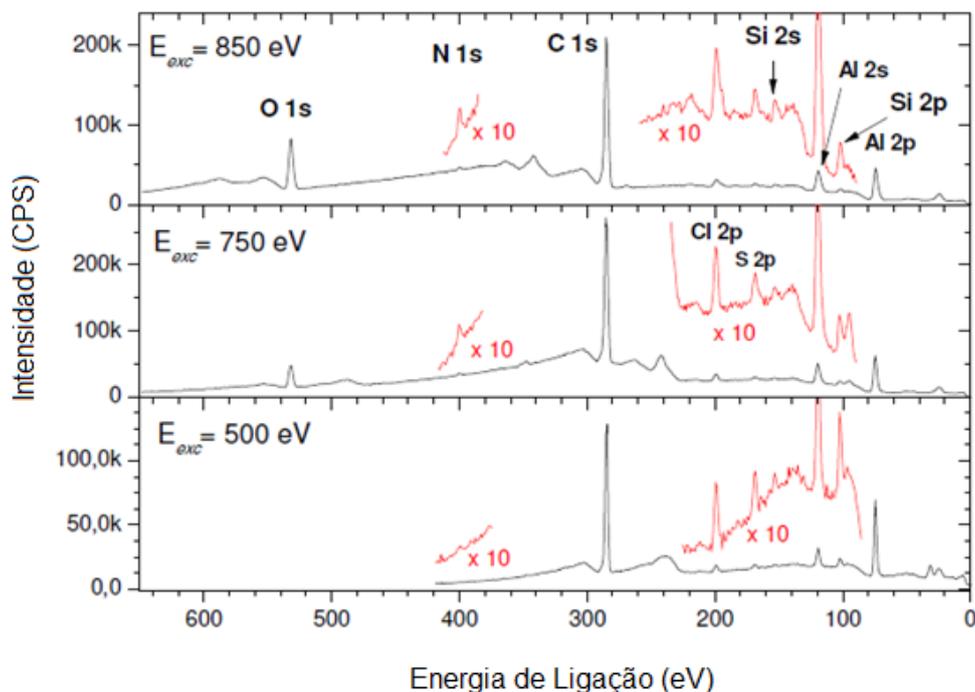


Figura 56: Espectro de varredura (survey) de XPS para a liga AA2024-T3 apenas polida em diferentes energias de excitação.

O espectro de varredura de XPS para a liga AA2024-T3 revestida com 1G3B EDTPO é apresentado na Figura 57. Para essa amostra observa-se apenas a presença de sinais expressivos para silício ( $Si_{2s} \sim 151\text{eV}$ ,  $Si_{2p} \sim 99\text{eV}$ ), carbono ( $C_{1s} \sim 285\text{eV}$ ) e oxigênio [73]. Sinais de alumínio ( $Al_{2s} \sim 118\text{eV}$ ,  $Al_{2p} \sim 73\text{eV}$ ) pouco intensos são consistentes com a formação de filmes de silano sobre a superfície metálica [64, 73]. A presença de carbono, nesse caso pode ser atribuída tanto à absorção do ar quanto aos silanos presentes na superfície metálica. Mesmo com aumento da energia de excitação de 500eV para 850eV o fósforo presente na estrutura do ácido fosfônico não foi observado nessa amostra. Segundo estudos anteriores [48, 64, 74], este comportamento pode ser explicado considerando que em filmes de silanos com incorporação de ácido fosfônico, o fósforo encontra-se ligado à superfície metálica, enquanto que a sílica está disposta sobre esses átomos, dessa forma a detecção desse átomo por XPS é dificultada.

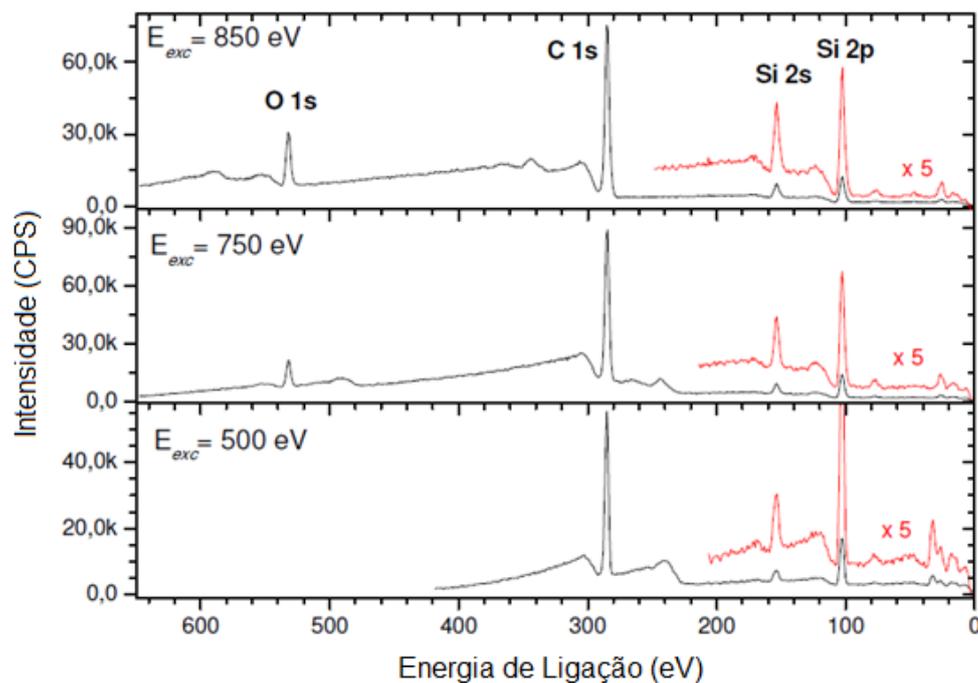


Figura 57: Espectro de varredura (survey) de XPS para a liga revestida com 1G3B EDTPO em diferentes energias de excitação.

A fim de se observar a presença de fósforo e confirmar a hipótese acima foi realizada a análise de XPS de uma amostra revestida com 1G3B EDTPO que antes de ir à estufa foi lavada com água para que as camadas de silano externas fossem eliminadas, conforme

mostrado no esquema da Figura 58. A figura 59 apresenta o espectro de varredura de XPS para essa amostra em diferentes energias de excitação.

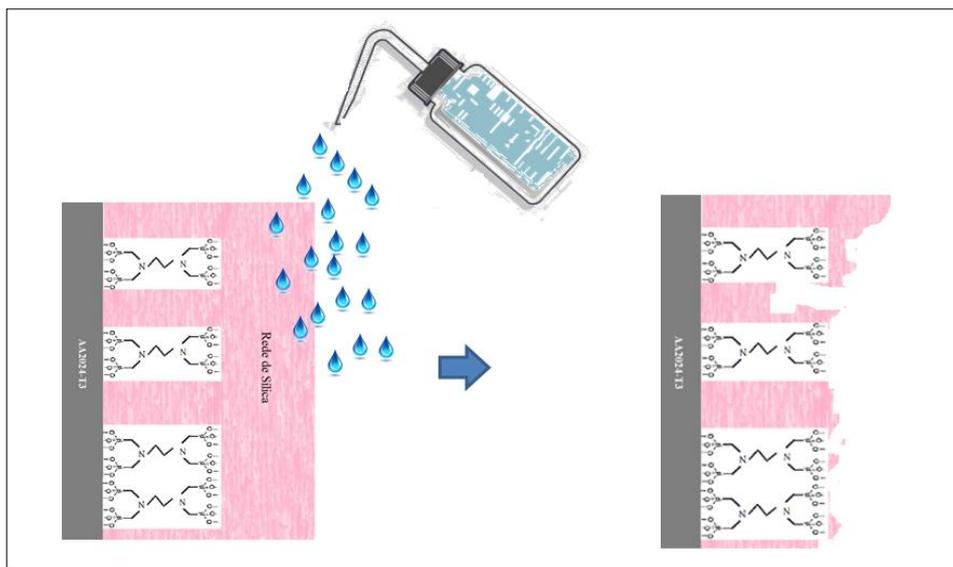


Figura 58: Esquema proposto para a eliminação da camada externa de sílica.

Carbono e oxigênio continuam presentes no espectro. Os picos referentes à  $Al_{2p}$  e  $Al_{2s}$  estão mais evidentes, o que é esperado, uma vez que grande parte do filme é removido durante a lavagem. Os picos atribuídos a  $Si_{2p}$  e  $Si_{2s}$  ficam menos intensos, outro resultado da eliminação de parte do revestimento presente. Ainda que em baixa intensidade, a presença de fósforo pode ser confirmada pela existência dos picos referentes à  $P_{2p}$  e  $P_{2s}$  no espectro, confirmando a hipótese de que o fósforo estava presente na amostra, porém sua detecção era dificultada pela presença da camada de sílica. Em estudos semelhantes apresentados nessa dissertação foi observada a presença de fósforo através de XPS apenas após 40 minutos de ataque químico da amostra, sendo vantajosa a técnica aqui proposta uma vez que após a lavagem a amostra não necessitou nenhum tratamento especial para a detecção desse elemento [64,73].

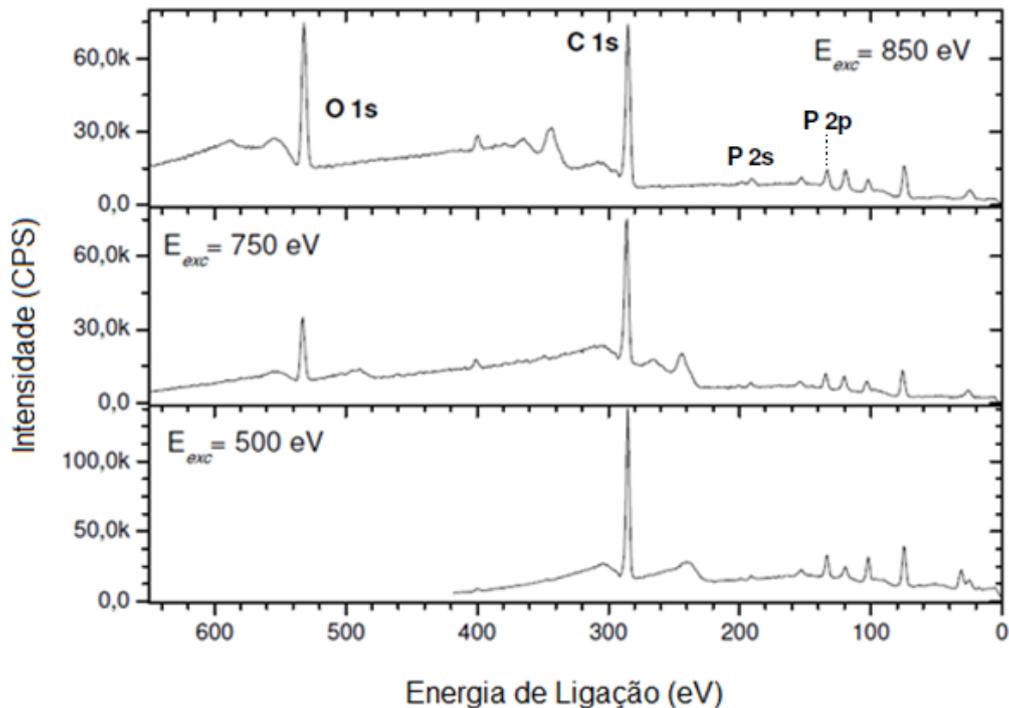


Figura 59: Espectro de varredura (survey) de XPS para a liga revestida com 1G3B EDTPO seguida de lavagem em diferentes energias de excitação.

### Conclusão Parcial

A adição de EDTPO ao sistema 50et 1G3B permitiu diminuir a porosidade dos filmes e aumentar sua resistência à corrosão. Ainda, foi possível verificar que o emprego de banhos com teor reduzido de etanol forma filmes com boas propriedades anticorrosivas, comparáveis àquelas do filme 90et 1G3B EDTPO. Estudos de XPS permitiram entender melhor a atuação do ácido fosfônico na estrutura do revestimento e ainda análises de AFM confirmaram a presença dos filmes 1G3B e 1G3B EDTPO sobre a superfície metálica. A incorporação do ácido octadecilfosfônico não conferiu qualquer melhora ao revestimento 1G3B e seu desempenho foi relacionado à presença da longa cadeia carbônica que, ainda que seja capaz de conferir hidrofobicidade à superfície metálica, interfere na reticulação da rede de sílica dando origem a filmes porosos.

## 6. CONCLUSÕES

No presente trabalho foram avaliados tratamentos à base de GPTMS/BTSE com incorporação de ácidos fosfônicos para a liga de alumínio AA2024-T3. Determinou-se o melhor pré-tratamento a ser realizado sobre a superfície da liga antes da deposição da camada de silano e observou-se através das técnicas de EIE e microscopia óptica que a imersão da liga em desengraxante alcalino seguido de imersão em ácido nítrico (15D+15HNO<sub>3</sub>) apresentou melhor desempenho, atribuído à dissolução do magnésio e cobre presente nas partículas intermetálicas da liga.

Verificou-se que a proporção dos precursores sol-gel (GPTMS/BTSE) influencia o comportamento corrosivo dos filmes. Ainda, esse estudo foi capaz de mostrar que a escolha da razão ideal entre os silanos GPTMS/BTSE permite retardar a corrosão da liga AA2024-T3. Dentre os filmes testados, aquele formado a partir da solução contendo 50% etanol 46% água 1% GPTMS e 3% BTSE, em porcentagem volumétrica, foi o que apresentou melhor desempenho contra a corrosão em todos os tempos de imersão. Este comportamento está relacionado à presença do bissilano que confere maior hidrofobicidade e promove maior reticulação da rede acarretando melhoria das propriedades barreira. A comparação do desempenho dos filmes produzidos a partir de 50% e 90% de etanol no banho silanizante evidenciou uma maior proteção contra a corrosão quando o banho silanizante contém 50% de álcool. Revestimentos obtidos a partir de 50% etanol apresentam a vantagem da redução da quantidade de álcool no banho silanizante, o que confere maior sustentabilidade a este processo. Através da análise de IV foi proposto que este comportamento pode ser atribuído à maior disponibilidade de grupos silanóis que reagem com a superfície metálica formando filmes mais uniformes.

Como última etapa deste trabalho testou-se a modificação da matriz híbrida 50et 1G3B através da adição dos ácidos fosfônicos EDTPO e ODPa. Ensaio de EIE mostraram que a adição de EDTPO em concentração de  $3,75 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$  apresentou valores de impedância total após 48h de imersão em NaCl  $0,05 \text{ mol L}^{-1}$  pelo menos uma ordem de magnitude maior quando comparado ao filme na ausência desse ácido. Estudos de XPS permitiram entender melhor a atuação do EDTPO na estrutura do revestimento e verificar que os átomos de fósforo encontram-se na parte interna do revestimento, próximos à superfície da liga. Análises de AFM confirmaram o recobrimento da superfície metálica pelos filmes 1G3B e 1G3B

EDTPO. A incorporação do ácido octadecilfosfônico não conferiu qualquer melhora ao revestimento 1G3B e seu mau desempenho foi relacionado à presença da longa cadeia carbônica que, ainda que seja capaz de conferir hidrofobicidade à superfície metálica, interfere na reticulação da rede de sílica dando origem a filmes porosos. O desenvolvimento de filmes utilizando menor teor de álcool a partir da combinação de mono e bissilanos modificados com inibidores fosfônicos representa uma alternativa de menor custo e menor impacto ambiental na obtenção de revestimentos protetores para a liga AA2024-T3.

## 7. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- [1] ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DO ALUMÍNIO – ABAL, Disponível em:<  
<http://www.abal.org.br/aluminio/processos-de-producao/>> Acesso em 3 de setembro de 2015.
- [2] Estarke Jr, E. A.; Staley, J. T.; *Prog. Aerospace Sci.* **1996**, 32, 131.
- [3] DeRose, A.; Suter, T.; Balkoviec, A.; Michalski, J.; Kurzydowski, K.J.; Schmutz, P.; *Corros. Sci.* **2005**, 55, 313.
- [4] Panossian, Z., *Corrosão e proteção contra corrosão em equipamentos e estruturas metálicas*; IPT: São Paulo, 1993.
- [5] NBR 6835/81 – CB 79/80. Alumínio e suas ligas – Têmperas – Classificação. Rio de Janeiro, 1981. 14p.
- [6] Callister, W. D., *Materials science and engineering : an introduction*; John Wiley: Hoboken, 2010.
- [5] Buchheit, R. G.; Grant, R. P.; Hlava, P. F.; Mckenzie, B.; Zender, G. L.; *J. Electrochem. Soc.* **1997**, 144, 2621.
- [6] Boag, A.; Hughes, A.E.; Wilson, N.C.; Torpy, A.; MacRae, C.M.; Glenn, A.M.; Muster, T.H.; *Corros. Sci.* **2009**, 51, 1565.
- [7] Boag, A.; Hughes, A.E.; Glenn, A.M.; Muster, T.H.; McCulloch, D.; *Corros. Sci.* **2011**, 53, 17.
- [8] Buchheit, R. G.; Matinez, M. A.; Montes, I. P.; *J. Electrochem. Soc.* **2000**, 147, 119.
- [9] Zhu, D.; van Ooij, W. J.; *Corros. Sci.* **2003**, 45, 2177.
- [10] Palavani, V.; Huang, Y.; van Ooij, W. J.; *Prog. Org. Coat.* **2005**, 53, 153.
- [11] Balgude, D.; Sabnis, A.; *J. Sol-Gel Sci. Technol.* **2012**, 64, 124.
- [12] Wang, D.; Bierwagen, G. P.; *Prog. Org. Coat.* **2009**, 64, 327.

- [13] Zhu, D; van Ooij W.J.; *Prog. Org. Coat.* **2004**, 49, 42.
- [14] Galvele, J.R.; *Corrosion*, The General Secretariat of the Organization of American States: Nova Iorque, 1979.
- [15] Franquet, A.; Terryn, H.; Vereecken, J.; *Surf. Interface Anal.* **2004**, 36, 681.
- [16] Viomar, A.; Gallina, A. L.; Costa, I.; da Cunha, M. T.; Rodrigues, P. R. P.; Banckzek, E. P.; *REM: R. Esc. Minas*, **2012**, 65, 93.
- [17] Cabral, A. M.; Trabelsi, W.; Serra, R.; Montemor, M. F.; Zheludkevich, M. L.; Ferreira, M. G. S.; *Corros. Sci.* **2006**, 48, 3740.
- [18] Dalmoro, V.; dos Santos, J.H.Z; Azambuja, D.S.; *J solid estate electrochem*, **2012**, 16, 403.
- [19] Quinet, M.; Neveu, B.; Moutarlier, V.; Audebert, P.; Ricq, L.; *Prog. Org. Coat.* **2007**, 58, 46.
- [20] Zheludkevich, M.L.; Serra, R.; Montemor, M.F.; Miranda Salvado, I.M.; Ferreira, M.G.S.; *Surf. Coat. Technol.*, **2006**, 200, 3084.
- [21] Palomino, L.M.; Suegama, P.H.; Aoki, I.V.; Montemor, M.F.; de Melo, H.G.; *Corros. Sci.* **2009**, 51, 1238.
- [22] Palomino, L.M.; Suegama, P.H.; Aoki, I.V.; Montemor, M.F.; Melo, H.G.; *Corros. Sci.* **2008**, 50, 1258.
- [23] De Graeve, I.; Vereecken, J.; Franquet, A.; Van Schaftinghen, T.; Terryn, H.; *Prog. Org. Coat.* **2007**, 59, 224.
- [24] Kim, J.; Wong, P. C.; Wong, K. C.; Sodhi, R. N. S.; Mitchell, K.A. R.; *Appl. Surf. Sci.*; **2007**, 253, 3133.
- [25] Donley, M. S.; Mantz, R. A.; Khramov, A. N.; Balbyshev, V. N.; Kasten, L. s.; Gaspar, D. J.; *Prog. Org. Coat.* **2003**, 47, 401.
- [26] Dalmoro, V.; dos Santos, J.H. Z.; Armelin, E.; Alemán, C.; Azambuja D.S.; *J. Colloid Interf. Sci.* **2014**, 426, 308.

- [27] Francisco, J.S.; Capelossi, V. R.; Aoki, I. V.; *Electrochim. Acta*, **2014**, 124, 128.
- [28] Scott, A. F.; Gray-Munro, J. E.; Shepherd, J. L.; *J. Colloid Interf. Sci.*, **2010**, 343, 474.
- [29] Frignani, A.; Zucchi, F.; Trabanelli, G.; Grassi, V.; *Corros. Sci.*, **2006**, 48, 2258.
- [30] Dalmoro, V.; dos Santos, J.H.Z.; Armelin, E.; Alemán, C.; Azambuja, D.S.; *Corros. Sci.*, **2012**, 60, 173.
- [31] Wang, X.; Li, G.; Li, A.; Zhang, Z.; *J. Mater. Process. Technol.* **2007**, 186, 259.
- [32] Chico, B.; Galván, J. C.; de La Fuente, D.; Morcillo, M.; *Prog. Org. Coat.* **2007**, 60, 45.
- [33] Franquet, A.; Terryn, H.; Vereecken, J.; *Thin Solid Films.* **2003**, 441, 76.
- [34] Zandi-Zand, R.; Ershad-langroudi, A.; Rahimi, A.; *J. Non-crystalline Solid*, **2005**, 351, 1307.
- [35] Dalmoro, V.; dos Santos, J.H. Z.; Alemán, C.; Azambuja D.S.; *Corros. Sci.*, **2015**, 92, 200.
- [36] Rafiaei, F.; Naderi, R.; Dehghanian, C.; *RSC Adv.*, **2015**, 5, 43225.
- [37] Montemor, M.F.; Cabral, A.M.; Zheludkevich, M.L.; Ferreira, M.G.S.; *Surf. Coat. Technol.*, **2006**, 200, 2875.
- [38] Brusciotti, F.; Batan, A.; De Graeve, I.; Wenkin, M.; Biessemans, M.; Willem, R.; Reniers, F.; Pireaux, J.J.; Piens, M.; Vereecken, J.; Terryn, H.; *Surf. Coat. Technol.*, **2010**, 205, 603.
- [39] Maege, I.; Jahene, E.; Henke, A.; Adler, H.J.P.; Bram, C.; Jung, C.; Stratmann, M.; *Prog. Org. Coat.* **1998**, 34, 1.
- [40] Felhosi, I.; Telegdi, J.; Pálinkás, G.; Kálman, E.; *Electrochim. Acta*, **2002**, 47, 2335.
- [41] Khramov, A.N.; Balbyshev, V.N.; Kasten, L.S.; Mantz, R.A.; *Thin Solid Films.* **2006**, 514, 174.
- [42] Lushtinetz, R.; Oliveira A. F.; Frenzel, J.; Joswig, J.; Seifert, G.; Duarte, H. A.; *Surf. Sci.*, **2008**, 602, 1347.

- [43] Paszternák, A.; Stichleutner, S.; Felhösi, I.; Keresztes, Z.; Nagy, F.; Kuzmann, E.; Vértés, A.; Homonnay, Z.; Pető, G.; Kálmán, E.; *Electrochim. Acta*, **2007**, 53, 337.
- [44] Paszternák, A.; Felhösi, I.; Paszti, Z.; Kuzmann, E.; Vértés, A.; Kálmán, E.; L. Nyikos; *Electrochim. Acta*, **2010**, 55, 804.
- [45] Iribarren-Mateos, J.I.; Buj-Corral, I.; Vivancos-Calvet, J.; Alemán, C.; Iribarren, J.I.; Armelin, E.; *Prog. Org. Coat.* **2015**, 81, 47.
- [46] Dai, C.; Liu, N.; Cao, Y.; Chen, Y.; Lu, F.; Feng, L.; *Soft Matter*, **2014**, 10, 8116.
- [47] Cendron, S. W.; Azambuja, D. S.; Revestimentos à base de TEOS como tratamento anticorrosivo para a liga de alumínio AA2024-T3. In: Anais da 37ª Reunião da Sociedade Brasileira de Química. **2014**, Natal-RN.
- [48] Dalmoro, V.; dos Santos, J.H.Z.; Armelin, E.; Alemán, C.; Azambuja, D.S.; *Appl. Surf. Sci.*; **2013**, 273, 758.
- [49] Guilomin, V.; Mankovski, G.; *Corros. Sci.* **1999**, 41, 1421.
- [50] Schweitzer, P. A.; *Metallic Materials: Physica, Mechanical and Corrosion Properties*; Marcel Decker Inc: Nova Iorque, 2003, p.572.
- [51] Zheludkevich, M.L.; Yasakau, K.A.; Poznyak, S.K.; Ferreira, M.G.S.; *Corros. Sci.*, **2005**, 47, 3368.
- [52] Örnek, D.; Jarayaman, A.; Wood, T. K.; Sun, Z.; Hsu, C. H.; Mansfeld, F.; *Corros. Sci.*, **2001**, 43, 2121.
- [53] Khaled, K. F.; *Corros. Sci.*, **2010**, 52, 3225.
- [54] Singh, D. D. N.; Chaudhary, R. S.; Agarwal, C. V.; *Electrochim. Acta*, **1981**, 26, 1051.
- [55] Magalhães, A.A.O.; Margarit, I.C.P.; Mattos, O.R.; *Electrochim. Acta*, **1999**, 44, 4281.
- [56] Tamborim, S.M.; Maisonnave, A.P.Z.; Azambuja, D.S.; Englert G.E.; *Surf. Coat. Technol.*, **2008**, 202, 5991.
- [57] Brett, C.M. A.; *J. Appl. Electrochem.* **1990**, 20, 1000.

- [58] Castagno, K.R.L.; Dalmoro, V.; Mauller, R.S.; Azambuja, D.S.; *J. Polym. Res.* **2010**, 17, 647.
- [59] Walter, G.W.; *Corros. Sci.*, **1986**, 26, 681.
- [60] Jorcin, J.B.; Orazem, M. E.; Pébère, N.; Tribollet, B.; *Electrochim. Acta*, **2006**, 51, 1473.
- [61] Zheludkevich, M.L.; Serra, R.; Montemor, M.F.; Yasakau, K.A.; Salvado, I.M.M.; Ferreira M.G.S.; *Electrochim. Acta*, **2005**, 51, 208.
- [62] Franquet, A.; Terryn, H.; Vereecken J.; *Appl. Surf. Sci.*; **2003**, 211, 259.
- [63] Launer, P. J.; *Infrared Analysis of organosilicon compounds: Spectra-Structure correlations*; Laboratory for Materials: Nova Iorque: 1987.
- [64] Dalmoro, V. *Revestimentos à base de sílica e ácido fosfônico para proteção anticorrosiva da liga de alumínio AA2024-T3*. 2013. 160f. Tese (Doutorado em Química) – Programa de pós-graduação em química, Universidade Federal do Rio Grande do Sul. Porto Alegre.
- [65] Bertelsen, C.M.; Boerio, F.J.; *Prog. Org. Coat.* **2001**, 41, 239.
- [66] Underhill, P. R.; Goring, G. DuQuesnay, D. L.; *Appl. Surf. Sci.*; **1998**, 134, 247.
- [67] Li, L.; He, J.; Lei, J.; Xu, W.; Jing, X.; Ou, X.; Wu, S.; Li, N.; Zhang, S.; *Surf. Coat. Technol.* **2015**, 279,72.
- [68] Capiotto, N. *Uso do silano BTSE como protetivo contra a corrosão de laminados de aço carbono*. 2006. 170f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) – Escola politécnica da Universidade de São Paulo, Universidade de São Paulo. São Paulo.
- [69] De Graeve, I.; Tourwe, E.; Biesemans, M.; Willem, R.; Terryn, H.; *Prog. Org. Coat.* **2008**, 63, 38.
- [70] Cabral, A.M.; Trabelsi, W.; Serra, R.; Montemor, M.F.; Zheludkevich, M.L.; Ferreira, M.G.S.; *Corros. Sci.*, **2006**, 48, 3740.
- [71] Hoikkanen, M.; Honkanen, M.; Vippola, M.; Lepisto, T.; Vuorinem, J.; *Prog. Org. Coat.* **2011**, 72, 716.

[72] Li, J.; Hurley, B.; Buchheit, R.; *J. Electrochem. Soc.*, **2015**, 162, C219.

[73] Moulder, J. F.; Stickle, W. F.; Sobol, P. E.; Bomben, K. D.; *Handbook of X-ray Photoelectron Spectroscopy*; Physical Electronics: Minnesota, 1992.

[74] Torras, J.; Azambuja, D. S.; Wolf, J. M.; Alemán, C.; Armelin, E.; *J. Phys. Chem. C*, **2014**, 118, 17724.