

Universidade Federal do Rio Grande do Sul
Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Minas Metalurgia e Materiais - PPGE3M
Laboratório de Corrosão, Proteção e Reciclagem de Materiais - LACOR

Uso combinado de silanos e tanino como alternativa à cromatização do alumínio

Pedro Henrique Pibernat de Moraes
Orientador: Prof. Dr. Álvaro Meneguzzi

Porto Alegre, Abril de 2020

Pedro Henrique Pibernat de Moraes

Uso combinado de silanos e tanino como alternativa à cromatização do alumínio

Dissertação para obtenção do título de Mestre em Engenharia na área de Ciência e Tecnologia dos Materiais do Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Minas, Metalúrgica e de Materiais.

Orientador: Prof. Dr. Álvaro Meneguzzi

Porto Alegre, Abril de 2020

Pedro Henrique Pibernat de Moraes

Uso combinado de silanos e tanino como alternativa à cromatização do alumínio

DISSERTAÇÃO PARA OBTENÇÃO DO GRAU DE MESTRE

Orientador: Prof. Dr. Álvaro Meneguzzi

BANCA EXAMINADORA

Examinador: Prof. Dr. Antonio Shigueaki Takimi

Examinador: Prof. Dr. Rafael Silveira Peres

Examinador: Prof. Dr. Rodrigo Sanchotene Silva

Porto Alegre, Abril de 2020

AGRADECIMENTOS

Agradeço à Universidade Federal do Rio Grande do Sul (UFRGS), ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Minas, Metalúrgica e Materiais (PPG3M) e ao Laboratório de Corrosão, Proteção e Reciclagem de Materiais (LACOR) pela oportunidade do Mestrado.

Sou grato pelo apoio da minha família, que sempre me orientou para que eu pudesse seguir caminhando na direção correta. Pela paciência e companheirismo dos meus amigos e pelo apoio incondicional da minha namorada.

Agradeço a toda equipe do LACOR composta por professores, técnicos, pós-doutorandos, doutorandos, mestrandos e bolsistas de iniciação científica pelo conhecimento transmitido ao longo desses anos. Em especial ao meu orientador Álvaro Meneguzzi pelos conselhos e amizade.

“You can not connect the dots looking forward; you can only connect them looking backwards.”

Steve Jobs

RESUMO

A utilização de silano como revestimento protetor em substrato de alumínio vem sendo estudada como uma alternativa à cromatização. Contudo, filmes a base de silanos apresentam propriedades anticorrosivas inferiores aos cromatos devido à baixa espessura e não uniformidade da camada. Para tanto, foi analisado nesse trabalho a deposição de diversas combinações de camadas de silano formadas por tetraetoxissilano (TEOS) e viniltrietoxissilano (VTES), assim como a utilização de tanino de Acácia-negra em pó como aditivo. O método de sol-gel foi utilizado para a formação dos filmes reticulados sobre substrato de alumínio AA 1100. A técnica proposta foi comparada à cromatização com a utilização do ensaio eletroquímico de espectroscopia de impedância eletroquímica (EIE), ensaio de corrosão acelerada em câmara de névoa salina e medição do ângulo de contato. Para a caracterização morfológica foi utilizado o ensaio de fluorescência de raio X (FRX) e espectroscopia de energia dispersiva (EDS). Como resultado observou-se melhora na resistência à corrosão das amostras duplamente imersas em comparação com as de imersão simples. Os resultados no ensaio de EIE permaneceram inferiores aos obtidos pelas amostras cromatizadas. Contudo, devido a restrições legais quanto ao uso do Cr^{+6} , concluiu-se que o revestimento proposto possui potencial para substituir o processo de cromatização.

Palavras-chave: Silano; Revestimento anticorrosivo; Alumínio; Tanino de Acácia-negra.

ABSTRACT

The use of silane as a protective coating on aluminum substrate has been studied as an alternative to chromatinization. However, silanes-based films have lower corrosion properties than chromate due to low layer thickness and nonuniformity. Therefore, it was proposed in this work the deposition of various combinations of silane layers formed by tetraethoxysilane (TEOS) and by vinyltriethoxysilane (VTES), black acacia powder tannin was used as an additive. The sol-gel method was used to form the crosslinked films on commercially pure aluminum substrate. The proposed technique was compared to the chromatinization through electrochemical impedance spectroscopy (EIS), salt spray test chamber and contact angle measurement. For the morphological characterization, the X-ray fluorescence (XRF) and energy dispersive spectroscopy (EDS) assay was used. As a result, an improvement in the corrosion resistance of the doubly immersed samples was observed when compared to the simple immersion samples. The results observed in the EIS test remained lower than those obtained by the chromatinized samples. Nevertheless, due to legal restriction on the use of Cr^{+6} , it was concluded that the proposed coating has the potential to replace the chromatinization process.

Keyword: Silane; Anticorrosive coating; Aluminium; Black acacia tannin.

Sumário

1 INTRODUÇÃO.....	15
2 OBJETIVOS	17
3 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA.....	17
3.1 Corrosão	17
3.1.1 Proteção por barreira	19
3.1.2 Proteção anódica.....	20
3.1.3 Proteção catódica.....	21
3.2 Alumínio	21
3.2.1 Processo de anodização	23
3.2.2 Cromatização.....	23
3.3 Silanos.....	26
3.4 Tanino.....	29
3.5 Dip-Coating.....	31
4 MATERIAIS E MÉTODOS	32
4.1 Materiais.....	33
4.2 Produção de amostras da primeira etapa.....	33
4.2.1 Preparo das soluções.....	33
4.2.2 Deposição do revestimento	34
4.3 Produção de amostras da segunda etapa	35
4.3.1 Preparo das soluções.....	35
4.3.2 Deposição do revestimento	36
4.4 Produção das amostras da terceira etapa.....	37
4.4.1 Preparo das soluções.....	37
4.4.2 Deposição do revestimento	37
4.5 Técnicas de caracterização.....	38
4.5.1 Ensaio de espectroscopia de impedância eletroquímica (EIE).....	39
4.5.2 Ensaio de fluorescência de raio X (FRX)	39
4.5.3 Espectroscopia de energia dispersiva (EDS).....	40
4.5.4 Análise do ângulo de contato.....	41
4.5.5 Ensaio de corrosão acelerada em névoa salina	42

5 RESULTADOS E DISCUSSÕES.....	42
5.1 Resultados do primeiro ensaio.....	42
5.1.1 Espectroscopia de impedância eletroquímica (EIE)	42
5.1.2 Conclusões parciais	43
5.2 Resultados do segundo ensaio	44
5.2.1 Espectroscopia de impedância eletroquímica (EIE)	44
5.2.2 Fluorescência de raio X (FRX)	48
5.2.3 Espectroscopia de energia dispersiva (EDS).....	50
5.2.4 Comparação visual entre as amostras.....	55
5.2.5 Conclusões parciais	57
5.3 Resultados do terceiro ensaio	58
5.3.1 Ensaio de espectroscopia de impedância eletroquímica.	58
5.3.2 Fluorescência de raio X (FRX)	60
5.3.3 Medição do ângulo de contato	62
5.3.4 Corrosão acelerada em névoa salina	64
5.3.5 Conclusões parciais	68
6 CONCLUSÃO	70
7 SUGESTÃO PARA TRABALHOS FUTUROS.....	71
8 Trabalhos Publicados.....	72
9 REFERÊNCIAS	72

LISTA DE FIGURAS

Figura 1: Corrosão em ferramentas e objetos diversos. Adaptado de (16).	18
Figura 2: Pilha de Daniell - Zinco sofre oxidação e o cobre sofre redução. Adaptado de (18).	19
Figura 3: Camada de óxido sobre substrato metálico. Fonte: elaborada pelo autor.	20
Figura 4: Processo de fosfatização. Adaptado de (24).	20
Figura 5: Proteção catódica em tubulação enterrada utilizando metal de sacrifício. Adaptado de (27).	21
Figura 6: Esquema de montagem de uma célula eletroquímica para realização do processo de anodização utilizando banho ácido. Adaptado de (30).	22
Figura 7: Óxido de alumínio formado pelo processo de anodização. Adaptado de (4).	23
Figura 8: Tanques utilizados para realização dos banhos durante o processo de cromatização. Adaptado de (34).	25
Figura 9: Proteção por barreira. Adaptado de (40).	26
Figura 10: Taxas de hidrólise e condensação em função do pH para um determinado silano. Adaptado de (44)	27
Figura 11: Molécula de tanino de Acácia-negra. Adaptado de (49).....	29
Figura 12: Tanino na forma de pó conforme foi utilizado na pesquisa. Adaptado de (48).....	30
Figura 13: Etapas do processo de dip-coating Adaptado de (53).....	31
Figura 14: Deposição do silano em superfície metálica. Adaptado de (56)	32
Figura 15: Fluxograma para preparação e deposição do revestimento sobre as amostras de alumínio. Elaborado pelo autor.....	34
Figura 16: Soluções de silanos e tanino. Elaborado pelo autor.	35
Figura 17: Potenciostato Autolab PGSTAT 302, utilizado para realização dos ensaios de espectroscopia de impedância eletroquímica. Adaptada de (62).	39
Figura 18: Equipamento utilizado no ensaio de Fluorescência de Raio X.....	40
Figura 19: Comparativo entre superfície hidrofóbica, representado em A; e superfície hidrofílica, representado em B. Fonte: elaborada pelo autor.....	41
Figura 20: Diagrama de Nyquist para o ensaio de EIE com 144h de imersão em solução 0,1 M de Na ₂ SO ₄ . Br (branco), VTES e VTES + tanino. Fonte: Elaborada pelo autor.....	43
Figura 21: Diagrama de Nyquist para o ensaio de EIE com 24h de imersão em solução 0,1 M de Na ₂ SO ₄ em amostras de alumínio comercialmente puro. 3 Amostras: em vermelho, branco sem deposição de revestimento; em amarelo, amostra com primeira camada de TEOS, segunda de VTES e última de tanino; em preto, primeira camada de VTES, segunda de TEOS e terceira de tanino. Fonte: Elaborada pelo autor.	45

Figura 22: Diagrama de Nyquist para o ensaio de EIE com 24h de imersão em solução 0,1 M de Na ₂ SO ₄ em amostras de alumínio comercialmente puro. As três amostras: em vermelho, amostra branca sem deposição de revestimento; em azul, amostra com primeira camada de TEOS e segunda de VTES combinado com tanino; em rosa, amostra com primeira camada de VTES combinado com tanino e segunda de TEOS. Fonte: Elaborada pelo autor.....	46
Figura 23: Diagrama de Nyquist para o ensaio de EIE com 24h de imersão em solução 0,1 M de Na ₂ SO ₄ em amostras de alumínio comercialmente puro. As três amostras: em vermelho, amostra branca sem deposição de revestimento; em azul claro, amostra com primeira camada de TEOS combinado com tanino e segunda camada de VTES; em verde, amostra com primeira camada de VTES e segunda camada de TEOS combinado com tanino. Fonte: Elaborada pelo autor.	47
Figura 24: Representação gráfica do percentual de silício presente na superfície das amostras do segundo ensaio obtidos por meio do ensaio de fluorescência de raio X (FRX). Fonte: Elaborada pelo autor.	49
Figura 25: Amostra 6 - diferença de coloração aparente na superfície. Imagem sem ampliação. Fonte: elaborada pelo autor.....	50
Figura 26: EDS. Amostra 1 - região clara e escura respectivamente. Fonte: elaborada pelo autor.	51
Figura 27: EDS. Amostra 2 - região clara e escura respectivamente. Fonte: elaborada pelo autor.	51
Figura 28: EDS. Amostra 3 - região clara e escura respectivamente. Fonte: elaborada pelo autor.	52
Figura 29: EDS. Amostra 4 - região clara e escura respectivamente. Fonte: elaborada pelo autor.	52
Figura 30: EDS. Amostra 5 - região clara e escura respectivamente. Fonte: elaborada pelo autor.	53
Figura 31: EDS. Amostra 6 - região clara e escura respectivamente. Fonte: elaborada pelo autor.	53
Figura 32: EDS. Amostra 7 - região clara e escura respectivamente. Fonte: elaborada pelo autor.	54
Figura 33: Percentual de silício presente nos pontos claros e escuros da superfície das amostras. Fonte: elaborada pelo autor.....	54
Figura 34: Fotografia das amostras de 1 a 7 obtidas no segundo ensaio - evidenciando a não uniformidade da camada de revestimento depositado sobre o alumínio – Imagens sem aumento. Fonte: elaborada pelo autor.	56
Figura 35: Espectroscopia de impedância eletroquímica com solução de Na ₂ SO ₄ - 0,1 mol (144h de imersão).....	59
Figura 36: Diferentes rugosidades do substrato. Adaptado de (64)	60
Figura 37: Percentual de silício presente na superfície das amostras da terceira etapa do trabalho, obtido por meio do ensaio de FRX.	61
Figura 38: Ângulos de contato apresentadas para cada uma das amostras testadas.	63
Figura 39: Evolução da corrosão na amostra 7-T.T com 0h, 96h e 240h de exposição em ensaio de corrosão acelerada em névoa salina.....	65

Figura 40: Representação gráfica da evolução dos graus de corrosão de amostras de alumínio em função do tempo, em horas, para o ensaio de corrosão acelerada em névoa salina..... 67

Figura 41: Comparativo entre amostras de alumínio nas quais foram depositadas camadas simples e duplas de silanos e taninos. Ensaio de corrosão acelerada em névoa salina com 696 horas de duração.
..... 68

LISTA DE TABELAS

Tabela 1: Exemplos de mono-silanos funcionalizados e Bis-silanos funcionalizados e não funcionalizados. Adaptado de (29).....	28
Tabela 2: Ordem de imersão das amostras do segundo ensaio	36
Tabela 3: Ordem de imersão das amostras preparadas para a terceira etapa.....	38
Tabela 4: Avaliação do grau de corrosão durante ensaio de corrosão acelerada em névoa salina.	66

LISTA DE ABREVIATURAS

TEOS - Ortossilicato de Tetraetila

VTES - Viniltrietoxissilano

EIE - Espectroscopia de Impedância Eletroquímica

FRX - Fluorescência de Raio X

EDS - Espectroscopia de Energia Dispersiva

TAN - Tanino de Acácia-negra

Br - Branco

AA - ASTM/ABNT

LACOR - Laboratório de Corrosão, Proteção e Reciclagem de Materiais

UFRGS - Universidade Federal do Rio Grande do Sul

1 INTRODUÇÃO

O processo de corrosão é definido como a degradação de um corpo devido a interação com o ambiente (1). Embora ocorra em diversos materiais, é normalmente associado aos metálicos. Por serem muito utilizados como elementos estruturais nas construções civis, meios de transporte, eletrodomésticos, dentre outros; o estudo de alternativas que consigam retardar a corrosão é de grande importância na atualidade (2).

O desenvolvimento tecnológico da química dos organossilanos vem passando por um grande avanço nos últimos cinquenta anos, o que possibilitou inovações industriais nos setores automobilístico, aeroespacial e eletroeletrônico (1). Uma das principais linhas de pesquisa nessa área busca possibilitar a utilização de silanos como revestimentos anticorrosivos. Atualmente, a cromatização é amplamente utilizada como retardante ao processo de corrosão, pois além de formar uma barreira entre o substrato e o eletrólito, ainda atua como um inibidor de corrosão, o que garante excelentes propriedades protetivas. Contudo, conforme S. Kalidhasan apresentou em sua pesquisa (3), os íons Cr^{+6} , provenientes desse processo, quando liberados na natureza são muito danosos ao meio ambiente, pois possuem propriedades tóxicas e cancerígenas.

Um dos maiores desafios enfrentado pelos pesquisadores para conseguir obter um revestimento à base de silano que substitua, de forma definitiva, o processo de cromatização, é a obtenção de um revestimento mais espesso e menos descontínuo. Algumas das principais técnicas que buscam a melhoria da uniformidade são: deposição eletroassistida (4,5), pré-tratamentos superficiais, utilização de aditivos e deposição de camada dupla (6). Os aditivos são utilizados dissolvidos na solução de silano com o objetivo de melhorar propriedades específicas dos revestimentos protetores de silano. O zircônio, a sílica e o cério vêm sendo adicionados a diferentes soluções de silanos e têm demonstrado bons resultados com relação a proteção anticorrosiva (7).

Os taninos compõem duas classes de polifenóis; hidrolisáveis e condensáveis, e vêm apresentando em diversas pesquisas bons resultados quando empregados como revestimentos anticorrosivos. Contudo, sua ação protetora ainda é controversa.

De acordo com Ross e Franc (8) o óxido de ferro, formado na superfície do aço quando combinado com o tanino, se converte em um produto mais estável, inerte e aderente. No estudo realizado por Peres et al (9) foi analisada a resistência à corrosão de aço carbono após imersão em soluções de tanino apresentando pHs iguais a 6 e 2,5. Como resultado foi observado que a formação de ferro tanato ocorreu apenas na solução com pH igual a 6, contudo, o melhor desempenho anticorrosivo do tanino foi obtido em pH 2,5, pois formou um revestimento mais aderente.

Nesse experimento utilizou-se o tanino de Acácia-negra como aditivo em solução hidrolisada de silano para verificar sua capacidade de aumentar a proteção por barreira gerada pela estrutura reticulada de silano, assim como verificar a capacidade de o tanino atuar como um inibidor de corrosão para o alumínio, propriedade que já foi verificada quando se utiliza tanino para proteger estruturas de ferro e aço carbono.

Foi utilizado o método de deposição de revestimento conhecido como sol-gel, em que um precursor primeiramente sofre hidrólise, seguido pelo processo de polimerização por condensação dos monômeros (10). Como substrato, foram utilizadas chapas planas de alumínio ASTM/ABNT 1100 comercialmente puro. Os revestimentos obtidos foram comparados com amostras cromatizadas e também sem revestimento. Para comparação entre as amostras foi utilizada a técnica de espectroscopia de impedância eletroquímica (EIE), ensaio de corrosão acelerada em câmara de névoa salina e medição do ângulo de contato e para caracterização elemental da composição do revestimento foi utilizado fluorescência de raio X (FRX) e espectroscopia de energia dispersiva (EDS).

Para tanto, esse trabalho tem como objetivo principal desenvolver um revestimento utilizando o inibidor de corrosão tanino de Acácia-negra combinado com os silanos VTES e TEOS que permita substituir o processo de cromatização. Espera-se que a combinação da dupla imersão em silanos aliada à utilização de tanino como aditivo, tenha um efeito sinérgico com relação à melhora nas propriedades anticorrosivas, possibilitando a obtenção de um revestimento que apresente uma maior homogeneidade e espessura.

2 OBJETIVOS

Objetivo Geral:

Avaliar a utilização de tanino como aditivo em revestimento anticorrosivo de silano em substrato de alumínio AA1100.

Objetivos Específicos:

Verificar a influência da ordem de imersão em revestimentos multicamadas de silanos e taninos.

Verificar a existência de um efeito sinérgico em revestimentos multicamadas de silanos.

Verificar a utilização de revestimentos de silano como substitutos ao processo de cromatização.

3 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

3.1 Corrosão

A corrosão é o processo de deterioração gradual de um determinado material devido à ação de fenômenos físicos e/ou químicos provenientes de interações com o meio ambiente. Embora ocorra nos mais diferentes grupos de materiais, este fenômeno é comumente associado ao grupo dos materiais metálicos (11). Isso ocorre porque, com exceção de alguns metais nobres como o ouro, prata e a platina, os metais em geral são instáveis na natureza e tendem a retornar para o seu estado mais estável, ou seja, para a forma de óxidos, hidróxidos ou sais (12).

Desde que o homem começou a utilizar os metais na fabricação de ferramentas e maquinários, ele vem buscando maneiras de impedir ou desacelerar o processo de corrosão natural (13). Esse esforço se deve aos diversos tipos de perdas que são causadas por esse fenômeno natural. Como exemplos podemos citar: perda financeira, devido à reposição de componentes que tiveram suas propriedades comprometidas; perda de produção, devido ao tempo de troca dos componentes;

redução de eficiência de processos produtivos; e até mesmo perda de vidas humanas devido a rupturas não previstas em projeto (14). Alguns exemplos estão demonstrados na Figura 1 (15).



Figura 1: Corrosão em ferramentas e objetos diversos. Adaptado de (16).

Muito fatores influenciam na velocidade em que ocorre a corrosão de um determinado material, como a temperatura e ação de tensões mecânicas. No entanto, o meio de exposição é um dos principais fatores que devem ser levados em consideração na hora de determinar o material que será utilizado. Cada material possui propriedades específicas podendo até mesmo apresentar elevada resistência à corrosão em ambientes severos e ser extremamente susceptível à corrosão em ambientes naturais (17).

A corrosão natural em metais que se encontram em temperatura ambiente quase sempre é resultado de reações eletroquímicas, com reações anódicas (oxidação) e catódicas (redução). Durante essas reações, elétrons presentes na região anódica se deslocam em direção à região catódica. Nesse caso, a região anódica é o ponto em que ocorre a corrosão. No exemplo representado na Figura 2, temos uma pilha de Daniell que é constituída por dois eletrodos, um de zinco e outro de cobre que estão imersos em solução de Zn^{+2} e Cu^{+2} , respectivamente. Para fechar o circuito utiliza-se uma ponte salina que está em contato com as duas soluções.

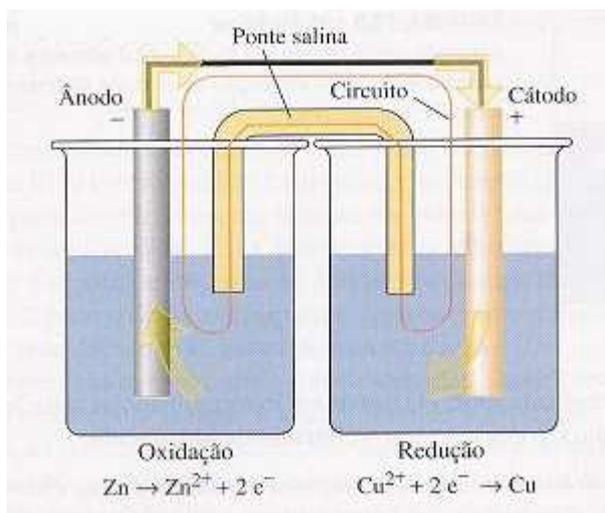


Figura 2: Pilha de Daniell - Zinco sofre oxidação e o cobre sofre redução. Adaptado de (18).

A pilha de Daniell representa de maneira simplificada os quatro fatores necessários para que ocorra o processo de corrosão eletroquímica: região que atue como cátodo, região que atue como ânodo, contato elétrico entre as regiões e eletrólito que permita a condução dos íons (19).

Para tanto, compreendendo esses quatro fatores descritos acima, é possível desenvolver métodos que eliminem ou reduzam a velocidade do processo de corrosão. Existem 3 principais métodos para realizar a proteção de um metal e retardar o processo de oxidação:

- Proteção por barreira
- Proteção anódica
- Proteção catódica

3.1.1 Proteção por barreira

O princípio de funcionamento desse mecanismo de proteção consiste em evitar ou reduzir o contato entre eletrólito e substrato. Uma vez que para a ocorrência de corrosão eletroquímica é necessário que exista um meio por onde os íons consigam se deslocar e ao isolar o substrato do eletrólito é possível impedir que esse processo ocorra. Contudo, os revestimentos também costumam permanecer expostos aos elementos naturais, o que acaba causando sua degradação e conseqüentemente expondo o substrato (20). Portanto, fatores como a espessura, a resistência ao meio

e a aderência à superfície são algumas propriedades importantes no momento da seleção do revestimento que será utilizado (21).

As formas mais comuns para proteção por barreira de substratos de alumínio são: aplicação de revestimentos orgânicos como esmaltes, tintas e resinas; e aplicação e revestimentos cerâmicos como nano-cerâmicos ou crescimento da camada de óxido natural do alumínio utilizando o processo de anodização, conforme representado na Figura 3. Este último, será abordado em mais detalhes em capítulo específico desse trabalho.



Figura 3: Camada de óxido sobre substrato metálico. Fonte: elaborada pelo autor.

3.1.2 Proteção anódica

Consiste em formar uma película de óxido na superfície do metal que se deseja proteger. Para isso pode ser necessário modificar o meio em que o substrato se encontra para que ele seja levado até uma condição de passividade, o que dificulta a dissolução do filme formado (22). Em alguns casos, também é necessário utilizar uma fonte de energia externa para forçar o substrato a se tornar o ânodo da reação eletrolítica o que favorece a formação da camada protetora de óxido. Uma das formas de proteção anódica é o processo de fosfatização, conforme demonstrado na Figura 4 (23).



Figura 4: Processo de fosfatização. Adaptado de (24).

O processo de fosfatização consiste em recobrir a peça metálica com fosfatos de zinco, ferro e/ou manganês. Como os fosfatos tem baixa solubilidade e grande aderência à superfície metálica, eles acabam por atuar tanto como uma proteção por barreira quanto promovem uma melhor ancoragem mecânica para revestimento orgânico que venha a ser depositado sobre a superfície (25).

3.1.3 Proteção catódica

A proteção catódica baseia-se no princípio de que o metal que se deseja proteger seja forçado a atuar como cátodo na reação eletroquímica. Para isso existem dois métodos principais: imprimir uma corrente elétrica externa, e nesse caso o metal ficará protegido da corrosão por tempo indeterminado enquanto a corrente permanecer atuando sobre o metal; ou utilizar metais de sacrifício, nesse caso utiliza-se metais menos nobres que o que se deseja proteger, fazendo com que o metal de sacrifício forme um par galvânico e atue como o ânodo da reação. Este último exemplo pode ser observado na Figura 5 (26).

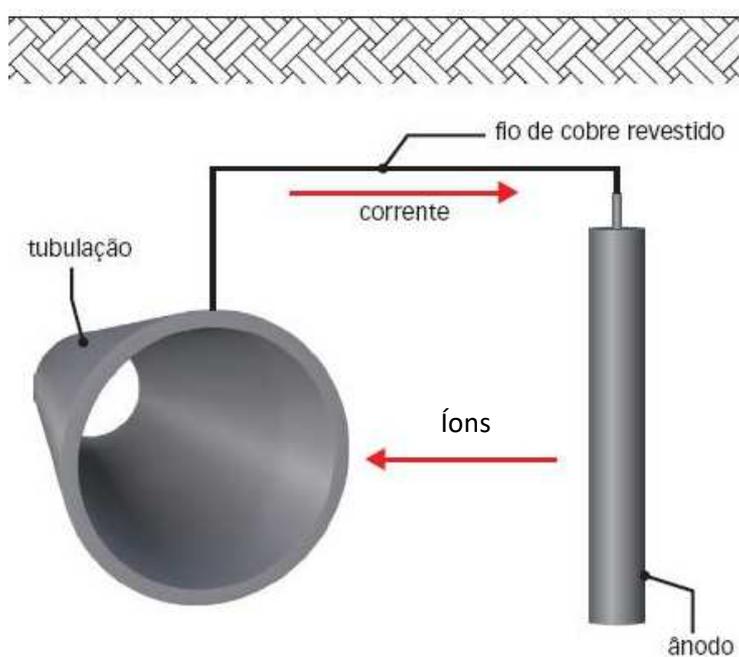


Figura 5: Proteção catódica em tubulação enterrada utilizando metal de sacrifício. Adaptado de (27).

3.2 Alumínio

O alumínio é amplamente utilizado na forma de chapas para compor a estrutura externa de diversos meios de transporte como aviões e automóveis. Isso se deve às

suas excelentes propriedades, como baixa densidade e elevada resistência mecânica. Outra característica marcante é sua elevada resistência contra a corrosão. Embora a superfície do alumínio sofra oxidação com grande facilidade, a película de oxido forma um filme passivo, ou seja, a camada permanece bem aderida à superfície, proporcionando proteção ao substrato metálico. Contudo, essa passivação natural pode não ser suficiente para uma boa proteção do metal, como nos casos em que existe a presença de íons cloreto ou quando se trata de uma liga de alumínio rica em cobre (28). Nesses casos, existem algumas técnicas que são utilizadas para aumentar a resistência do alumínio contra a corrosão (29). Essas formas de proteção atuam normalmente seguindo uma das seguintes frentes: modificação das propriedades de superfície, proteção por barreira ou alteração do eletrólito envolvido no processo corrosivo.

Como exemplo de uma técnica utilizada para modificar as propriedades de superfície do alumínio temos a anodização. Nesse processo, é aplicada uma corrente ou diferença de potencial em uma célula eletroquímica, conforme demonstrado na Figura 6. Nessa célula, o alumínio é o ânodo que permanece exposto a um eletrólito que permita a formação de uma camada passiva entre 1000 e 10000 vezes maior do que aquelas obtidas naturalmente.

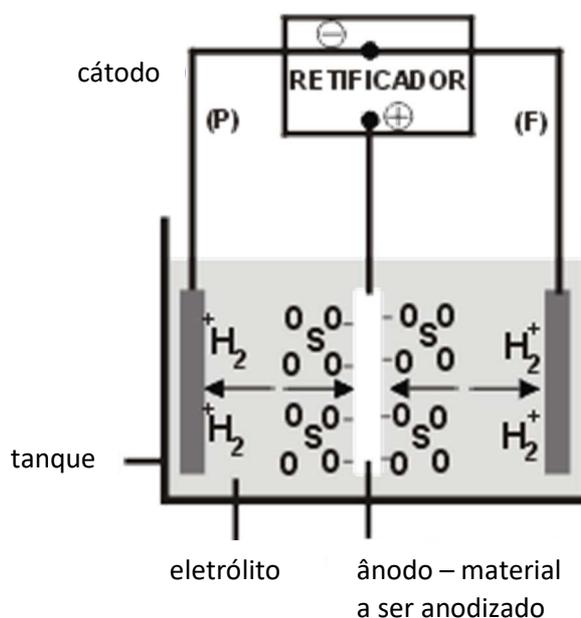


Figura 6: Esquema de montagem de uma célula eletroquímica para realização do processo de anodização utilizando banho ácido. Adaptado de (30).

3.2.1 Processo de anodização

A técnica de anodização consiste na aceleração da formação do filme de óxido de alumínio por meio da aplicação de uma corrente ou potencial em uma célula eletroquímica. Nesse processo, a peça de alumínio constitui o ânodo da célula e utiliza-se como eletrólito uma solução ácida predefinida, conforme demonstrado na Figura 6. Para garantir uma camada de óxido espessa e resistente, é muito importante controlar a tensão aplicada, a densidade de corrente, a temperatura da célula e o tempo que a peça ficará imersa.

Como resultado, obtém-se uma camada de óxido normalmente mais de 1000 vezes mais espessa do que a formada naturalmente, o que proporciona uma proteção anticorrosiva muito maior e duradoura. Essa camada espessa de óxido não só eleva a resistência contra a corrosão, mas também aumenta a resistência à abrasão, uma vez que o óxido consiste em uma camada de material cerâmico (alumina) que naturalmente possui dureza muito mais elevada que o alumínio (26).

Isso ocorre devido à morfologia do cristal de óxido, que possui uma forma de prisma hexagonal com um furo central, como pode ser observado na Figura 7. Esse formato mantém a camada estável e aderente, mesmo após atingir espessuras elevadas (31).

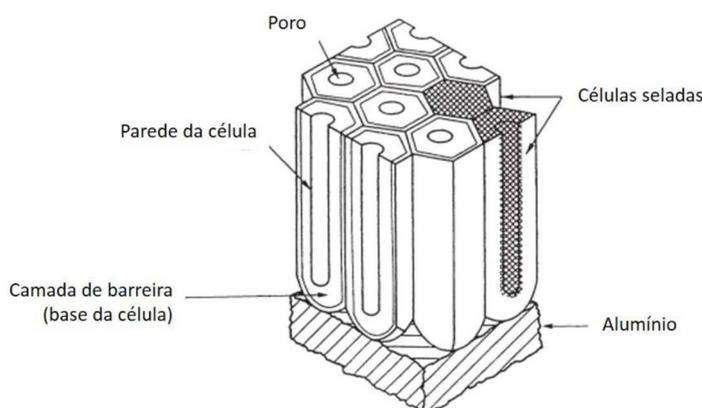


Figura 7: Óxido de alumínio formado pelo processo de anodização. Adaptado de (4).

3.2.2 Cromatização

O processo de cromatização ocorre quando o substrato metálico entra em contato com uma solução contendo cromatos ou ácido crômico. Esse tratamento pode ser utilizado para melhorar a resistência à corrosão ou para melhorar a aderência de

revestimentos orgânicos aplicados posteriormente. Pode ser aplicado por imersão ou spray, em temperatura ambiente e em meio básico ou ácido. Esse processo é rápido e de baixo custo e normalmente forma camadas muito finas, mas bastante densas e uniformes. A espessura típica da camada de conversão resultante é da ordem de várias centenas de nanômetros. A camada apresenta uma excelente aderência ao substrato, o que resulta em uma excelente base para pintura posterior (32). A camada final é formada por compostos insolúveis de cromo trivalente e por compostos solúveis de cromo hexavalente.

A insolubilidade do óxido de cromo trivalentes é responsável por fornecer a proteção por barreira ao substrato, enquanto a presença de cromatos solúveis é responsável por aumentar substancialmente a capacidade de proteção do revestimento. Os íons solúveis altamente oxidantes do cromo hexavalente presentes no revestimento são carregados pelo eletrólito até o substrato em regiões danificadas do revestimento e atuam na formação de novos filmes passivos, muito protetores. Essa propriedade fornece ao revestimento a capacidade de auto cura, o que reduz muito a possibilidade da ocorrência de corrosão localizada. No entanto, locais com elevada umidade favorecem o processo de lixiviação dos produtos solúveis, o que reduz a vida útil do revestimento.

As etapas para realizar o processo de cromatização consistem em: desengraxe alcalino, para remoção de graxas, óleos e outras sujidades solúveis do substrato; enxágue, decapagem ácida, para remoção da camada de óxido de alumínio; segundo enxágue; banho cromatizante, para o depósito dos íons cromo sobre o substrato; enxágue e selagem com água deionizada quente; secagem. Nesse processo a peça é imersa em uma sequência de cubas, conforme Figura 8, cada uma correspondendo a uma das etapas descritas acima. Contudo, esse processo apresenta um grande inconveniente, que é a necessidade de realizar o tratamento das águas de lavagem antes de descartar na natureza (33).



Figura 8: Tanques utilizados para realização dos banhos durante o processo de cromatização. Adaptado de (34).

Embora a cromatização apresente excelentes vantagens com relação a outros métodos de proteção anticorrosiva, sua utilização tem sido limitada em função dos grandes riscos que esse processo oferece ao meio ambiente e ao homem. Quando os efluentes utilizados no processo acabam por ser descartados sem passar pelo devido tratamento, íons Cr^{+6} podem acabar se acumulando nos tecidos de animais aquáticos o que resulta no comprometimento de suas funções vitais. Ainda é possível que esses efluentes, seja de maneira direta ou indireta, acabem por entrar em contato com seres humanos o que ocasiona danos à pele, aos pulmões, aos rins, entre outros. Muitos estudos também relatam o aparecimento de câncer de pulmão devido à exposição de trabalhadores ao Cr^{+6} (35).

Para solucionar essa questão, existem hoje duas frentes de pesquisa. Uma das frentes busca maneiras mais eficientes de realizar o processo de tratamento dos efluentes e de todos os poluentes contendo cromo. A outra frente visa substituir o processo de cromatização por algum outro que seja ambientalmente amigável e de eficácia semelhante ou suficiente para os parâmetros especificados (3).

Dentre as alternativas já existentes atualmente, como os nanocerâmicos, revestimentos de conversão baseado em terras raras, manganato, e revestimentos a base de organossilanos; nenhum desses apresenta um desempenho equivalente ou superior quando comparado ao processo de cromatização, sendo necessário estudar cada caso individualmente para verificar qual alternativa é a mais indicada para determinada situação. Esse trabalho busca estudar como opção para substituir a

cromatização a utilização de organossilanos, como revestimento protetor contra corrosão.

3.3 Silanos

O estudo da utilização dos silanos ganhou maior atenção após o início do seu uso como agente de acoplamento para fibras inorgânicas em matriz polimérica, o que resultou em um aumento muito significativo na resistência mecânica dos materiais compósitos como, por exemplo, os polímeros reforçados com fibra de vidro (PRFV) (36). O silício, assim como o carbono, se torna mais estável quando realiza quatro ligações covalentes (37). Esta é uma das características que permitem que o silício possua tanto características de moléculas orgânicas quanto característica de moléculas inorgânicas o que torna os silanos muito eficientes como agentes de acoplamento entre essas duas classes de materiais.

Quando os silanos são utilizados como proteção anticorrosiva em substrato de alumínio, estes atuam como uma proteção passiva, ou seja, criam uma proteção por barreira que impede/restringe o contato entre o substrato metálico e o eletrólito, conforme mostrado na Figura 9 (38). No caso em estudo, foi utilizada uma solução hidrolisada de silano, em que se formaram ligações covalentes de Al-O-Si, o que garante boa aderência ao substrato. Na segunda etapa do processo inicia-se a reação de polimerização por condensação em que são formadas ligações Si-O-Si no filme o que cria um filme reticulado com maior poder de proteção por barreira (39).

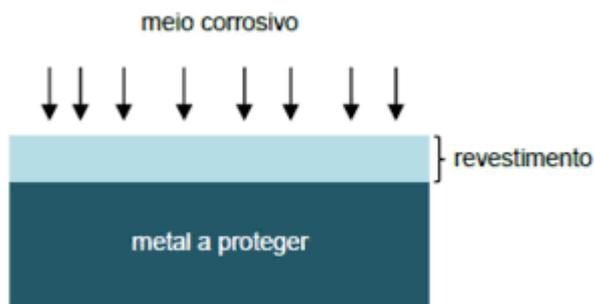


Figura 9: Proteção por barreira. Adaptado de (40).

Dentre os parâmetros responsáveis pela qualidade do filme de silano, encontram-se a composição e o pH da solução (41). Este segundo determina a taxa da reação de hidrólise e condensação. Na preparação da solução precursora que será

utilizada na deposição de silano, objetiva-se obter um pH que favoreça ao máximo as reações de hidrólise e ao mínimo as reações de condensação (42). Na Figura 10 estão representadas as taxas de hidrólise e condensação para um silano típico em função do pH (43).

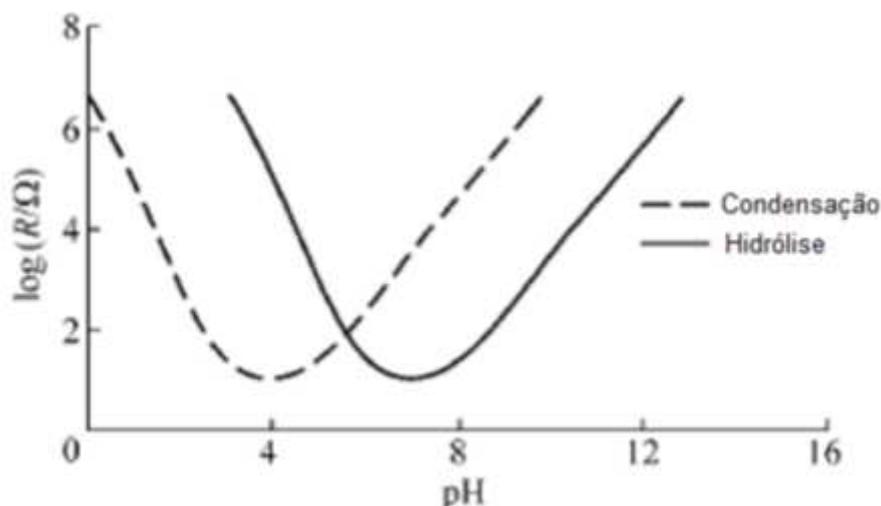


Figura 10: Taxas de hidrólise e condensação em função do pH para um determinado silano. Adaptado de (44).

Os silanos podem ser classificados como mono-silanos ou bis-silanos (Tabela 1). Os bis-silanos apresentam o dobro da quantidade de grupos Si-OH quando comparado com os mono-silanos. Por isso, os filmes formados por bis-silanos apresentam uma maior quantidade de ligações Si-O-Me assim como um filme mais reticulado, com um maior número de ligações Si-O-Si. No entanto, bis-silanos possuem um custo significativamente mais elevado quando comparado com os mono-silanos. Portanto, visando desenvolver um revestimento que seja economicamente viável para substituir o processo de cromatização, os mono-silanos possuem maior viabilidade econômica (45).

Tabela 1: Exemplos de mono-silanos funcionalizados e Bis-silanos funcionalizados e não funcionalizados. Adaptado de (29).

	Nome	Abreviatura
Mono-silanos funcionalizados	Metiltrietoxissilano	MTES
	Viniltrietoxissilano	VTES
	Viniltriacetoxissilano	VTAS
	Feniltrietoxissilano	PTES
	Dodeciltrimetoxissilano	DTMS
Bis-silano não funcionalizado	Bis-[3-(trietoxisilil)propil]etano	BTSE
Bis-silanos funcionalizados	Bis-[3-(trietoxisilil)propil]tetrassulfeto	BTESPT
	Bis-[3-(trimetoxisilil)propil]amino	BTSPA

Outra forma de divisão são os silanos funcionalizados e não-funcionalizados. Os silanos funcionalizados possuem um grupo organofuncional, como vinil, amino ou outros, que são responsáveis por realizar ligações covalentes com o revestimento orgânico depositado sobre a camada de silano, elevando a aderência entre eles. Já os silanos não-funcionalizados não possuem esses grupos funcionais como é o exemplo do TEOS que é objeto de estudo desse trabalho.

Com o objetivo de tornar a camada de silano mais reticulada ou até mesmo permitir a inclusão de inibidores de corrosão na camada, com aditivos que podem ser adicionados na solução hidrolisada. Os inibidores de corrosão podem ser classificados como anódicos e catódicos. Os anódicos retardam a reação no ânodo por meio da reação com o produto da dissolução anódica o que forma um filme insolúvel e aderente sobre a superfície. Os inibidores catódicos são substâncias que fornecem íons metálicos capazes de reagir com a alcalinidade catódica, o que produz compostos insolúveis. Esses compostos envolvem a área catódica, o que impede a difusão do oxigênio e condução de elétrons (46).

Alguns exemplos dos inibidores de corrosão que podem ser utilizados como aditivos para melhorar as propriedades anticorrosivas do silano são: nitrato de cério, zircônio e sílica (7). Nesse trabalho é proposto a utilização de tanino como um aditivo para melhorar as propriedades anticorrosivas do silano. Embora algumas pesquisas já tenham sido realizadas nessa área, ainda não é claro qual é o mecanismo utilizado pelos taninos no processo de proteção da superfície do alumínio (44).

3.4 Tanino

Taninos são moléculas de polifenóis comumente encontradas em folhas, sementes, flores, cascas e troncos de plantas vasculares (8). Podem ser encontrados na forma condensada ou hidrolisável. Atualmente são empregados nas indústrias de curtimento de couros, como floculantes para tratamento de água e como inibidores de corrosão dissolvidos em eletrólito em contato com o ferro ou aço. Nesses casos, os taninos são considerados conversores de corrosão pois atuam convertendo os produtos de corrosão do aço comum em ferro-tanatos. Outro fator que torna o tanino um excelente antioxidante é sua capacidade de sequestrar radicais livres (40).

O Tanino (utilizado nesse trabalho) normalmente é extraído da casca de Acácia-negra (*Acácia mearnsi* De Willd). É do tipo condensado e constituído por unidades flavonoides. A estrutura flavonoide pode ser observada na Figura 11 (47). A unidade monoflavonoide pode sofrer reações de polimerização em que ocorrem ligações entre os flavonoides nos carbonos C6 e C8 do anel A. Os taninos condensados são quimicamente mais estáveis que os hidrolisáveis (48).

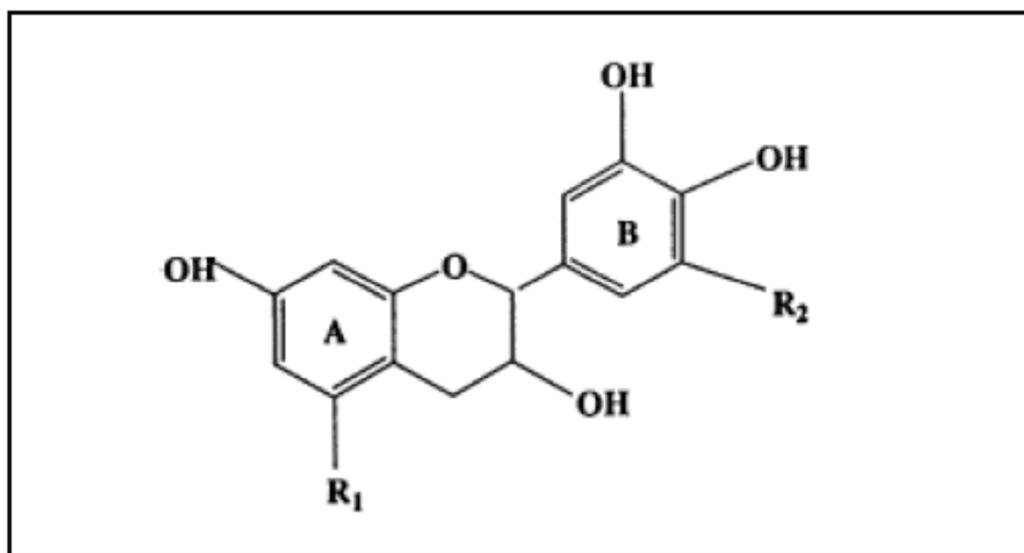


Figura 11: Molécula de tanino de Acácia-negra. Adaptado de (49).

Garcia (50) estudou a utilização de tanino, como inibidor de corrosão, combinado com silano como revestimento para aço galvanizado, em substituição ao processo de cromatização. No final do trabalho foi concluído que embora os resultados obtidos tenham sido inferiores ao processo de cromatização, ainda assim

possuem um grande potencial de aplicação, pois foi possível melhorar a resistência à corrosão em relação à amostra sem tratamento e esse processo é menos danoso ao meio ambiente.

Os taninos formam sólidos amorfos, solúveis em água e outras substâncias polares e insolúvel em solventes apolares. Para realizar a extração do tanino presente na casca da Acácia-negra utiliza-se o processo baseado na extração através da água e vapor de água. Ao final desse processo o tanino apresenta uma aparência granulada como pode ser observado na Figura 12 (48).



Figura 12: Tanino na forma de pó conforme foi utilizado na pesquisa. Adaptado de (48).

O uso dos taninos para proteção anticorrosiva vem se mostrando muito promissor por apresentar baixo custo e ser ecologicamente aceitável. Uma forma de aplicação já amplamente conhecida é na preparação de águas de caldeiras de baixa pressão. Como o tanino reduz a concentração de oxigênio em meios aquosos e forma um filme protetor na superfície metálica, isso resulta na proteção da superfície interna das tubulações que compõem as caldeiras (51). Essa desaceleração no processo de corrosão obtido pela utilização do tanino é muito conveniente, visto que a manutenção ou substituição dos componentes internos das caldeiras acabam causando grandes custos, devido ao tempo de máquinas paradas e a complexidade do processo de reposição (9).

Nesse trabalho foram utilizados dois métodos para deposição da camada de tanino sobre as amostras de alumínio. A primeira foi a deposição por imersão simples em solução contendo tanino e a segunda foi a deposição em solução contendo silano

hidrolisado. Ambos os casos utilizaram a técnica conhecida como dip-coating, com a diferença que no segundo caso a deposição foi realizada utilizando solução de sol-gel.

3.5 Dip-Coating

O processo para deposição de revestimento conhecido como dip-coating vem se difundindo nos últimos anos por se tratar de uma técnica que apresenta baixo custo e elevada eficiência. Para a silanização, consiste em imergir a peça em um tanque que contenha uma solução de sol-gel. Essa solução consiste em uma suspensão coloidal em que existe a dispersão de pequenas partículas em um líquido que posteriormente formará um gel (52). Normalmente se utiliza uma solução hidroalcoólica com composição variada. A função da água é proporcionar a reação de hidrólise enquanto o álcool é utilizado para estabilizar o organossilano. O processo de dip-coating está ilustrado na Figura 13.

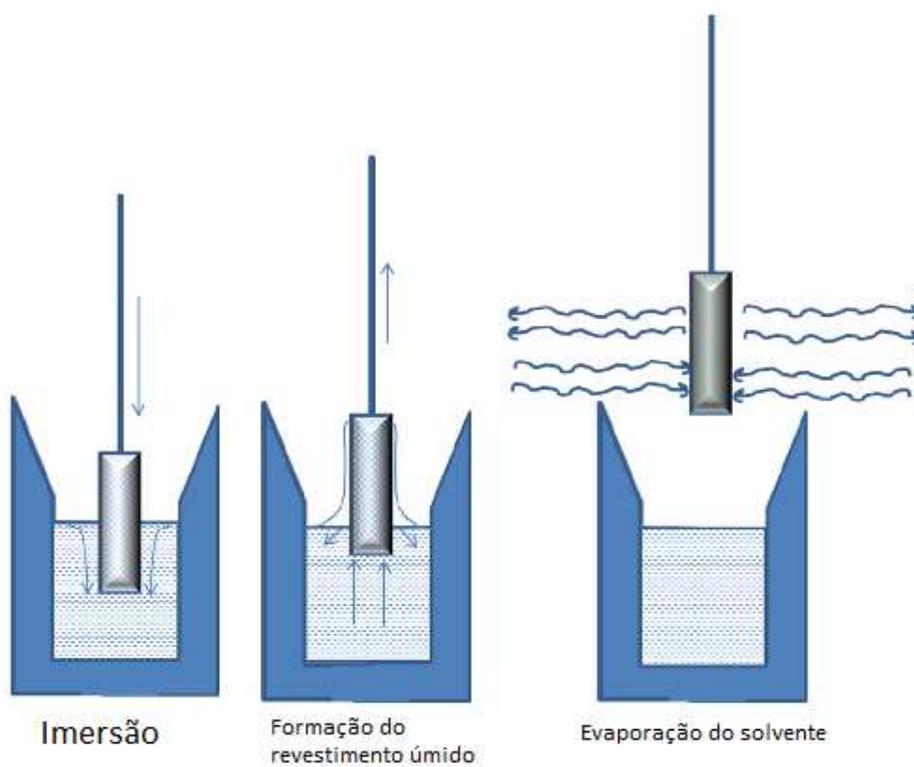


Figura 13: Etapas do processo de dip-coating Adaptado de (53).

Enquanto a peça está imersa na solução, as hidroxilas presentes no substrato atraem as moléculas hidrolisadas presentes na solução aquosa por meio de pontes de hidrogênio, como pode ser visto na Figura 14. Esse processo ocorre rapidamente, fazendo com que tempos muito elevados de imersão não resultem em revestimentos mais espessos e/ou uniformes (54). Estudos prévios utilizando amostras de aço com deposição de silano por sol-gel demonstraram que tanto as amostras que ficaram 30 segundos quanto as que ficaram 20 min em imersão apresentaram os mesmos resultados quanto à formação revestimento (55).

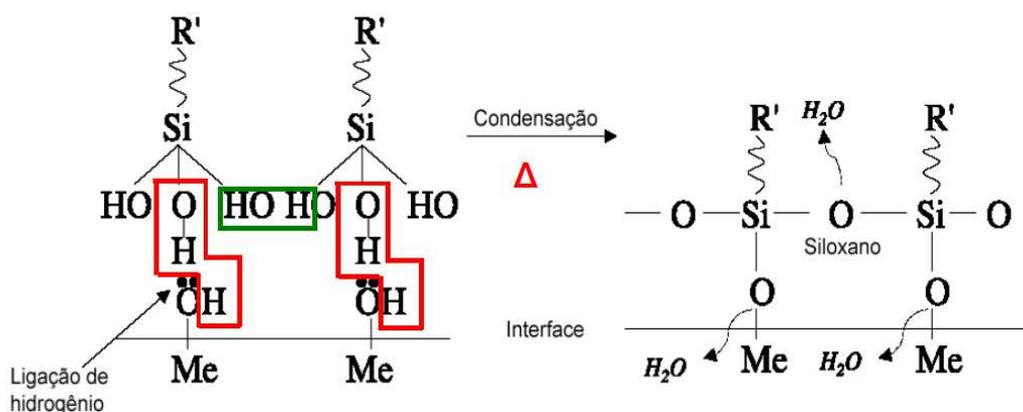


Figura 14: Deposição do silano em superfície metálica. Adaptado de (56)

Os principais fatores que influenciam na qualidade do filme formado pelo processo de sol-gel são (57):

- Composição da solução
- Tempo de hidrólise
- pH da solução
- Velocidade de retirada da peça
- Preparação superficial da peça

4 MATERIAIS E MÉTODOS

Os experimentos foram divididos em 3 etapas. Na primeira, foram preparadas 3 amostras em triplicata para verificar a possibilidade da utilização do tanino como um aditivo acrescentado à solução de silano. Na segunda etapa foram preparadas 7 amostras, com o objetivo de testar a influência da ordem de imersão na resistência à

corrosão das amostras. Na terceira etapa foi realizado um estudo mais aprofundado, em que foram preparadas novas amostras em triplicata. Nessa etapa testou-se a eficiência da dupla imersão em relação a imersão simples e a possível existência de um efeito sinérgico atribuído à aplicação da segunda camada.

4.1 Materiais

Como substrato foram utilizadas chapas de alumínio ASTM/ABNT 1100 que foram cortadas nas seguintes dimensões: 100 x 50 x 1 mm. Todas as chapas foram primeiramente limpas utilizando água corrente e sabão neutro, em seguida utilizou-se uma estopa umedecida com acetona (Acetona P. A. – Neon Comercial Ltda.), com o objetivo de remover resíduos orgânicos, por fim as peças foram imersas por 5 minutos em solução desengraxante (Saloclean 667N – Klintex Insumos Industriais LTDA.) pré-aquecida a uma temperatura de 70°C. A eficácia do desengraxe foi verificado pelo teste de quebra d'água e posteriormente as peças foram secas utilizando-se jato de ar.

O tanino de Acácia-negra utilizado nesse experimento foi o Weibull que é comercializado pela empresa Tanac. Quanto aos silanos foram utilizados o Ortossilicato de tetraetila (TEOS) 98% - Aldrich Chemistry e Viniltrióxissilano (VTES) 97% - Aldrich Chemistry. Para ajuste de pH utilizou-se Ácido acético glacial – Synth. Para as soluções alcoólicas foi utilizado Álcool etílico P.A. 95% - Synth.

4.2 Produção de amostras da primeira etapa

4.2.1 Preparo das soluções

Nessa etapa foram preparadas duas soluções conforme descrito abaixo:

VTES = 48% de água deionizada, 48% de etanol, 4% de VTES - pH 5

VTES + TAN = 48% de água deionizada, 48% de etanol, 4% de VTES, 2 g/L de tanino - pH 5

Para o preparo das soluções, foi adicionado primeiramente a água e o álcool em um Becker. Essa solução foi colocada em agitação constante utilizando-se um agitador magnético. Em seguida foi adicionado o tanino em uma das soluções, a

agitação foi mantida até o tanino ser dissolvido completamente na solução. Por fim, foi acrescentado o silano em ambas soluções. A solução de VTES possuía um pH inicial igual a 4,2. Foi utilizado Hidróxido de Sódio para atingir o mesmo pH original da solução de VTES + TAN. A agitação foi mantida por 24h para que ocorresse o processo de hidrólise. Foi utilizada mesma metodologia para o preparo das soluções produzidas em todas as 3 etapas desse trabalho.

4.2.2 Deposição do revestimento

Para a deposição do revestimento sobre as amostras foi utilizado o método sol-gel. Nesse processo as amostras foram imersas nas soluções preparadas previamente. Para ter um controle preciso do processo de imersão foi utilizado um elevador de discos MA 765 (Marconi Equipamentos para Laboratórios Ltda.). A velocidade definida para realizar a imersão e emersão foi de (420 mm/min), o tempo de imersão foi definido em 2 min. Todas as imersões foram realizadas em temperatura ambiente. As amostras foram conduzidas para o processo de cura (polimerização por condensação) que ocorreu em uma estufa a 100°C por um período de 1h. A sequência para a preparação das amostras pode ser observada na Figura 15.

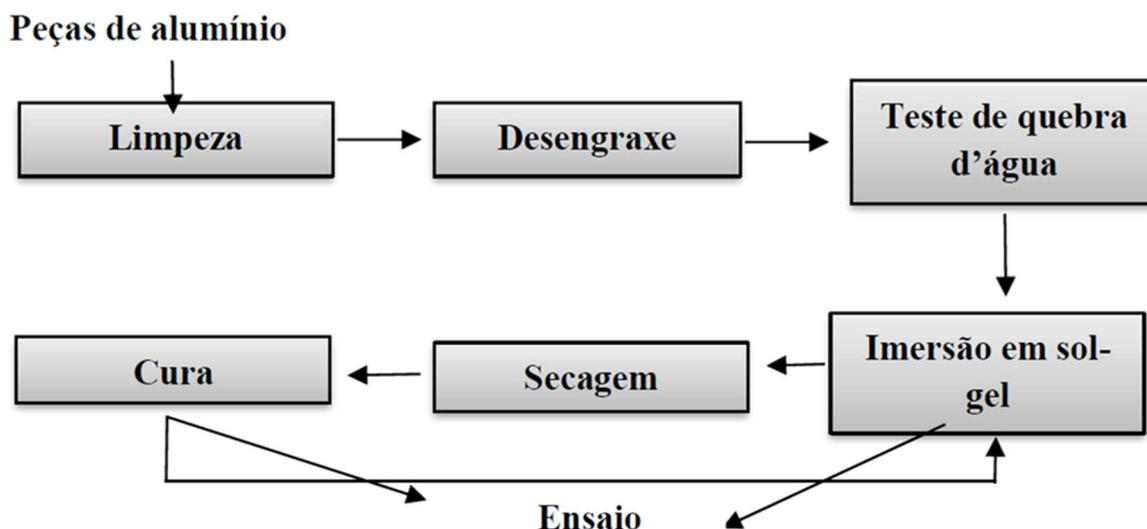


Figura 15: Fluxograma para preparação e deposição do revestimento sobre as amostras de alumínio. Elaborado pelo ator.

Foram preparadas 3 amostras:

Amostra Br – Constitui o controle do ensaio, passou pelo processo de desengraxe, mas não foi realizada nenhuma deposição de revestimento.

Amostra VTES – Após o desengraxe, foi imersa na solução VTES seguindo o processo descrito anteriormente.

Amostra VTES + TAN – Foi imersa na solução VTES + TAN conforme processo descrito.

As 3 amostras foram preparadas em triplicata.

4.3 Produção de amostras da segunda etapa

4.3.1 Preparo das soluções

Nessa etapa da pesquisa foram preparadas 5 soluções com as seguintes nomenclaturas, percentuais volumétricos e pHs:

V = 47% de água deionizada, 47% de etanol, 6% de VTES – pH 4

T = 47% de água deionizada, 47% de etanol, 6% de TEOS – pH 2,5

Vtan = 47% de água deionizada, 47% de etanol, 6% de VTES, 2 g/L de Tanino – pH 5

Ttan = 47% de água deionizada, 47% de etanol, 6% de TEOS, 2 g/L de Tanino – pH 5

tan = 50% de água deionizada, 50% de etanol, 2 g/l de Tanino – pH 4,5

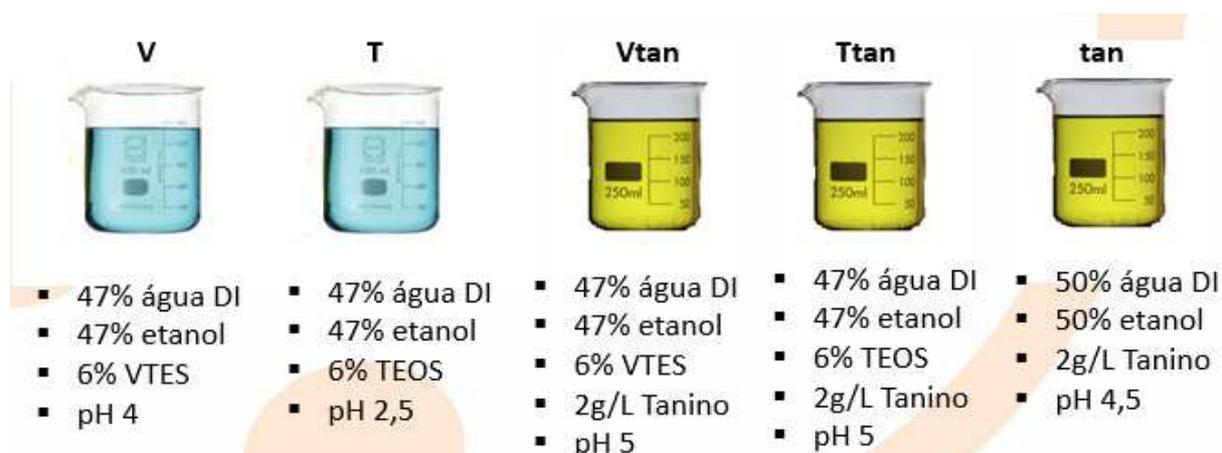


Figura 16: Soluções de silanos e tanino. Elaborado pelo autor.

Os pHs foram ajustados utilizando-se ácido acético glacial e Hidróxido de Sódio. Todos os valores de pH tiveram uma variação de no máximo 0,3. Foi escolhido o valor de pH igual a 4 para a solução contendo apenas VTES baseado no trabalho desenvolvido por Douglas Margarezzi Schmidt, 2016 (44). O pH da solução contendo TEOS e tanino foi baseada no trabalho desenvolvido pelo autor Bruno Pienis Garcia, 2016 (50). A solução contendo apenas tanino teve seu pH ajustado para o valor de 4,5 com base no trabalho desenvolvido por Vitor Silva Maggi, 2016 (40). Para a solução contendo VTES e tanino e a solução de TEOS o pH foi ajustado baseado em experimentos realizados no LACOR.

As soluções contendo silanos foram mantidas com agitação constante por 24h para que ocorresse o processo de hidrólise. O tempo de hidrólise foi definido baseado em estudos anteriores realizados pelo LACOR.

4.3.2 Deposição do revestimento

A mesma metodologia descrita no item “4.2.2 Deposição do revestimento” foi utilizada para a deposição do revestimento da segunda etapa. Na Tabela 2 estão representadas a sequência de imersões, nome das amostras e número de imersões que foi realizada para cada amostra.

Tabela 2: Ordem de imersão das amostras do segundo ensaio

Amostra	Imersão 1	Imersão 2	Imersão 3
1 (V.T.t)	V	T	tan
2 (T.V.t)	T	V	tan
3 (V.Ttan)	V	Ttan	-
4 (T.Vtan)	T	Vtan	-
5 (Ttan.V)	Ttan	V	-
6 (Vtan.T)	Vtan	T	-
7 (Br)	-	-	-

Finalizada a deposição do revestimento, as peças foram armazenadas em dessecador antes de serem conduzidas para os ensaios seguintes.

4.4 Produção das amostras da terceira etapa

Foram preparadas novas amostras e novas soluções para serem testadas na etapa que recebeu o nome de terceira etapa. Para isso, foram preparadas duas soluções, uma contendo apenas TEOS e a outra contendo VTES e tanino. Foram preparadas 8 amostras conforme descrito no item 4.1 Para diminuir o custo do processo, optou-se por reduzir o percentual volumétrico de silano utilizado nas soluções de sol-gel de 6% para 4%. Como cada amostra foi preparada em triplicata, obteve-se 24 corpos de prova.

Com o objetivo de testar se o aumento da rugosidade superficial favorece a deposição mais uniforme do silano, foi preparada uma amostra que passou pelo processo de jateamento abrasivo seco antes da deposição do revestimento. Nesse processo utilizou-se partículas de 50 μ m de óxido de alumina.

4.4.1 Preparo das soluções

Nessa etapa foram preparadas duas soluções contendo as seguintes composições e pHs:

Banho 1 = 48% água deionizada, 48% etanol, 4% TEOS – pH 5

Banho 2 = 48% água deionizada, 48% etanol, 4% VTES, 2 g/L de tanino – pH 5,8

As soluções foram mantidas com agitação constante por 24h para que ocorresse o processo de hidrólise. Como o objetivo dessa etapa é identificar a influência que a dupla imersão exerce sobre a capacidade protetiva do revestimento formado, ambos pHs foram obtidos naturalmente. Ou seja, não foram acrescentados reagentes ácidos ou básicos para alterá-los.

4.4.2 Deposição do revestimento

A deposição do revestimento foi realizada utilizando-se a mesma metodologia descrita no item “4.3.2 Deposição do revestimento”. As amostras cromatizadas

passaram pelo seguinte procedimento: desengraxe, imersão em solução cromatizante para alumínio, imersão por um período de 5 minutos, secagem com ar comprimido e armazenamento em dessecador.

A solução cromatizante utilizada foi preparada no LACOR seguindo a seguinte formulação:

CrO_3 – 5 g/L

NaF – 5 g/L

H_3PO_4 – 12,5 g/L

H_3BO_3 – 2 g/L

A ordem das imersões está representada pela Tabela 3.

Tabela 3: Ordem de imersão das amostras preparadas para a terceira etapa.

Amostra A 1,2,3	Banho 1	Banho 2
Amostra B 4,5,6	Banho 2	Banho 2
Amostra C 7,8,9	Banho 1	Banho 1
Amostra D 10,11,12	Banho 1	Sem banho
Amostra E 13,14,15	Banho 2	Sem banho
Amostra F 16,17,18	Sem banho	Sem banho
Amostra G 19,20,21 (J)	Banho 1	Banho 2
Amostra H 22,23,24	Cromatização	

Finalizado o processo de deposição, as amostras foram armazenadas em dessecador até o momento da realização dos ensaios de caracterização.

4.5 Técnicas de caracterização

Com o objetivo de identificar as diferenças entre as amostras, foram realizados ensaios de caracterização. Os ensaios foram conduzidos nas dependências do Laboratório de Corrosão, Proteção e Reciclagem de Materiais (LACOR), na Universidade Federal de Rio Grande do Sul.

4.5.1 Ensaio de espectroscopia de impedância eletroquímica (EIE)

O ensaio foi conduzido com um potenciostato Autolab PGSTAT 302, operado pelo software Nova 1.11. Conforme pode ser observado na Figura 17. Utilizou-se uma célula eletroquímica de três eletrodos (58). Como eletrólito foi preparada uma solução aquosa de Na_2SO_4 com uma concentração de 0,1 mol/L. Foi utilizado um eletrodo de referência de $\text{Ag} | \text{AgCl}$ e um contra eletrodo de platina (59). A área da amostra que ficou exposta ao eletrólito foi igual a $0,64 \text{ cm}^2$. A amostra foi posicionada como eletrodo de trabalho. As amostras permaneceram em contato com o eletrólito por um período de 24h antes do início do teste. Foi utilizado uma faixa de frequência de 10^5 Hz à 10^{-2} Hz e uma amplitude de excitação de 10 mV tanto para as amostras preparadas no primeiro ensaio quanto no segundo ensaio, (60) resultando em um total de 71 pontos analisados com a ajuda do gráfico de Nyquist (61).



Figura 17: Potenciostato Autolab PGSTAT 302, utilizado para realização dos ensaios de espectroscopia de impedância eletroquímica. Adaptada de (62).

4.5.2 Ensaio de fluorescência de raio X (FRX)

O ensaio de Fluorescência de Raio X é uma técnica analítica multi-elementar que possibilita identificar elementos com número elementar Z maior ou igual a 12. Nesse ensaio não destrutivo um feixe de Raios X incide sobre a superfície da amostra

o que provoca a ionização das camadas mais internas dos átomos. Isso causa preenchimento das vacâncias por elétrons periféricos, o que induz a emissão de raios X característicos dos elementos constituintes da amostra.

Nesse experimento utilizou-se um espectrômetro Thermo Scientific modelo Niton XL3t Gold+ para a caracterização morfológica das amostras (Figura 18). O objetivo principal desse ensaio foi verificar o aumento do percentual de silício nas peças que sofreram deposição de silano. Essa técnica se baseia no princípio em que cada elemento emite seus Raios X específicos (fluorescentes) que são analisados qualitativamente e quantitativamente em software específico.



Figura 18: Equipamento utilizado no ensaio de Fluorescência de Raio X.

4.5.3 Espectroscopia de energia dispersiva (EDS)

A composição química dos revestimentos foi analisada por EDS. Para essa caracterização foi utilizado o microscópio eletrônico Phenom modelo Pro X localizado na Universidade Federal do Rio Grande do Sul, campus do vale – Laboratório de Materiais Poliméricos (LAPOL).

Para essa análise foram escolhidos dois pontos em cada uma das amostras preparadas no primeiro ensaio, um ponto na região da peça que apresentava coloração mais escura e outro na região que apresentava coloração mais clara. Com

isso foi realizado um levantamento do percentual de Si existente em cada uma das regiões.

4.5.4 Análise do ângulo de contato

A análise do ângulo de contato foi realizada por meio do equipamento Phoenix Mini da Surface Electro Optics (SEO) do LACOR-UFRGS. Foi utilizado o software SurfTens 4.5 para analisar as imagens geradas e calcular os valores dos ângulos de contato.

O ensaio consiste em depositar uma gota de água deionizada com volume igual a $3\mu\text{L}$ sobre a superfície de estudo e em seguida medir o ângulo formado entre elas. Quanto maior for o valor do ângulo, menor é a molhabilidade da superfície e conseqüentemente maior a sua hidrofobicidade. A diferença entre superfícies hidrofóbicas e hidrofílicas pode ser observada na Figura 19. Os resultados encontrados foram obtidos com a média calculada do ângulo de 3 gotas depositadas sobre a superfície. Esse ensaio foi realizado para verificar a relação entre o ângulo de contato e a resistência à corrosão do material, assim como a capacidade do VTES de tornar a superfície do alumínio mais hidrofóbica.

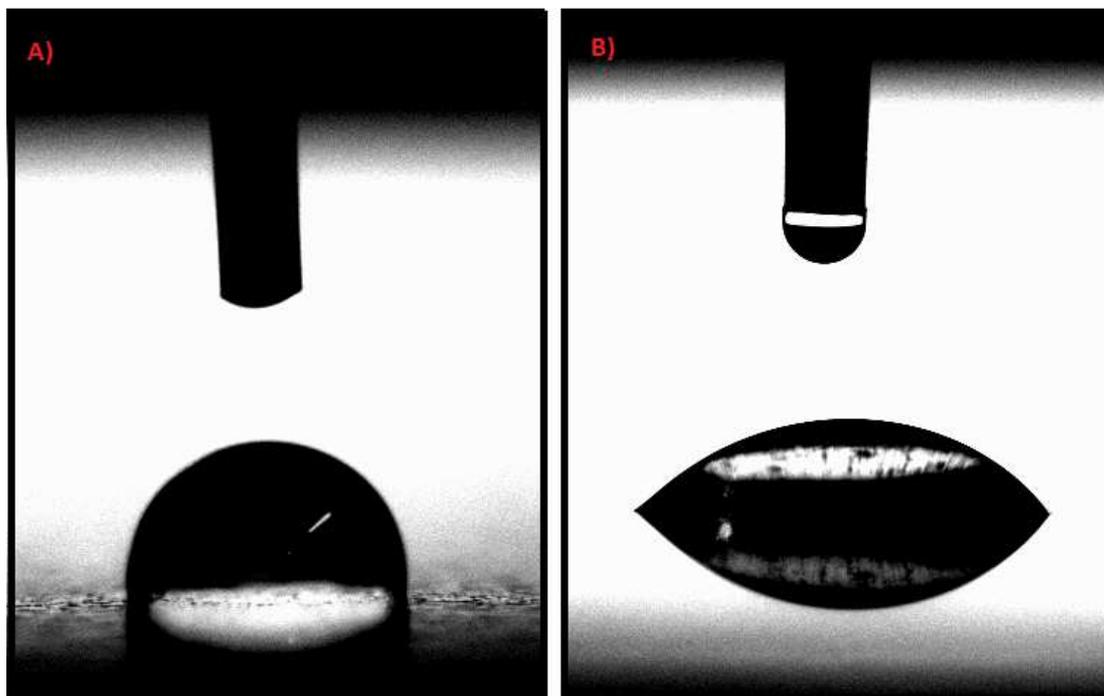


Figura 19: Comparativo entre superfície hidrofóbica, representado em A; e superfície hidrofílica, representado em B. Fonte: elaborada pelo autor.

4.5.5 Ensaio de corrosão acelerada em névoa salina

O ensaio foi realizado segundo a norma ASTM B117 e NBR 8094 em ambiente 100% úmido utilizando uma solução de 50g/L de NaCl à 35°C.

Como critério para avaliação do grau de corrosão das amostras foi utilizado a escala de padrão visual conforme descrito abaixo: 0 – Sem corrosão; 1 – Pontos em áreas localizadas; 2 – Pontos espalhados por toda a superfície; 3 – Áreas localizadas; 4 – Corrosão generalizada. Com o objetivo de fazer um acompanhamento da evolução da corrosão com o passar do tempo, as amostras passaram por avaliações periódicas de acordo com o critério mencionado a cima.

5 RESULTADOS E DISCUSSÕES

Os resultados foram divididos em três seções referente a cada uma das etapas.

5.1 Resultados do primeiro ensaio

Esse ensaio teve como objetivo verificar a possibilidade de utilizar o tanino de Acácia-negra como um aditivo misturado em solução de silano.

5.1.1 Espectroscopia de impedância eletroquímica (EIE)

Os ensaios de espectroscopia de impedância eletroquímica conduzidos nas amostras obtidas no primeiro ensaio resultaram no diagrama de Nyquist mostrado na Figura 20. Nesse ensaio as amostras permaneceram imersas por 144h em solução de sulfato de sódio antes da tomada de dados. O último ponto em ambos os gráficos representa uma frequência igual a 10^{-2} Hz.

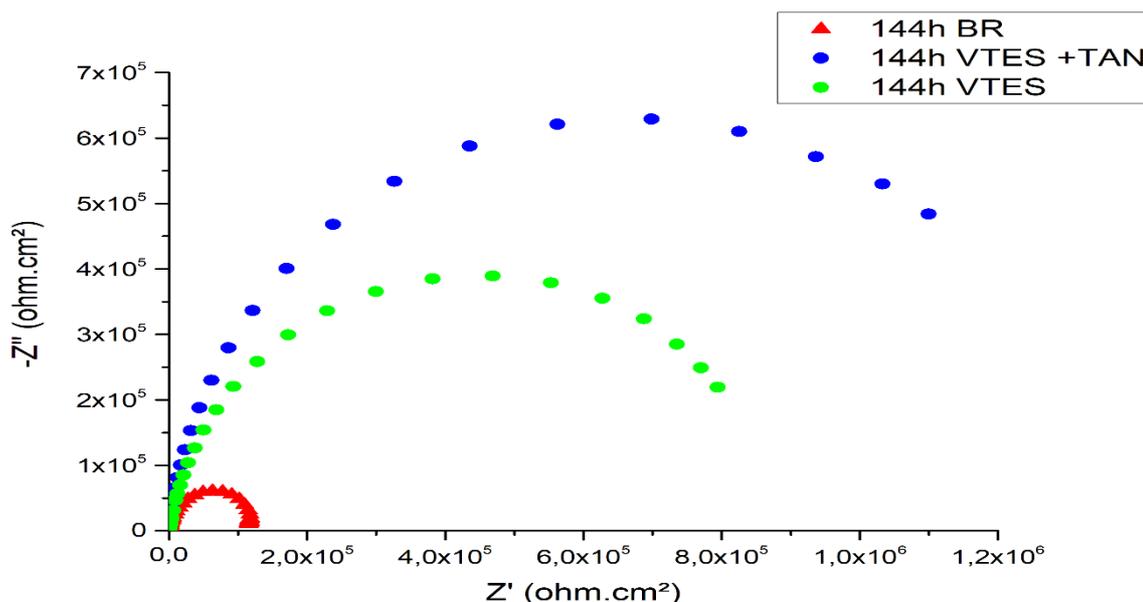


Figura 20: Diagrama de Nyquist para o ensaio de EIE com 144h de imersão em solução 0,1 M de Na_2SO_4 . Br (branco), VTES e VTES + tanino. Fonte: Elaborada pelo autor.

Como pode ser observado no diagrama de Nyquist, a curva apresentada para o Branco evidencia valores de resistência no eixo real muito inferiores às outras duas curvas, o que demonstra a eficiência do processo de deposição do revestimento de silano.

Quando comparamos as duas curvas formadas pelas amostras que receberam uma camada de silano VTES, pode-se observar que a curva referente à amostra que recebeu uma camada de silano VTES utilizando tanino de Acácia-negra como aditivo apresentou resistência real significativamente superior à amostra em que foi utilizado apenas silano.

5.1.2 Conclusões parciais

Conforme pode ser observado nos resultados do ensaio de impedância eletroquímica, a amostra contendo revestimento de silano VTES e tanino apresentou os maiores valores de impedância. Este comportamento indica eficácia da utilização de tanino como aditivo ao revestimento de VTES visando o aumento da resistência à corrosão do alumínio.

5.2 Resultados do segundo ensaio

Esse ensaio tem como objetivo identificar a influência da ordem de imersão em revestimentos multicamadas. Para isso, foram analisadas diferentes formas para realizar a deposição do tanino de Acácia-negra, que são: individualmente, diluído em solução contendo silano VTES, ou diluído em solução contendo silano TEOS.

5.2.1 Espectroscopia de impedância eletroquímica (EIE)

Os ensaios de espectroscopia de impedância eletroquímica conduzidos nas amostras obtidas no segundo ensaio resultaram nos diagramas de Nyquist mostrados nas Figura 21 à Figura 23. Nesse ensaio as amostras permaneceram imersas por 24h após a montagem das células antes da tomada de dados. O último ponto em ambos os gráficos representa uma frequência igual a 10^{-2} Hz.

Para verificar a influência da ordem de imersão foram comparadas as amostras V.T.tan e T.V.tan na qual a única diferença entre elas foi a ordem de imersão nas soluções contendo VTES e TEOS. Os resultados podem ser observados na Figura 21.

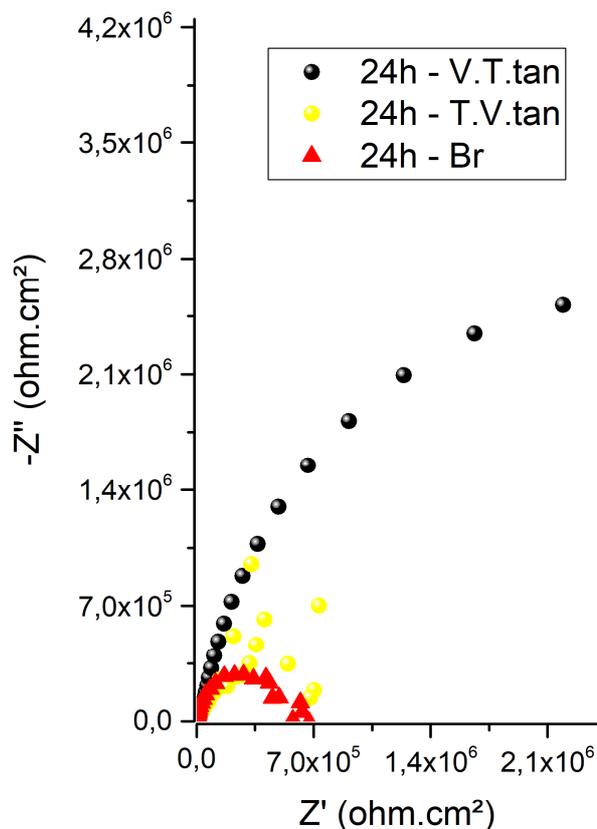


Figura 21: Diagrama de Nyquist para o ensaio de EIE com 24h de imersão em solução 0,1 M de Na_2SO_4 em amostras de alumínio comercialmente puro. 3 Amostras: em vermelho, branco sem deposição de revestimento; em amarelo, amostra com primeira camada de TEOS, segunda de VTES e última de tanino; em preto, primeira camada de VTES, segunda de TEOS e terceira de tanino. Fonte: Elaborada pelo autor.

A amostra representada na Figura 21 em amarelo, que sofreu primeira imersão em solução contendo TEOS, segunda imersão em solução contendo VTES e terceira imersão em solução contendo tanino apresentou resultados aleatórios para frequências abaixo de 10^{-1} Hz, o que impossibilita a interpretação dos resultados para frequências mais baixas. Entretanto, é possível identificar que para as frequências acima de 10^{-1} Hz a amostra apresentou resultados de impedância superiores à amostra branca e inferiores à amostra V.T.tan.

Na Figura 22 apresentamos os resultados para a variação da ordem de imersão entre VTES combinado com tanino e TEOS. Diferentemente do resultado apresentado na Figura 21 em que o tanino foi depositado separadamente em uma terceira imersão, no ensaio representado abaixo a deposição do tanino foi realizada em solução com o silano VTES.

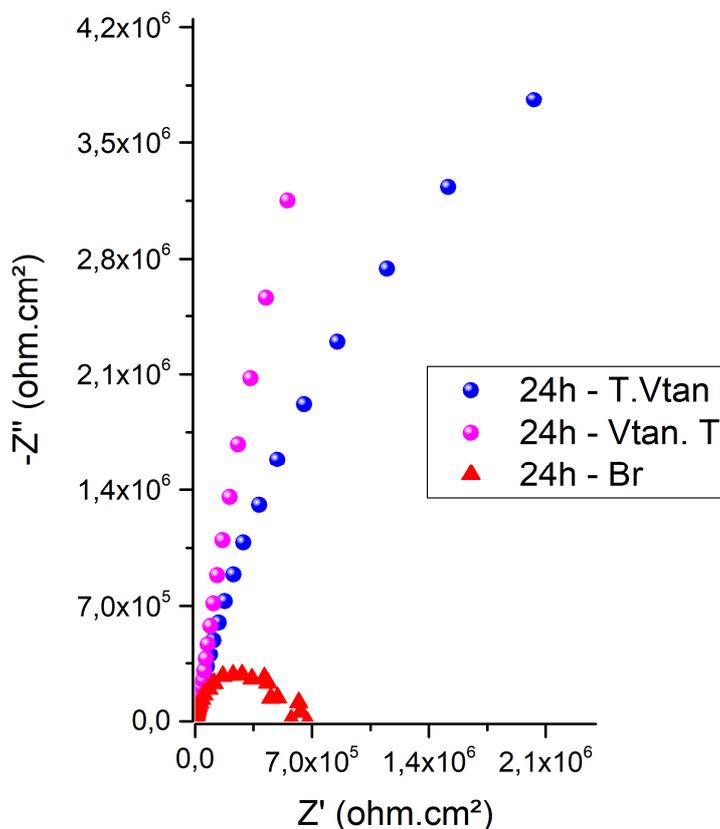


Figura 22: Diagrama de Nyquist para o ensaio de EIE com 24h de imersão em solução 0,1 M de Na_2SO_4 em amostras de alumínio comercialmente puro. As três amostras: em vermelho, amostra branca sem deposição de revestimento; em azul, amostra com primeira camada de TEOS e segunda de VTES combinado com tanino; em rosa, amostra com primeira camada de VTES combinado com tanino e segunda de TEOS. Fonte: Elaborada pelo autor.

Como pode ser observado na Figura 22, tanto a amostra que recebeu o revestimento de silano combinado com tanino na segunda camada quanto a que recebeu esse mesmo revestimento na primeira apresentaram impedâncias muito superiores às observadas na amostra Branca. Contudo, quando comparadas entre si, a amostra que recebeu a camada composta por tanino na segunda camada apresentou valores de impedância superiores à amostra em que o tanino foi aplicado na primeira camada. Isso pode ser um indicativo de que a presença do tanino dificulta a deposição da segunda camada de silano.

Na Figura 23 é possível observar os valores de impedância para as amostras em que o tanino foi depositado em solução de TEOS.

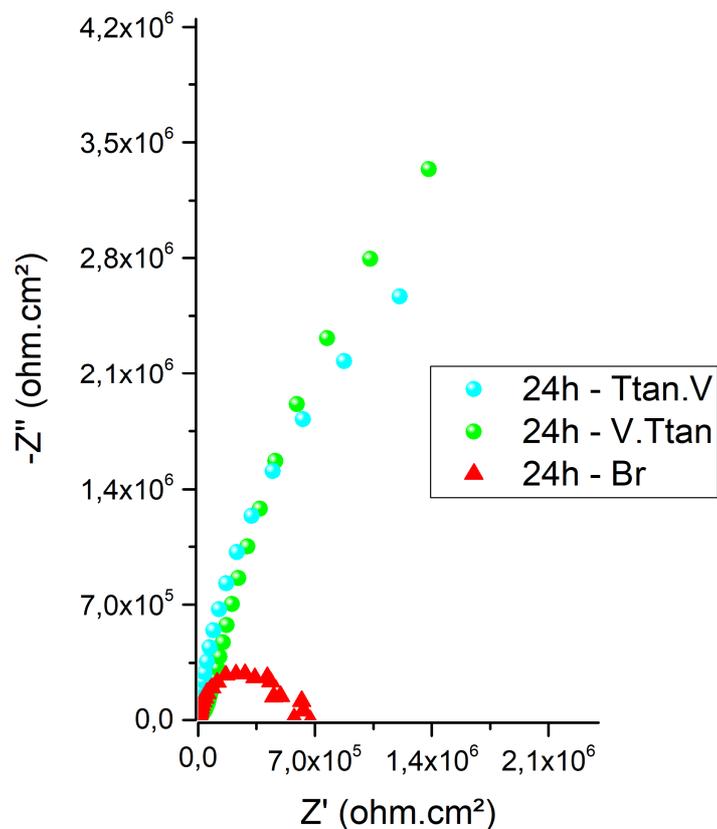


Figura 23: Diagrama de Nyquist para o ensaio de EIE com 24h de imersão em solução 0,1 M de Na_2SO_4 em amostras de alumínio comercialmente puro. As três amostras: em vermelho, amostra branca sem deposição de revestimento; em azul claro, amostra com primeira camada de TEOS combinado com tanino e segunda camada de VTES; em verde, amostra com primeira camada de VTES e segunda camada de TEOS combinado com tanino. Fonte: Elaborada pelo autor.

Assim como foi observado na Figura 22, no diagrama representado pela Figura 23 também pode ser observado uma maior impedância para a amostra que recebeu o revestimento com tanino na segunda camada, o que vai ao encontro da hipótese destacada anteriormente.

Como pode ser observado em todos os três diagramas apresentados nessa etapa da pesquisa, a amostra branca representada pelos pontos triangulares em vermelho apresentou uma resistência inferior às outras amostras, principalmente para as frequências próximas à 10^{-2} Hz que normalmente estão associadas a fenômenos de transferência de carga (4), o que indica que todos os processos de deposição de revestimento conseguiram aumentar a impedância das amostras testadas.

5.2.2 Fluorescência de raio X (FRX)

O ensaio não destrutivo de fluorescência de raio X foi conduzido nas amostras logo após a deposição dos revestimentos. O principal objetivo desse ensaio foi identificar qual o percentual de Si presente na superfície da amostra. Como a camada de silano depositada na superfície das amostras apresenta baixa espessura e pouca uniformidade, isso acaba dificultando a medição da espessura da camada de silano (63). Acredita-se que um maior percentual de silício presente na superfície é um indicativo de pelo menos uma dessas três hipóteses:

- Maior espessura de camada,
- Menor número de poros, trincas ou irregularidades,
- Maior densidade da camada de silano,

Como qualquer uma dessas três hipóteses representam um favorecimento na deposição do silano, foi possível relacionar um maior percentual de silano com um processo de deposição melhor sucedido.

Os valores referentes ao percentual de silício podem ser observados na Figura 24. Foi realizada uma medição por amostra e o resultado está representado pelo ponto central mais escuro. Os traços inferiores e superiores representam, respectivamente, os limites máximos e mínimos baseados nos desvios padrões calculados pelo equipamento.

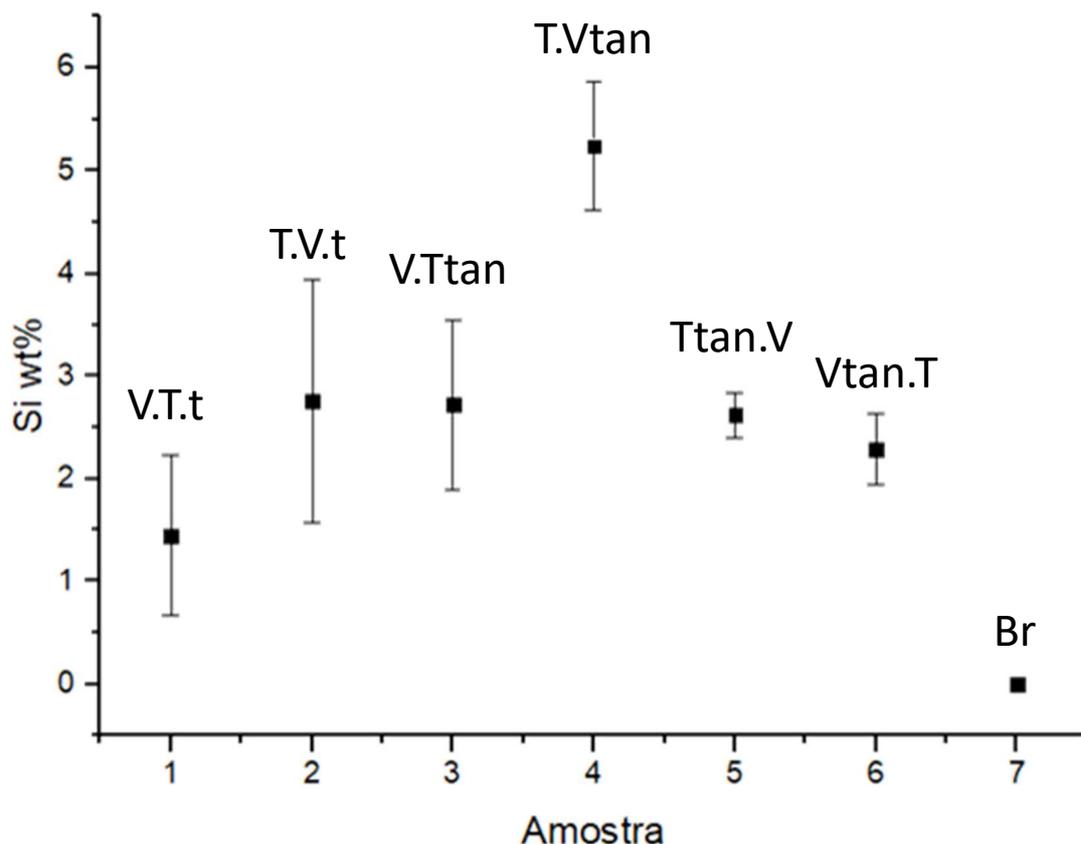


Figura 24: Representação gráfica do percentual de silício presente na superfície das amostras do segundo ensaio obtidos por meio do ensaio de fluorescência de raio X (FRX). Fonte: Elaborada pelo autor.

Com base no gráfico apresentado na Figura 24 pode-se observar que a amostra 4 - que é composta por uma primeira camada de TEOS e uma segunda camada de VTES combinado com tanino - apresentou percentual de silício depositado significativamente superior às outras amostras. Conforme esperado, a amostra 7 que não sofreu deposição de revestimento apresentou resultado igual a 0%, o que significa que o percentual de silício presente na superfície dessa amostra é inferior à capacidade de medição do equipamento. As demais amostras apresentadas no gráfico encontram-se estatisticamente empatadas, pois, embora apresentem médias diferentes, devido ao desvio padrão, não é possível afirmar que existe diferença significativa de espessura ou uniformidade entre as amostras.

Tanto no ensaio de FRX quanto o ensaio de Impedância a amostra 4 apresentou os melhores resultados. Isso reforça a teoria de que um maior percentual de silano na superfície indica uma melhor deposição de silano.

5.2.3 Espectroscopia de energia dispersiva (EDS)

Foi conduzido o ensaio de espectroscopia de energia dispersiva nas amostras como objetivo de analisar a composição química da superfície. Após o processo de polimerização por condensação, pode-se observar que as amostras apresentavam regiões mais claras e mais escuras, conforme Figura 25.

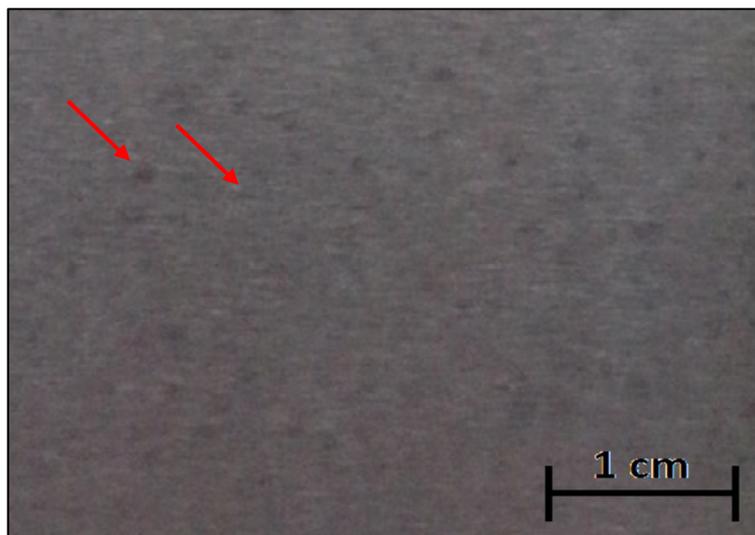


Figura 25: Amostra 6 - diferença de coloração aparente na superfície. Imagem sem ampliação. Fonte: elaborada pelo autor.

Nesse ensaio foram escolhidos aleatoriamente dois pontos, um claro e um escuro, da superfície de cada uma das amostras para ser analisado. Nos espectros apresentados nas Figura 26 à Figura 32 podem ser observadas três curvas características que evidenciam a presença de alumínio, oxigênio e silício e seus respectivos percentuais.

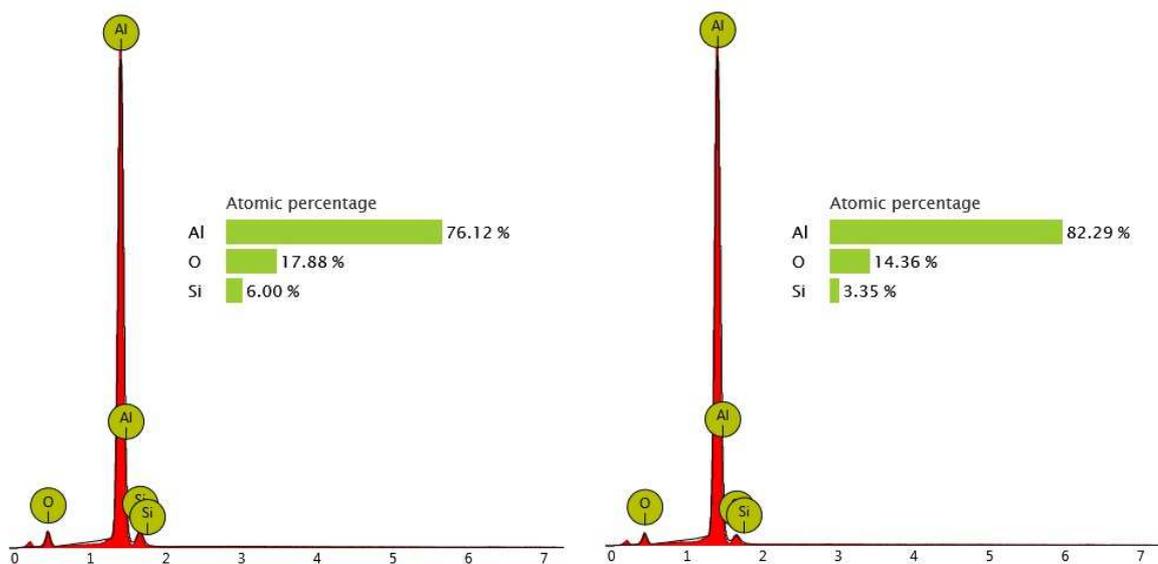


Figura 26: EDS. Amostra 1 - região clara e escura respectivamente. Fonte: elaborada pelo autor.

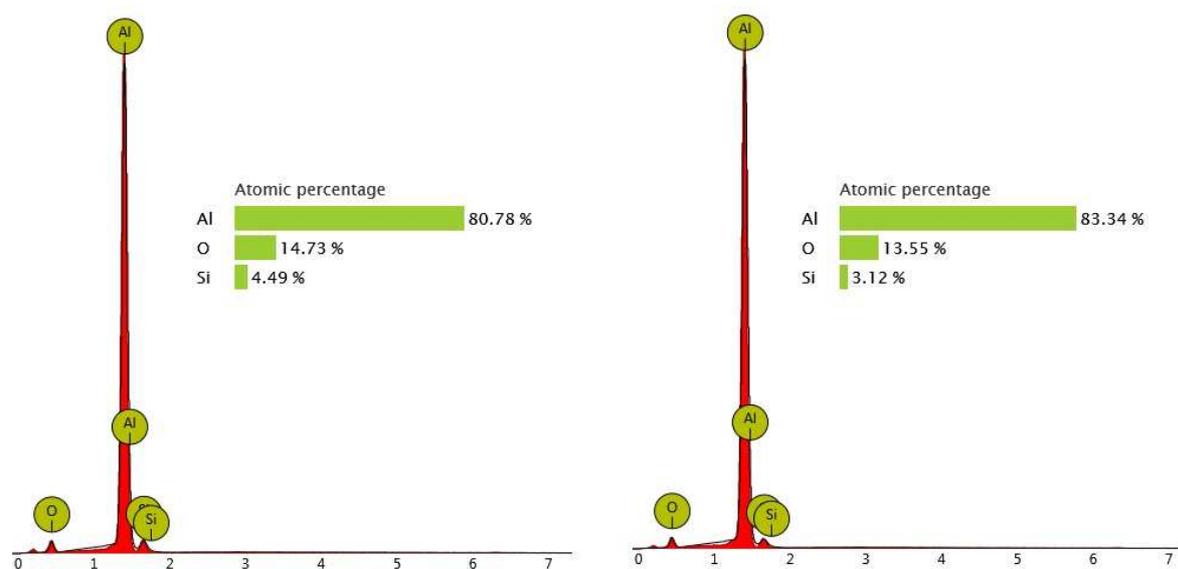


Figura 27: EDS. Amostra 2 - região clara e escura respectivamente. Fonte: elaborada pelo autor.

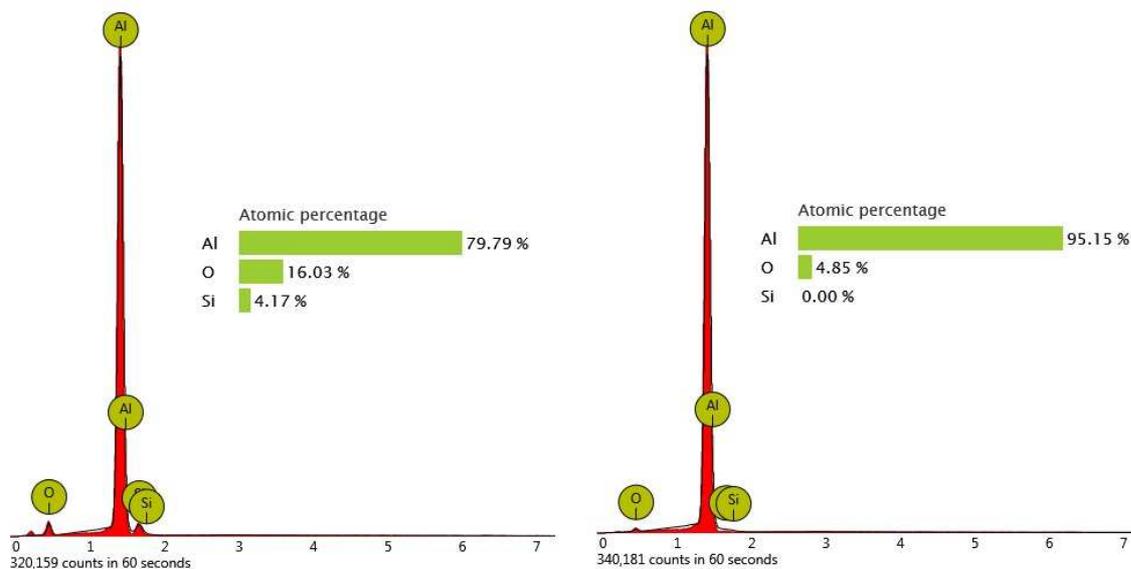


Figura 28: EDS. Amostra 3 - região clara e escura respectivamente. Fonte: elaborada pelo autor.

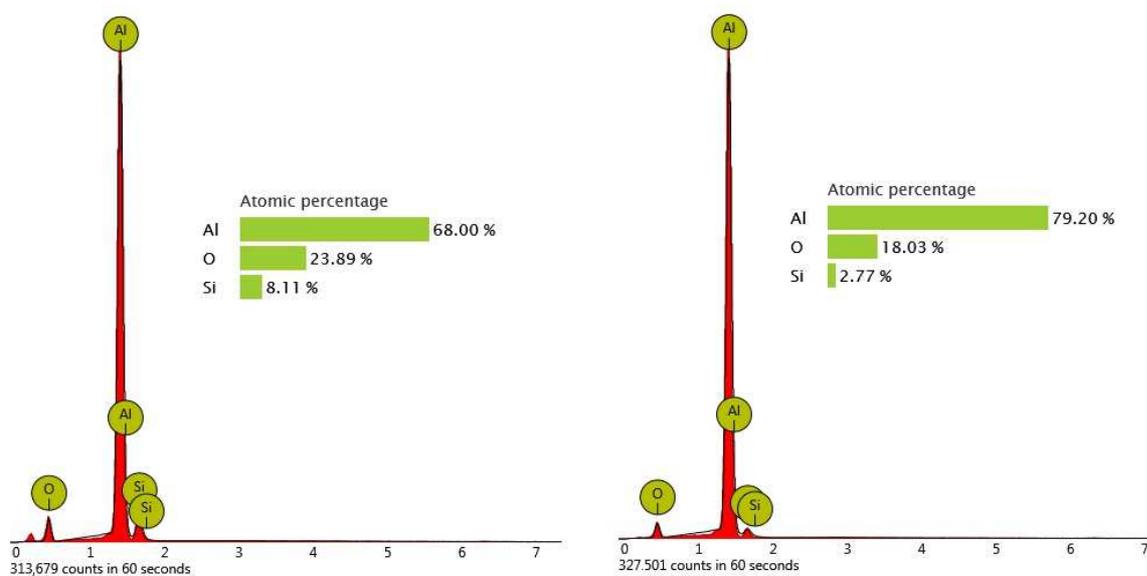


Figura 29: EDS. Amostra 4 - região clara e escura respectivamente. Fonte: elaborada pelo autor.

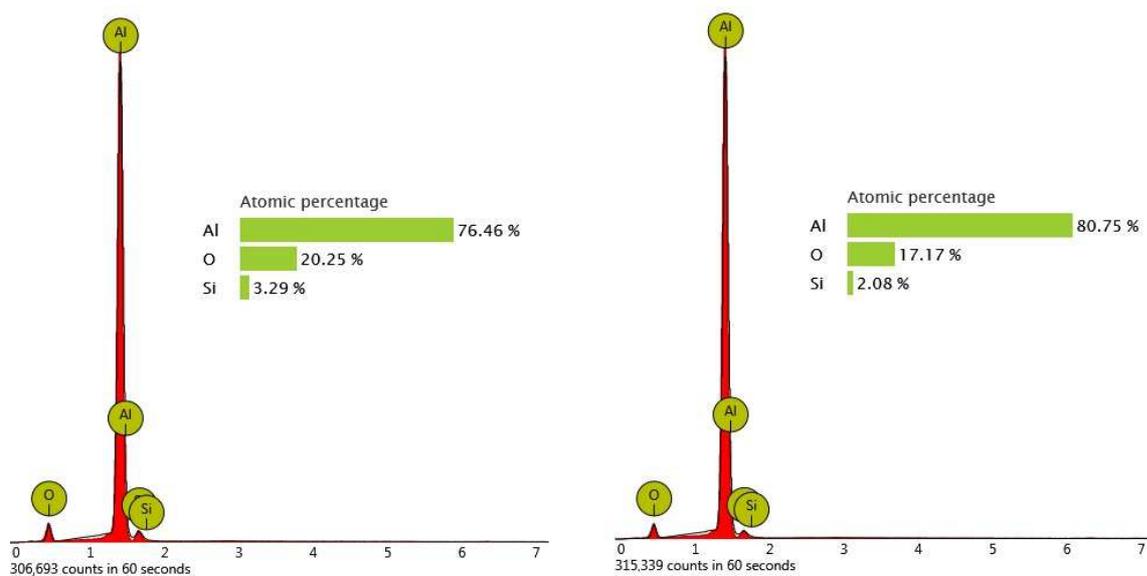


Figura 30: EDS. Amostra 5 - região clara e escura respectivamente. Fonte: elaborada pelo autor.

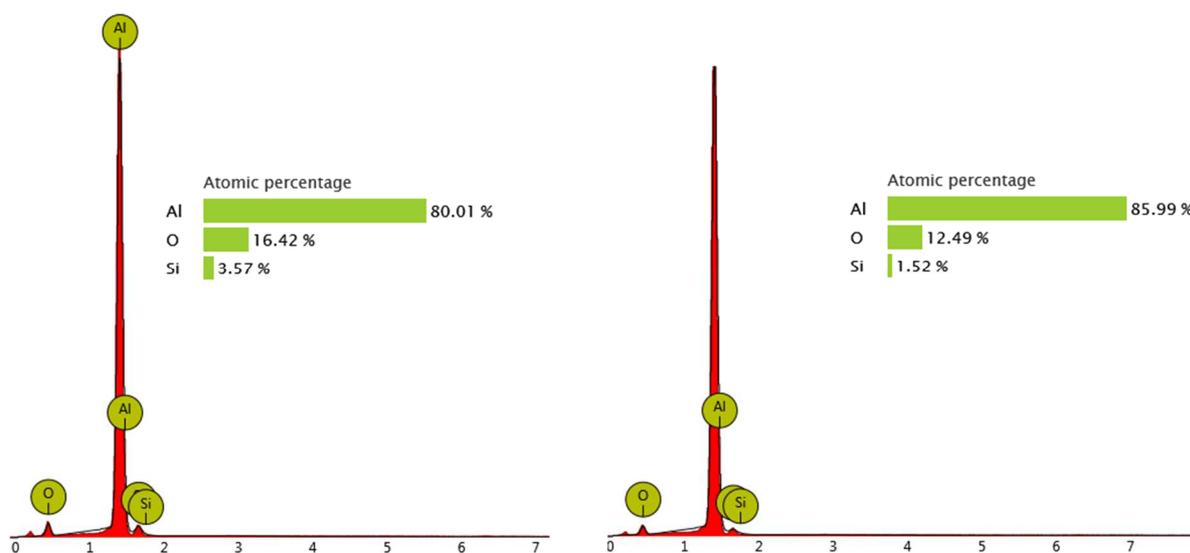


Figura 31: EDS. Amostra 6 - região clara e escura respectivamente. Fonte: elaborada pelo autor.

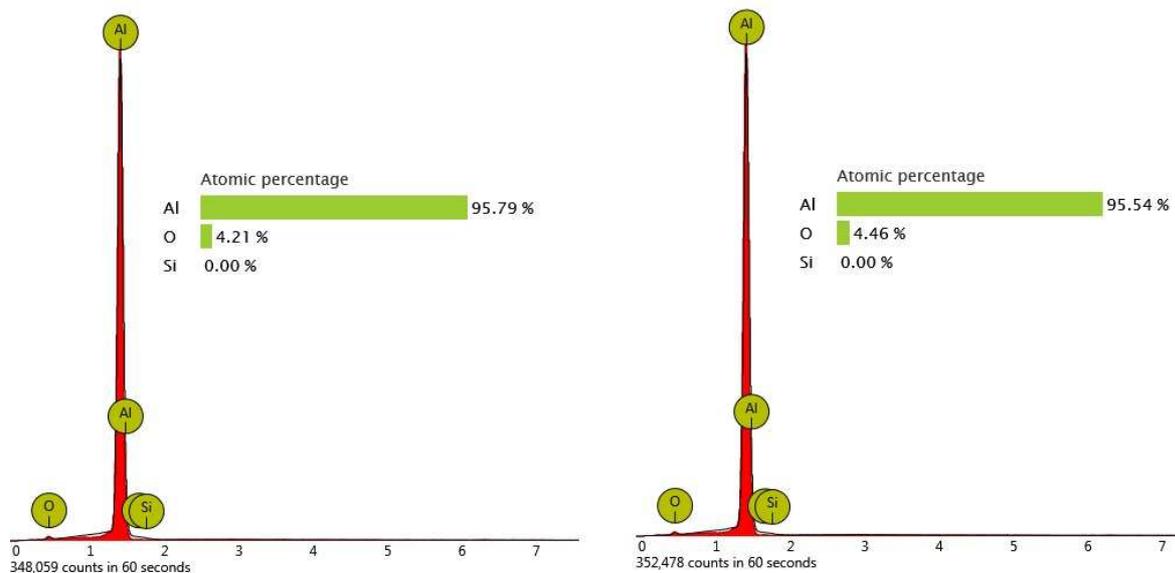


Figura 32: EDS. Amostra 7 - região clara e escura respectivamente. Fonte: elaborada pelo autor.

Com o objetivo de facilitar a visualização dos espectros apresentados acima e criar um comparativo entre os percentuais de Si presentes em cada uma das amostras, diferenciando entre região mais clara e região mais escura, foi elaborado o gráfico de barras que está representado na Figura 33.

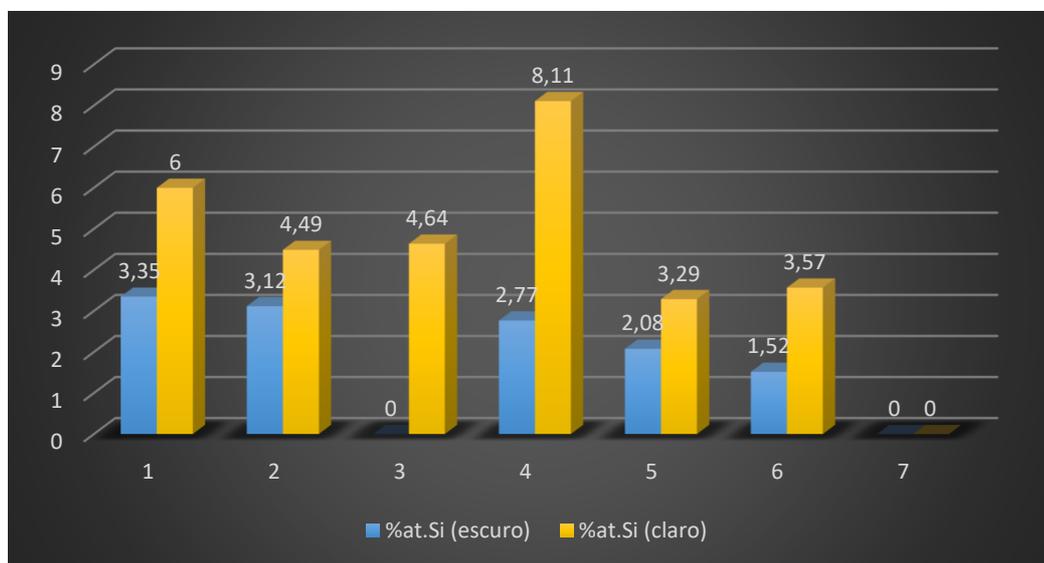


Figura 33: Percentual de silício presente nos pontos claros e escuros da superfície das amostras. Fonte: elaborada pelo autor.

Como pode ser observado na Figura 33, foi identificada uma maior presença de silício nas regiões claras das amostras quando comparado com as regiões escuras, o que confirma a não uniformidade de espessura de camada presente nas amostras

ensaiadas. Também foi evidenciado um percentual de silano maior presente na superfície da amostra 4, o que reforça os resultados obtidos na análise de fluorescência de raio X (FRX). A amostra 4 também apresentou a maior diferença entre o ponto mais claro e mais escuro, diferença superior à 5%. Entretanto, seria necessário realizar a análise em um número maior de pontos para poder comparar a uniformidade da deposição do silano entre as amostras.

5.2.4 Comparação visual entre as amostras

Foi realizado um comparativo visual entre as 7 amostras com o objetivo de verificar quais apresentavam uma maior uniformidade aparente da camada de silano (Figura 34).

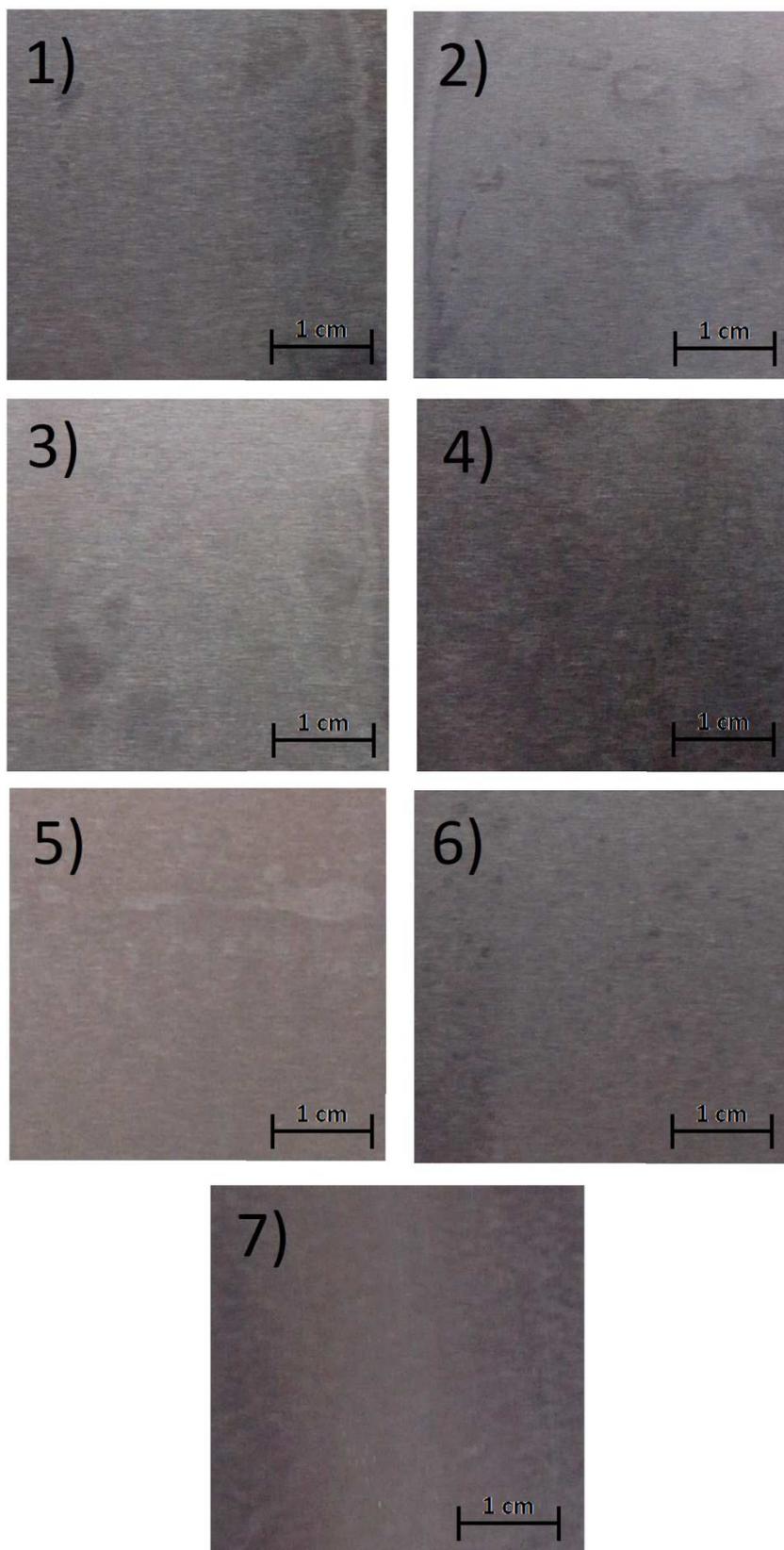


Figura 34: Fotografia das amostras de 1 a 7 obtidas no segundo ensaio - evidenciando a não uniformidade da camada de revestimento depositado sobre o alumínio – Imagens sem aumento. Fonte: elaborada pelo autor.

É possível observar que dentre as amostras que receberam deposição de revestimento, as amostras 4 e 6 apresentam o menor número de manchas na superfície, o que indica uma deposição de revestimento mais uniforme.

5.2.5 Conclusões parciais

A espectroscopia de impedância eletroquímica indicou que todas as amostras em que foi realizada a deposição de revestimentos apresentaram valores de impedância superiores quando comparados à amostra branca. Isso indica que ocorreu a deposição do silano, e este está atuando na forma de barreira entre o substrato e o eletrólito. Comparando-se o ponto que representa a frequência de 10^{-2} Hz das 7 amostras, foi possível observar que a de número 4 apresentou o maior valor de impedância, o que indica que nessa amostra a barreira formada pelo silano está atuando de maneira mais eficiente em relação às demais.

A ordem de imersão também influenciou nos valores de impedância, como pode ser observado ao se comparar as amostras 3 e 5 assim como 4 e 6. Em ambas amostras os maiores valores de impedância foram identificados quando a deposição do tanino ocorreu na segunda camada. Uma hipótese seria que a presença de tanino na primeira camada reduz a presença de silanos hidrolisados o que dificulta a deposição da segunda camada de silano. Outra hipótese é que o tanino reduz a quantidade de hidroxilas na superfície do alumínio o que diminui a formação de pontes de hidrogênio entre as hidroxilas e o silano hidrolisado.

O ensaio de fluorescência de raio X indicou que apenas a amostra 4 apresentou um percentual significativamente maior de silano depositado na superfície o que reforça a hipótese de uma maior compatibilidade do tanino de Acácia-negra com o silano funcionalizado VTES. Todas as demais amostras, exceto as amostras 4 e 7, apresentaram percentuais estatisticamente semelhantes. O equipamento não foi capaz de identificar nenhuma deposição de silício na superfície da amostra 7, o que está de acordo com o esperado uma vez que a amostra 7 não sofreu nenhuma deposição de silano. Portanto, pode-se afirmar que a camada depositada sobre a superfície da amostra 4 possui maior espessura, uniformidade ou densidade quando comparada com as demais amostras, o que concorda com os resultados observados no ensaio de EIE.

No ensaio de espectroscopia de energia dispersiva foi possível observar uma maior concentração de silício presente nas regiões mais claras e uma menor concentração nas regiões mais escuras. Isso indica a não uniformidade na camada depositada sobre as amostras. Assim como no ensaio de FRX, o ensaio de EDS também identificou uma maior concentração de silício presente na amostra 4.

Na comparação visual entre as 7 amostras (Figura 34), as de número 4 e 6 apresentaram a maior uniformidade aparente, uma vez que possuíam menores diferenças de coloração na superfície.

5.3 Resultados do terceiro ensaio.

Nessa terceira etapa foram preparadas 8 amostras, todas em triplicata e variou-se o número de camadas e a rugosidade da superfície. Também foi realizado o ensaio com uma amostra cromatizada e uma amostra sem deposição de revestimento para servir de referência.

5.3.1 Ensaio de espectroscopia de impedância eletroquímica.

Os resultados obtidos no ensaio de impedância eletroquímica foram apresentados utilizando-se o gráfico de Nyquist conforme Figura 35. Para facilitar a visualização, uma vez que as amostras foram preparadas em triplicata, foi arbitrado que apenas o valor intermediário dentre as três amostras seria representado no gráfico. As amostras foram mantidas em contato com a solução de Na_2SO_4 por um período total de 144h, sendo realizado um ensaio após esse período. No gráfico, o último ponto representa uma frequência igual a 10^{-2} Hz.

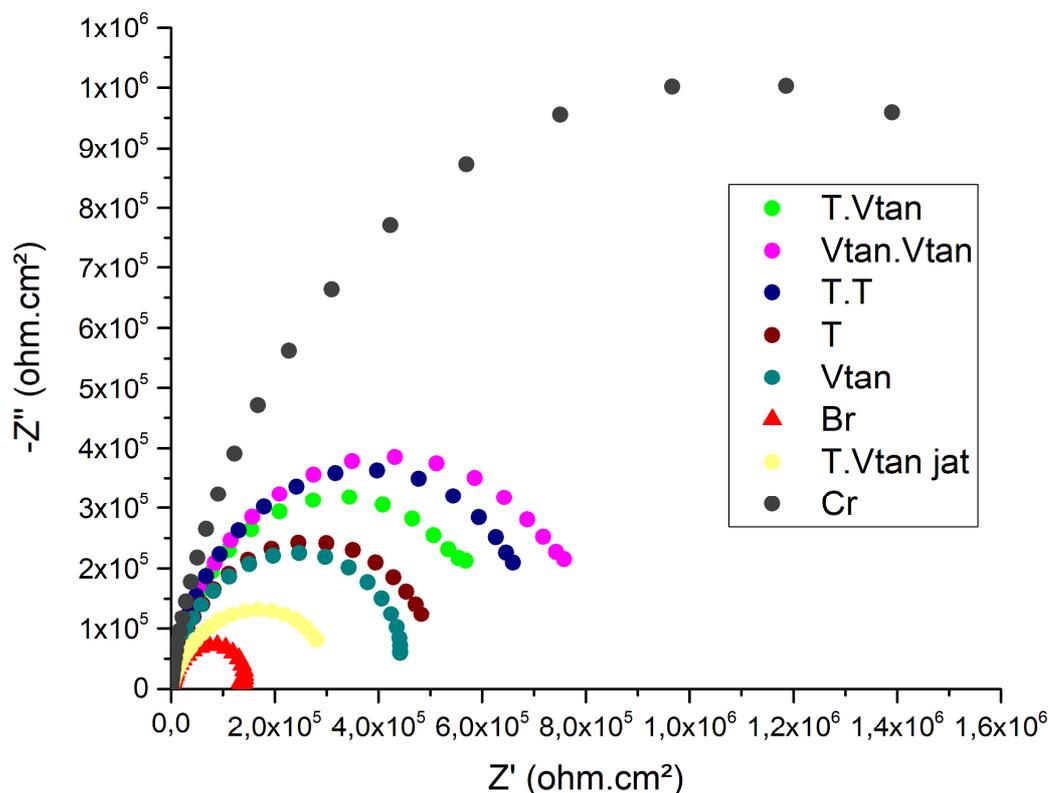


Figura 35: Espectroscopia de impedância eletroquímica com solução de Na_2SO_4 - 0,1 mol (144h de imersão).

É possível observar que, assim como no primeiro ensaio, todas as amostras apresentaram valores de impedância superiores à amostra branca e inferiores à amostra cromatizada. Também foi evidenciado que as amostras representadas na Figura 35 pelas cores rosa, azul escuro e verde apresentaram impedâncias significativamente superiores às amostras representadas pelas cores marrom e azul claro. Esse resultado era esperado uma vez que as amostras citadas que apresentam valores superiores receberam dupla imersão de silano, o que provavelmente resultou em uma camada mais espessa, e conseqüentemente com maior capacidade de realizar proteção por barreira. Para testar a hipótese da formação de uma camada mais espessa, procedeu-se com o ensaio de FRX.

Dentre as 3 amostras que receberam dupla camada de silano, a amostra representada no gráfico em rosa, que corresponde a dupla imersão em revestimento de silano VTES utilizando tanino como aditivo, apresentou os maiores valores de impedância seguido pela amostra representada em azul que passou pelo processo de

dupla imersão em TEOS e por último a amostra em verde que foi imersa primeiramente em TEOS seguido por VTES e tanino.

A amostra representada em amarelo claro, que sofreu processo de jateamento abrasivo com o objetivo de aumentar a rugosidade superficial, apresentou valores de impedância inferiores a todas as outras amostras que sofreram deposição de silano. Uma hipótese para justificar os baixos valores de impedância seria que o tratamento com jateamento removeu a camada de oxido natural formada sobre o alumínio. Outra possibilidade seria o aumento da área superficial do alumínio devido à formação de vales e topos na superfície metálica, uma vez que essa nova área superficial não foi considerada no ensaio de impedância.



Figura 36: Diferentes rugosidades do substrato. Adaptado de (64)

5.3.2 Fluorescência de raio X (FRX)

O ensaio elementar não destrutivo de fluorescência de raio X foi realizado com o objetivo de identificar e comparar as quantidades de silício presentes em uma mesma área para diferentes grupos amostrais. Nesse ensaio considerou-se que uma quantidade maior de silício presente sobre o substrato pode estar relacionada à uma maior espessura na camada de silano depositada na superfície, maior uniformidade da camada ou/e maior densidade da camada de silano. Por meio do ensaio realizado, foi elaborado o seguinte gráfico como pode ser observado na Figura 37.

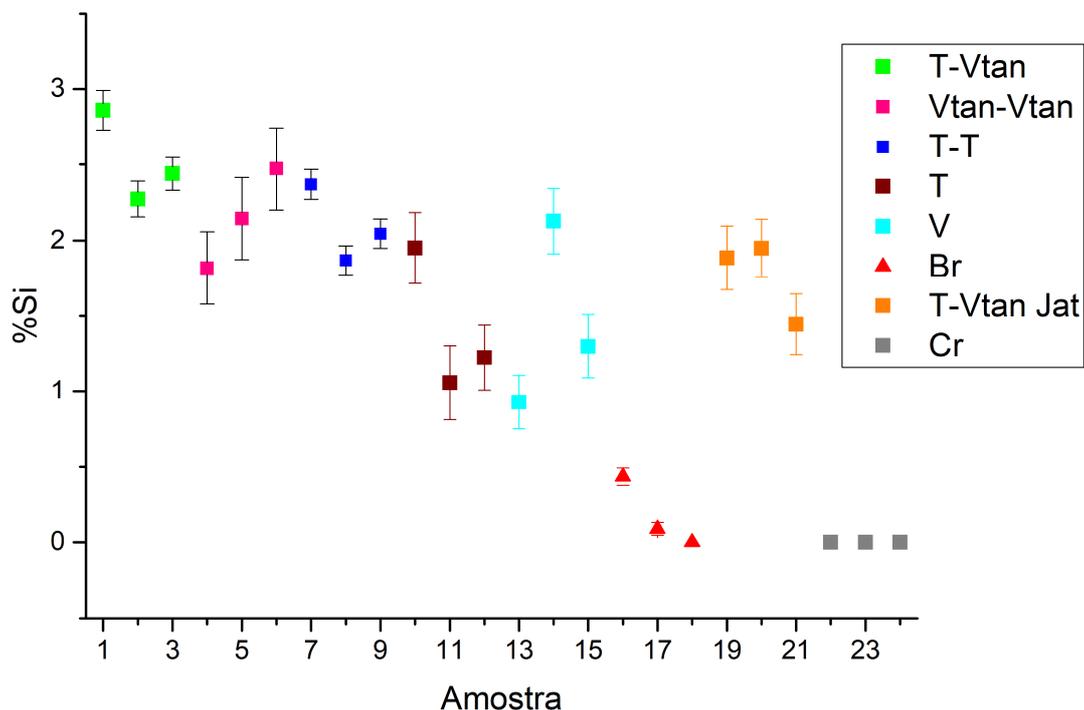


Figura 37: Percentual de silício presente na superfície das amostras da terceira etapa do trabalho, obtido por meio do ensaio de FRX.

O ensaio de FRX evidenciou percentuais superiores de silício para as amostras que sofreram dupla imersão em solução contendo silano, o que concorda com a hipótese de que a dupla imersão resulta em camadas de silano mais espessas, uniformes ou densas e conseqüentemente concorda com os valores superiores de impedância encontrados nos ensaios de impedância eletroquímica.

Como esperado, foram encontrados valores percentuais de silício muito baixos ou nulos nas amostras branca e cromatizada, uma vez que estas não sofreram imersão em soluções contendo silanos. A amostra jateada, embora tenha sofrido dupla imersão, apresentou percentuais estatisticamente iguais às que sofreram imersão simples, o que comprova que o processo de jateamento dificultou a deposição de camadas de silano na superfície do alumínio. Sabe-se que o jateamento tornou a superfície do alumínio mais rugosa e conseqüentemente aumentou a área superficial. Portanto, era esperado encontrar uma concentração de silano superior na superfície dessa amostra. No entanto, foi observado o oposto o que concorda com a teoria de

que a remoção da camada de óxido formada naturalmente na superfície do alumínio acabou dificultando o processo de deposição do silano.

É importante destacar que não foi observado um efeito sinérgico para a deposição da segunda camada de silano, pois existe uma diferença muito pequena entre o percentual de silício depositado na segunda camada em relação ao percentual depositado na primeira. Ou seja, a quantidade de silício depositado sobre a superfície das peças na primeira camada foi em média de 1,5%, conforme pode ser observado na Figura 37, já o percentual médio de silício atingido pelas amostras duplamente imersas foi de 2,3%, o que indica que a segunda imersão depositou apenas 0,8% de silício na superfície. Para que fosse observado um efeito sinérgico, seria necessário que a segunda imersão acrescentasse um percentual de silano superior ao depositado na primeira. Possivelmente a primeira camada de silano acaba por bloquear a superfície do alumínio, pela formação de uma barreira, diminuindo a presença de hidroxilas para a formação de pontes de hidrogênio com o silano hidrolisado da segunda imersão.

5.3.3 Medição do ângulo de contato

A análise do ângulo de contato foi realizada com o objetivo de verificar se a presença de silano torna a superfície mais hidrofóbica, comportamento que já foi identificado em outros estudos realizados no mesmo laboratório (44). Para isso, foi elaborado o gráfico conforme representado na Figura 38 para facilitar a interpretação dos valores dos ângulos de contato, que estão relacionados com uma maior hidrofobicidade ou hidrofobicidade das amostras testadas.

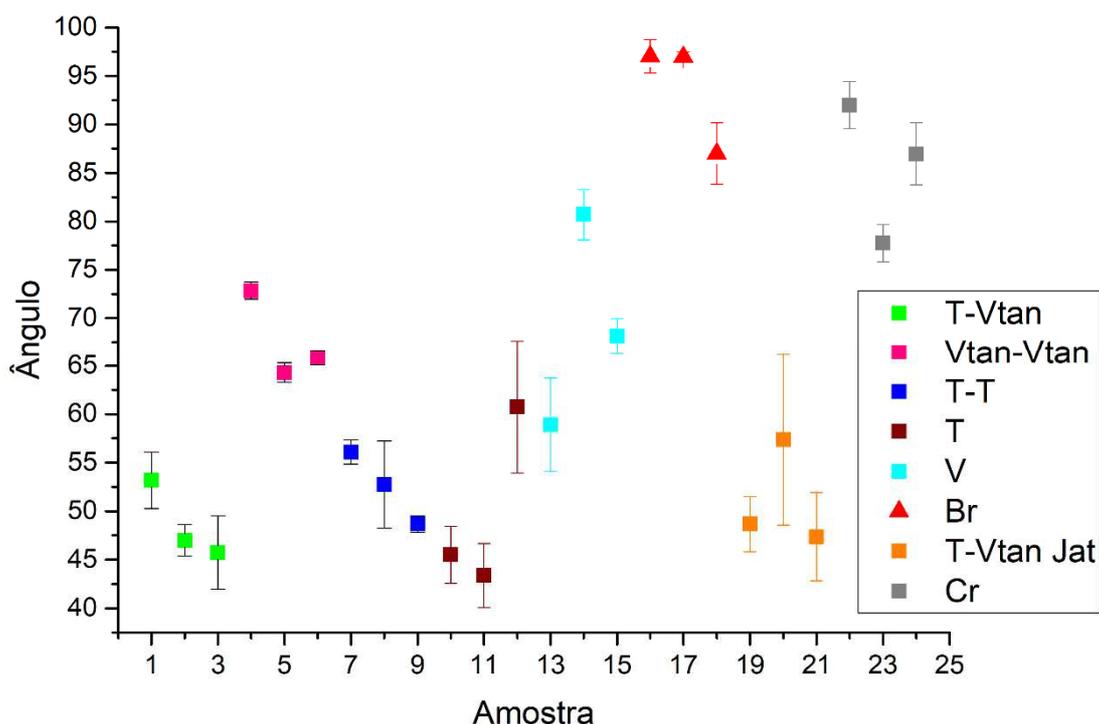


Figura 38: Ângulos de contato apresentadas para cada uma das amostras testadas. Fonte: Elaborada pelo autor.

As amostras que não sofreram nenhuma deposição de revestimento (Br) apresentaram um valor médio de ângulo de contato igual a 94° , o maior valor dentre as amostras testadas e o único a ser classificado como uma superfície hidrofóbica, ou seja, que apresenta ângulo de contato entre 90° e 150° . Todas as outras amostras foram classificadas como superfícies hidrofílicas, pois apresentavam ângulos de contato entre 10° e 90° (66).

A segunda amostra com maior ângulo de contato foi a que recebeu revestimento composto por cromatos. O ângulo médio verificado para essa amostra foi de 86° . As duas amostras que sofreram apenas uma e duas imersões em solução contendo VTES e tanino, sem deposição de TEOS, apresentaram os melhores resultados dentre as amostras em que foi depositado revestimento de silano. Portanto, é possível afirmar que o revestimento formado por VTES e tanino possui propriedades mais hidrofóbicas quando comparado ao revestimento formado por TEOS. No entanto, a dupla camada de VTES não elevou a hidrofobicidade quando comparado a camada simples, pois ambas as amostras representadas em azul claro e rosa podem ser

consideradas estatisticamente equivalentes, uma vez que o desvio padrão obtido para elas é superior à diferença entre suas médias.

As amostras que sofreram uma e duas imersões em solução contendo TEOS, assim como as duas amostras que foram imersas em ambas soluções (TEOS e VTES+tanino), apresentaram os menores valores para ângulo de contato. Juntos, os quatro grupos amostrais apresentam uma média de ângulo de contato igual a 51° e encontram-se todos estatisticamente empatados. Portanto, é possível encontrar uma relação entre a presença de TEOS com um menor valor de ângulo de contato.

Esse ensaio também demonstrou que não existe uma relação direta entre o ângulo de contato e os valores apresentados no ensaio de impedância. Como pode ser visto no ensaio de EIE, tanto a amostra que sofreu dupla imersão em VTES e tanino quanto a amostra que sofreu dupla imersão em TEOS apresentaram valores de impedância muito próximos. Já no ensaio de ângulo de contato, a primeira amostra apresentou um ângulo médio igual a 68° enquanto a segunda amostra apresentou um ângulo médio igual a 53° .

5.3.4 Corrosão acelerada em névoa salina

Um dos principais objetivos foi identificar qual dentre os revestimentos propostos apresentaria a maior resistência à corrosão, os resultados apresentados nesse ensaio foram de suma importância para esse experimento. O ensaio de corrosão acelerada em névoa salina simula um ambiente com condições que favorecem a corrosão, pois cria uma atmosfera de elevada umidade e rica em íons cloreto, que são agressivos aos substratos de alumínio, pois criam corrosão na forma de pits, o que é muito conveniente, uma vez que o alumínio possui elevada resistência à corrosão em atmosfera natural, o que tornaria o ensaio muito longo caso fosse realizado em exposição natural.

Como pode ser observado na Figura 39, a amostra T.T demorou 96h em exposição à névoa salina para apresentar corrosão na forma de pits e apenas após 240h de exposição havia pits espalhados por toda a superfície.

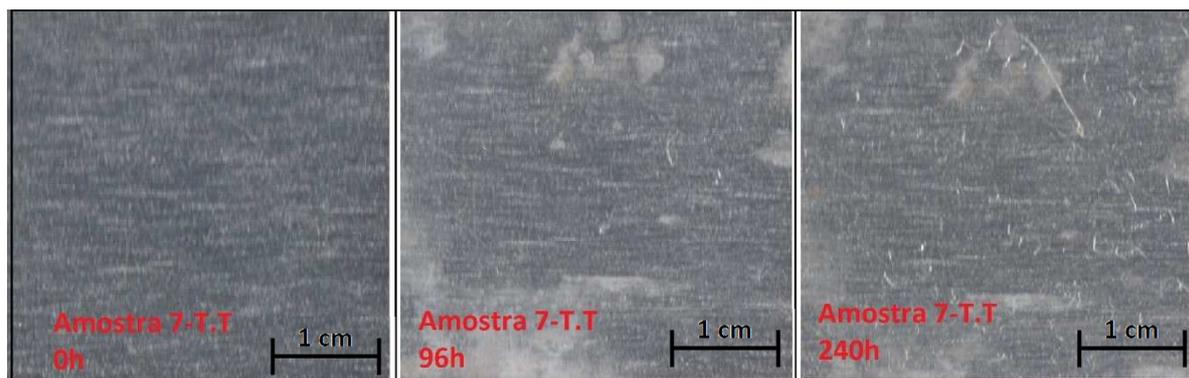


Figura 39: Evolução da corrosão na amostra 7-T.T com 0h, 96h e 240h de exposição em ensaio de corrosão acelerada em névoa salina. Fonte: Elaborada pelo autor.

Nesse ensaio, as peças tiveram seu grau de corrosão periodicamente avaliado segundo o critério do LACOR. Os graus de corrosão observados nas amostras foram classificados de 0 a 4, sendo 0 a ausência de corrosão e 4 a corrosão generalizada na peça. Os resultados podem ser observados na Tabela 4.

Tabela 4: Avaliação do grau de corrosão durante ensaio de corrosão acelerada em névoa salina.

TEMPO	0h	24h	48h	72h	96h	168h	240h	696h
A1-T.Vtan	0	0	1	1	1	2	2	3
A1-T.Vtan	0	1	1	1	1	2	2	3
A3-T.Vtan	0	0	0	1	1	1	1	3
B4-Vtan.Vtan	0	0	0	0	1	1	1	3
B5-Vtan.Vtan	0	0	0	1	2	2	2	3
B6-Vtan.Vtan	0	0	0	1	2	3	3	3
C7-T.T	0	1	1	1	1	1	2	3
C8-T.T	0	0	0	0	1	1	2	3
C9-T.T	0	0	0	0	1	1	2	3
D10-T	0	1	1	1	1	2	2	3
D11-T	0	0	0	1	1	1	2	2
D12-T	0	0	0	0	1	1	2	3
E13-Vtan	0	0	1	1	2	2	2	3
E14-Vtan	0	1	1	1	1	2	2	3
E15-Vtan	0	0	1	1	2	2	2	3
F16-Br	0	1	1	2	2	3	3	3
F17-Br	0	1	1	2	2	3	3	4
F18-Br	0	1	2	2	2	2	2	3
G19-T.Vtan Jat	0	0	0	0	0	0	1	2
G20-T.Vtan Jat	0	0	1	1	2	2	2	2
G21-T.Vtan Jat	0	0	0	1	1	2	2	2
H22-Cr	0	0	0	0	0	1	1	2
H23-Cr	0	1	1	1	1	1	1	3
H24-Cr	0	1	1	1	1	1	1	2

Com o objetivo de facilitar a visualização dos resultados e a evolução da corrosão em cada uma das amostras, foi elaborado um gráfico que relaciona o grau de corrosão em função do tempo de exposição das amostras. É importante destacar que a escala utiliza apenas números inteiros. Os valores fracionários apresentados no gráfico representado na Figura 40 é resultado da média aritmética entre os 3 valores inteiros referentes a cada uma das amostras elaboradas em triplicata.

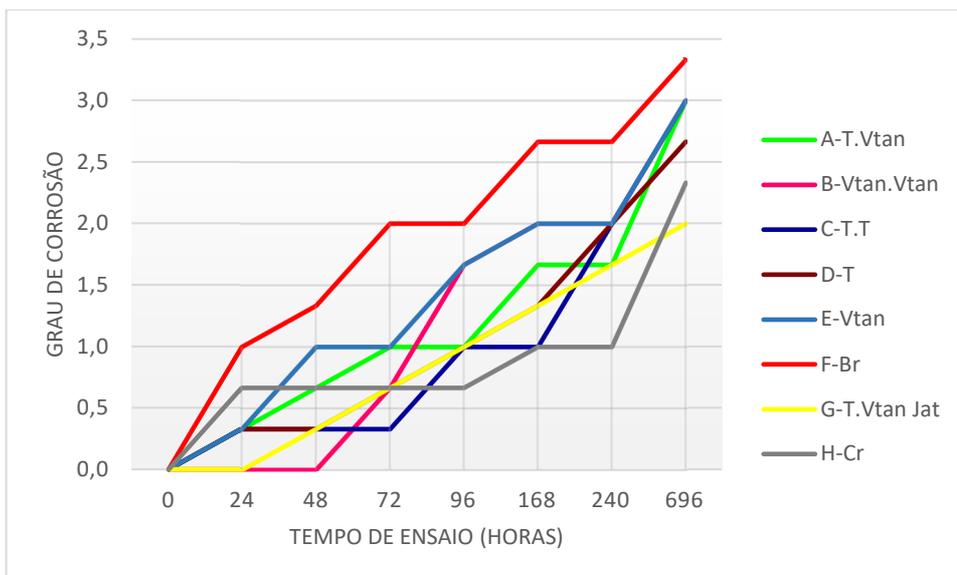


Figura 40: Representação gráfica da evolução dos graus de corrosão de amostras de alumínio em função do tempo, em horas, para o ensaio de corrosão acelerada em névoa salina. Fonte: Elaborada pelo autor.

Observou-se um aumento acelerado no grau de corrosão da amostra Br em relação às outras, o que demonstra que todos os tratamentos utilizados nas peças resultaram em uma melhora em relação à resistência à corrosão do alumínio.

A amostra Vtan.Vtan começou a apresentar alguns pontos de corrosão apenas após 48h de exposição na câmara, no entanto após 96h já se encontrava entre as amostras com o maior grau de corrosão. Esse fato pode ser um indicativo de que o revestimento formado por dupla imersão em VTES + tanino resulta em uma camada que oferece boa proteção ao substrato, no entanto, é possível que após certo tempo de exposição a um ambiente agressivo o revestimento acaba sendo removido deixando o substrato exposto.

A amostra T.Vtan Jat apresentou, segundo o que pode ser observado no gráfico, o menor grau de corrosão ao final do ensaio, após 696h de exposição a névoa salina. No entanto, visto que a avaliação do grau de corrosão é realizada por comparação visual, o fato do processo de jateamento alterar a rugosidade superficial da amostra dificultou a visualização da corrosão em forma de pits, o que torna esse resultado duvidoso. Por isso, optou-se por desconsiderar os resultados desse ensaio para essa amostra. Logo, a amostra Cr obteve a maior resistência à corrosão dentre todas as amostras ensaiadas.

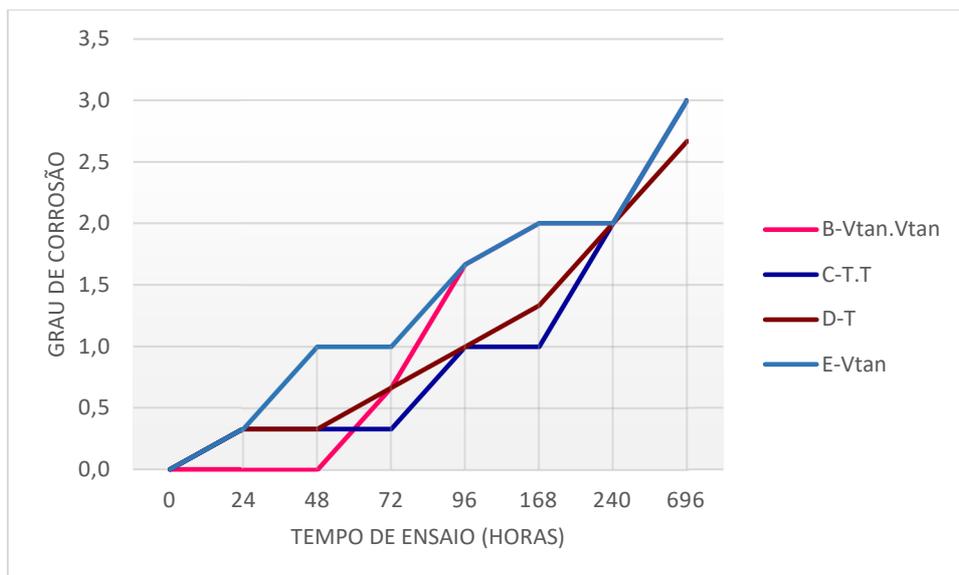


Figura 41: Comparativo entre amostras de alumínio nas quais foram depositadas camadas simples e duplas de silanos e taninos. Ensaio de corrosão acelerada em névoa salina com 696 horas de duração.

Como pode ser observado na Figura 41, comparando-se apenas as amostras que receberam revestimentos de silanos, as amostras T e T.T apresentaram os maiores valores para resistência à corrosão. As outras 3 amostras que utilizaram o silano VTES combinado com tanino para compor pelo menos uma de suas camadas apresentou graus de corrosão superiores ao final do ensaio.

Também pode ser observado na Figura 41 que houve uma pequena diferença entre as amostras que receberam revestimento monocamada e bicamada de TEOS. A amostra que recebeu imersão dupla de VTES combinado com tanino apresentou inicialmente uma resistência maior à corrosão quando comparada com a amostra Vtan.

5.3.5 Conclusões parciais

Todas as amostras em que foram depositados revestimentos compostos por silanos apresentaram resistência à corrosão superiores às amostras brancas, assim como apresentaram valores inferiores às amostras cromatizadas.

No ensaio de EIE as amostras que receberam dupla imersão, tanto em TEOS quando em VTES + tanino, apresentaram valores de impedância superiores quando comparadas às amostras que receberam apenas uma camada dos respectivos

revestimentos. No entanto, no ensaio de corrosão acelerada em câmara de névoa salina, ao final das 696h de exposição, não foi possível observar diferenças significativas entre as amostras que sofreram dupla imersão e as que sofreram imersão simples. Esse comportamento pode ser atribuído ao elevado grau de corrosividade que os íons cloretos, presente no ensaio de corrosão acelerada em névoa salina, têm sobre a superfície do alumínio. Como no ensaio de EIE foi utilizado uma solução de sulfato de sódio, mesmo após as 144h de imersão, o revestimento de silano permaneceu aderido à superfície e agiu como uma barreira, impedindo o contato direto entre eletrólito e substrato.

No ensaio de corrosão acelerada em nevoa salina pode-se observar uma diferença significativa na resistência à corrosão da amostra duplamente imersa em solução de VTES e tanino em comparação à imersão simples para tempos de até 72h. Para tempos maiores acredita-se que a elevada umidade juntamente com a presença de íons cloreto podem ter acabado por remover a camada de silano e conseqüentemente deixado a superfície do substrato exposta ao meio corrosivo.

A amostra que passou pelo processo de jateamento apresentou valores de impedância próximos à amostra branca. Provavelmente, o processo de jateamento acabou por remover a camada de oxido natural presente na superfície do alumínio o que dificultou o processo de deposição da camada de silano. Outro fator que pode ter influenciado nesse resultado é o aumento da área superficial causado pela elevação da rugosidade superficial da amostra. A mesma amostra também apresentou um dos menores ângulos de contato. No ensaio de corrosão acelerada em névoa salina, os resultados para essa amostra foram inconclusivos.

Por meio dos resultados obtidos no ensaio de FRX foi possível observar que as amostras que sofreram dupla imersão tiveram um aumento significativo no percentual de silício por área quando comparadas às respectivas amostras que sofreram imersão simples. Esse percentual de silício pode ser interpretado como um aumento na espessura da camada de silano, melhora na uniformidade da camada e/ou aumento da densidade de silano. Essas três opções concordam com os resultados observados no ensaio de EIE. No entanto, a elevação na espessura da camada de silano com a segunda imersão não pode ser atribuída a um efeito sinérgico causado pela presença

de átomos de Si na superfície do substrato, uma vez que a segunda imersão não resultou em uma camada de silano significativamente mais espessa que a primeira.

Analisando o ensaio de ângulo de contato, foi possível observar que as amostras em que se depositou revestimentos contendo TEOS apresentaram ângulos de contato inferiores, o que comprova que esse revestimento apresenta características mais hidrofílicas que os com VTES. No entanto, embora mais hidrofílicos, os revestimentos contendo TEOS apresentaram maior resistência à corrosão no ensaio de névoa salina.

6 CONCLUSÃO

- A técnica utilizada para realizar a deposição dos revestimentos propostos se mostrou eficaz, uma vez que todas as peças que passaram por banhos de silano apresentaram Si na composição da superfície.
- Foi possível concluir por meio dos resultados do primeiro ensaio que a tanino pode ser utilizado como um aditivo no processo de silanização.
- Com base nos resultados do segundo ensaio foi possível observar que a ordem de imersão influencia no processo de deposição de revestimentos multicamadas de silano. Também se observou alguns indicativos de que possivelmente a presença de tanino na primeira camada reduz a eficiência da deposição da segunda camada de silano.
- No terceiro ensaio foi possível observar um aumento no percentual de silício das amostras que sofreram dupla imersão em solução de silano. Contudo, o efeito sinérgico não foi verificado uma vez que a segunda camada de silano não apresentou um percentual de silano superior a primeira camada.

- As amostras com rugosidade superficial alterada pelo processo de jateamento não apresentaram resultados superiores quanto à resistência à corrosão em relação as outras amostras revestidas com silano.
- Nenhum dos tratamentos propostos apresentou resultados superiores aos obtidos com as peças cromatizadas com cromo VI.

7 SUGESTÃO PARA TRABALHOS FUTUROS

- Aprofundar os estudos sobre os mecanismos envolvidos na utilização do tanino como aditivos no processo de deposição de revestimento formado por silano em substrato de alumínio;
- Estudar a influência da velocidade de retirada das peças em solução de sol-gel com o objetivo de encontrar um valor ótimo;
- Utilizar outros substratos como ligas de alumínio contendo cobre para verificar se os resultados se mantêm inalterados;
- Comparar os resultados observados nas amostras duplamente imersas em solução de silano com os obtidos por amostras tratadas com Cr^{+3} ou nanocerâmicos;
- Substituir o tanino utilizado em solução com VTES por nitrato de cério, zircônio ou sílica e comparar os resultados;
- Reduzir a quantidade de etanol na solução para reduzir custos e elevar a segurança do processo, tornando o método mais adequado para aplicação em escala industrial;
- Produção de Circuito Equivalente para análise EIS.

8 Trabalhos Publicados

1. MORAES, P. H. P.; MENEGUZZI, A.; Silanes and tannin coatings: comparison between single and double layers. In: **Anais do Intercorr 2018**, São Paulo.
2. MORAES, P. H. P.; MENEGUZZI, A.; ALVES, E. R.; Revestimentos à base de silanos e tanino para proteção anticorrosiva de alumínio. In: **Anais do VII Seminário sobre Tecnologias Limpas 2017**, Porto Alegre - Rio Grande do Sul.

9 REFERÊNCIAS

1. Van Ooij WJ, Zhu D, Stacy M, Seth A, Mugada T, Gandhi J, et al. Corrosion protection properties of organofunctional silanes—an overview. *Tsinghua Sci Technol.* 2005;10(6):639–664.
2. Kunst SR. Programa de Pós-Graduação de Engenharia de Minas, Metalurgia e de Materiais PPGE3M. 2011;130.
3. Kalidhasan S, Santhana Krishna Kumar A, Rajesh V, Rajesh N. The journey traversed in the remediation of hexavalent chromium and the road ahead toward greener alternatives—A perspective. *Coord Chem Rev.* junho de 2016;317:157–66.
4. Moreira VB. Deposição eletroassistida de organossilanos como pré-tratamento para a pintura de substratos metálicos. 2016 [citado 23 de março de 2017]; Disponível em: <http://www.lume.ufrgs.br/handle/10183/150605>
5. Moreira VB, Ferreira JZ, Meneguzzi Á. PRÉ-TRATAMENTO POR DEPOSIÇÃO ELETROASSISTIDA DE VINILTRIOXISSILANO (VTES) PARA A PINTURA DE ALUMÍNIO. *Tecnol Em Metal Mater E Min.* 2018;15(1):68–74.
6. Naderi R, Fedel M, Deflorian F, Poelman M, Olivier M. Synergistic effect of clay nanoparticles and cerium component on the corrosion behavior of eco-friendly silane sol-gel layer applied on pure aluminum. *Surf Coat Technol.* junho de 2013;224:93–100.
7. Palomino LM, Suegama PH, Aoki IV, Montemor MF, De Melo HG. Electrochemical study of modified cerium-silane bi-layer on Al alloy 2024-T3. *Corros Sci.* junho de 2009;51(6):1238–50.
8. Ross TK, Francis RA. The treatment of rusted steel with mimosa tannin. *Corros Sci.* 1978;18(4):351–361.
9. Peres RS, Cassel E, Azambuja DS. Black Wattle Tannin As Steel Corrosion Inhibitor. *ISRN Corros.* 2012;2012:1–9.
10. Alfaya AAS, Kubota LT. A utilização de materiais obtidos pelo processo de sol-gel na construção de biossensores. *Quím Nova.* setembro de 2002;25(5):835–41.
11. Duarte de Souza G, Aparecida Rodrigues M, Pereira Silva P, Guerra W. Prata: Breve histórico, propriedades e aplicações. *Educ Quím.* janeiro de 2013;24(1):14–6.

12. Revie RW, Bockris JO, Baker BG. The degraded passive film on iron — an application of Auger electron spectroscopy. *Surf Sci.* novembro de 1975;52(3):664–9.
13. Highly transparent, organic-inorganic hybrid UV-curable coating materials with amphiphobic characteristics | Elsevier Enhanced Reader [Internet]. [citado 5 de janeiro de 2020]. Disponível em:
<https://reader.elsevier.com/reader/sd/pii/S0300944019305089?token=2B28DE5C766F3F29B7C937ACA57A27D3D0B8DE326B3F12B26DB089E4291223039B2C43E9DA6D0D7471C3458E6C57C2E>
14. Vargel C. *Corrosion of Aluminium*. Elsevier; 2004. 659 p.
15. Erbudak M. *Physics and Chemistry at Surfaces*. :200.
16. Corrosão Eletroquímica: Você sabe o que é? | Rijeza Metalurgia [Internet]. [citado 3 de novembro de 2018]. Disponível em: <https://www.rijeza.com.br/blog/corrosao-eletroquimica-voce-sabe-o-que-e>
17. Zandi Zand R, Verbeken K, Adriaens A. The corrosion resistance of 316L stainless steel coated with a silane hybrid nanocomposite coating. *Prog Org Coat.* dezembro de 2011;72(4):709–15.
18. Pilha de Daniell (pilha eletroquímica) [Internet]. InfoEscola. [citado 3 de novembro de 2018]. Disponível em: <https://www.infoescola.com/quimica/pilha-de-daniell-pilha-eletroquimica/>
19. Sedahmed GH, Mansour IAS, Ghabashy MA. Performance characteristics of galvanic cells employing packed-bed electrodes and a static electrolyte. *Surf Technol.* outubro de 1981;14(2):133–7.
20. Adamson AW. *Physical Chemistry of Surfaces*. :12.
21. Sykes JM, Whyte EP, Yu X, Sharer Sahir Z. Does “coating resistance” control corrosion? *Prog Org Coat.* janeiro de 2017;102:82–7.
22. Lu J, Wei G, Yu Y, Guo C, Jiang L. Aluminum alloy AA2024 anodized from the mixed acid system with enhanced mechanical properties. *Surf Interfaces.* dezembro de 2018;13:46–50.
23. Chime UK, Ezema FI, Marques-Hueso J. Porosity and hole diameter tuning on nanoporous anodic aluminium oxide membranes by one-step anodization. *Optik.* dezembro de 2018;174:558–62.
24. Hepp ECA. *Pintura Industrial - Por: Engº Carlos André Hepp: Pré-tratamento Superficial – Processos de Fosfatização* [Internet]. *Pintura Industrial - Por.* 2010 [citado 3 de novembro de 2018]. Disponível em: <http://engenheiro-carloshepp.blogspot.com/2010/02/pre-tratamento-superficial-processos-de.html>
25. Corrosion resistance of black phosphorus nanosheets composite phosphate coatings on Q235 steel | Elsevier Enhanced Reader [Internet]. [citado 2 de maio de 2020]. Disponível em:
<https://reader.elsevier.com/reader/sd/pii/S0254058420304314?token=E6576FD0C1495F26742EF7880FAE8A4A853788A941040FD903B4BB8BDC99A3478A35418ECB2F0C7292AC258167D5A219>
26. Vanithakumari SC, George RP, Kamachi Mudali U. Influence of silanes on the wettability of anodized titanium. *Appl Surf Sci.* fevereiro de 2014;292:650–7.

27. ContentStuff.com. Soluções técnicas - 3 Proteção catódica | Infraestrutura Urbana [Internet]. Equipe de Obra. [citado 3 de novembro de 2018]. Disponível em: <http://infraestruturaurbana17.pini.com.br/solucoes-tecnicas/14/artigo257602-1.aspx>
28. Fosfatização de alumínio (Cromatização de alumínio) [Internet]. [citado 1º de junho de 2017]. Disponível em: <http://www.dileta.com.br/fosfatizacao-aluminio>
29. Types of Corrosion on Aluminium. *Corros Alum.* :34.
30. Anodização [Internet]. [citado 3 de novembro de 2018]. Disponível em: <http://www.anodiminas.com.br/anodizacao.html>
31. Franquet A, Terryn H, Vereecken J. Study of the effect of different aluminium surface pretreatments on the deposition of thin non-functional silane coatings. *Surf Interface Anal.* agosto de 2004;36(8):681–4.
32. MAISONNAVE APZ, Alegre P. UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO SUL INSTITUTO DE QUÍMICA. 2010;55.
33. Corrosion and Corrosion Protection. *Corros Corros Prot.* :31.
34. Surbond Al [Internet]. [citado 3 de novembro de 2018]. Disponível em: <http://www.chemspace.com.br/surbond-al.html>
35. Toxicological Profile for Chromium. :592.
36. Silva LCF, Lahr FAR, Aquino EMF. The use of lignocellulosic hybrid filler in alternative FGRP configurations. *Ind Crops Prod.* março de 2011;33(2):429–35.
37. Kunst SR, Matos JF, Korb MA, Malfatti CF. Obtención y Caracterización de Revestimientos Protectores a Base de Silanos para la Protección de Aceros Galvanizados. *Inf Tecnológica.* 2011;22(5):67–76.
38. Konakanchi A, Alla RK, Guduri V. Silane Coupling Agents – Benevolent Binders in Composites. *Silane Coupling Agents.* :7.
39. Toyoshima Y. In situ diagnosis of a-Si:H—metal interface reactions using IR spectroscopic reflectometry. *Thin Solid Films.* outubro de 1993;234(1–2):367–70.
40. Maggi VS. Emprego de taninos na passivação de aço galvanizado em aplicações sem pinturas. 2016 [citado 23 de março de 2017]; Disponível em: <http://www.lume.ufrgs.br/handle/10183/151349>
41. Tiberg F, Lindman B, Landgren M. Interfacial behaviour of non-ionic surfactants at the silica-water interface revealed by ellipsometry. *Thin Solid Films.* outubro de 1993;234(1–2):478–81.
42. Kunst SR, Cardoso HRP, Oliveira CT. Influence of Tetraethoxysilane Addition in Siloxane-Poly(Methyl Methacrylate) Hybrid Films Applied on Galvanized Steel. *Int J Electrochem Sci.* 2013;8:22.
43. Kunst SR, Ludwig GA, Matos JF, Malfatti CF. Hydrolysis time influence in obtaining hybrid film with addition of cerium ions for protecting galvanized steels. 2013;12.

44. Schmidt DM. Obtenção e avaliação de revestimentos de silano e tanino para a substituição da cromatização em aços galvanizados. 2016 [citado 23 de março de 2017]; Disponível em: <https://www.lume.ufrgs.br/handle/10183/147757>
45. Menezes TL, Alegre P. Revestimentos a base de silanos nanoestruturados para a proteção contra a corrosão em aço galvanizado. :179.
46. Askari M, Aliofkhaezrai M, Ghaffari S, Hajizadeh A. Film former corrosion inhibitors for oil and gas pipelines - A technical review. *J Nat Gas Sci Eng.* outubro de 2018;58:92–114.
47. Yahya S, Shah AM, Rahim AA, Aziz NHA, Roslan R. Phase Transformation of Rust in the Presence of Various Tannins. *J Phys Sci.* 2008;19:12.
48. Bastos LL. Utilização de tanino como alternativa à cromatização no aço galvanizado. 2016 [citado 12 de maio de 2017]; Disponível em: <http://www.lume.ufrgs.br/handle/10183/150728>
49. Costa JS, Alegre P. Avaliação do revestimento de conversão à base de zircônio e tanino sobre aço zincado por eletrodeposição. :122.
50. Garcia BP. ASSOCIAÇÃO DE TANINOS E SILANO NA PASSIVAÇÃO DE AÇO GALVANIZADO. [Escola de Engenharia. Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Minas, Metalúrgica e de Materiais.]: Universidade Federal do Rio Grande do Sul.; 2017.
51. Galván JC, Simancas J, Morcillo M, Bastidas JM, Almeida E, Feliu S. Effect of treatment with tannic, gallic and phosphoric acids on the electrochemical behaviour of rusted steel. *Electrochimica Acta.* setembro de 1992;37(11):1983–5.
52. José NM, Prado LAS de A. Materiais híbridos orgânico-inorgânicos: preparação e algumas aplicações. *Quím Nova.* março de 2005;28(2):281–8.
53. Mansouri J, Yapit E, Chen V. Polysulfone filtration membranes with isoporous structures prepared by a combination of dip-coating and breath figure approach. *J Membr Sci.* outubro de 2013;444:237–51.
54. van Ooij WJ, Zhu D, Stacy M, Seth A, Mugada T, Gandhi J, et al. Corrosion protection properties of organofunctional silanes — An overview. *Tsinghua Sci Technol.* dezembro de 2005;10(6):639–64.
55. Plueddemann EP. Principles of interfacial coupling in fibre-reinforced plastics. *Int J Adhes Adhes.* outubro de 1981;1(6):305–10.
56. Gabbardo AD. Influência do pH e do envelhecimento da solução precursora na deposição do revestimento a base de silano BTSE com adição de inibidor Ce(III) e estudo do envelhecimento desse revestimento aplicado sobre aço galvanizado. :98.
57. Silane and epoxy coatings: A bilayer system to protect AA2024 alloy | Elsevier Enhanced Reader [Internet]. [citado 5 de janeiro de 2020]. Disponível em: <https://reader.elsevier.com/reader/sd/pii/S0300944014004020?token=0D1CFB709E9C07145C57D44FB5B2C80F99C230B9F9B8C26CD3D4721402E26807BFAACB56ECFB07FBCB0A18EA4291296B>

58. Barsoukov E, Kim JH, Kim DH, Hwang KS, Yoon CO, Lee H. PARAMETRIC ANALYSIS USING IMPEDANCE SPECTROSCOPY: RELATIONSHIP BETWEEN MATERIAL PROPERTIES AND BATTERY PERFORMANCE. :21.
59. Agarwal P, Garcia-Rubio LH. Application of Measurement Models to Impedance Spectroscopy. J Electrochem Soc. 1995;142(12):10.
60. Armstrong RD, Dickinson T, Turner J. THE IMPEDANCE OF THE SODIUM fi-ALUMINA INTERPHASE. :11.
61. Barsoukov E, Macdonald JR, organizadores. Frontmatter. In: Impedance Spectroscopy [Internet]. Hoboken, NJ, USA: John Wiley & Sons, Inc.; 2005 [citado 4 de novembro de 2018]. p. i–xvii. Disponível em: <http://doi.wiley.com/10.1002/0471716243.fmatter>
62. Estrutura – LACOR [Internet]. [citado 4 de novembro de 2018]. Disponível em: <https://www.ufrgs.br/lacor/estrutura/>
63. Franquet A, De Laet J, Schram T, Terryn H, Subramanian V, van Ooij WJ, et al. Determination of the thickness of thin silane films on aluminium surfaces by means of spectroscopic ellipsometry. Thin Solid Films. março de 2001;384(1):37–45.
64. Perfil de rugosidade e Granulometria do abrasivo [Internet]. Daniel Justiniano de Santana Neto. 2016 [citado 4 de novembro de 2018]. Disponível em: <https://danieljsn.wordpress.com/2016/08/15/perfil-de-rugosidade-e-granulometria-do-abrasivo/>
65. Sacilotto DG. OBTENÇÃO DE REVESTIMENTO HIDROFÓBICO SOBRE AÇO INOXIDÁVEL AISI 204 E AVALIAÇÃO DA RESISTÊNCIA À CORROSÃO. 2016;11.
66. Sacilotto DG. Obtenção e caracterização de revestimento hidrofóbico utilizando viniltriétoxissilano (VTES) como precursor em solução sol-gel sobre aço inoxidável AISI 204 por dip-coating. :115.