

UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO SUL
INSTITUTO DE QUÍMICA

ANDRÉ PAULO ZUCHETTO MAISONNAVE

**REVESTIMENTOS À BASE DE SILANOS PARA PROTEÇÃO
ANTICORROSIVA DE SUPERFÍCIES METÁLICAS**

Porto Alegre, 2010

UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO SUL
INSTITUTO DE QUÍMICA

ANDRÉ PAULO ZUCHETTO MAISONNAVE

**REVESTIMENTOS À BASE DE SILANOS PARA PROTEÇÃO
ANTICORROSIVA DE SUPERFÍCIES METÁLICAS**

Trabalho de conclusão de curso apresentado junto à atividade de ensino “Projeto Tecnológico” do Curso de Química Industrial, como requisito parcial para a obtenção do grau de Químico Industrial

Prof.^ª Dra. Denise Schermann Azambuja
Orientadora

Porto Alegre, 2010

AGRADECIMENTOS

À minha mãe, por todos os ensinamentos e por ter me possibilitado chegar até este ponto da minha formação acadêmica.

Aos meus familiares, pelo permanente incentivo e apoio.

À Prof. Dr^a. Denise Schermann Azambuja, pela amizade e orientação na elaboração deste projeto.

À colega Viviane Dalmoro, pelas valiosas sugestões dadas para a realização da parte experimental deste projeto.

Aos meus amigos, pelo apoio e compreensão durante o período em que estive ausente para me dedicar a este projeto.

SUMÁRIO

| | |
|---|----|
| 1. INTRODUÇÃO..... | 6 |
| 2. SITUAÇÃO ATUAL..... | 9 |
| 3. PROPOSTA TECNOLÓGICA..... | 14 |
| 4. OBJETIVOS..... | 15 |
| 5. ESTADO DA ARTE..... | 16 |
| 5.1. Proteção anticorrosiva do aço carbono..... | 16 |
| 5.2. Histórico..... | 17 |
| 5.3. Definição..... | 17 |
| 5.4. Formação dos filmes de silano..... | 20 |
| 5.5. Parâmetros importantes no desempenho dos filmes de silano..... | 22 |
| 5.5.1. Pré-tratamento dos substratos metálicos..... | 23 |
| 5.5.2. Cinética e equilíbrio dos silanos em solução..... | 24 |
| 5.5.3. Tempo de hidrólise das soluções silanizantes..... | 26 |
| 5.5.4. Composição das soluções silanizantes..... | 26 |
| 5.5.5. Tempo de deposição..... | 30 |
| 5.5.6. Processo de cura..... | 31 |
| 5.6. Modificação dos filmes de silano..... | 34 |
| 5.6.1. Adição de micropartículas..... | 35 |
| 5.6.2. Adição de inibidores de corrosão..... | 36 |

| | |
|--|----|
| 5.7. Testes eletroquímicos..... | 39 |
| 5.8. Testes de desempenho industrial..... | 42 |
| 5.8.1. Teste da câmara de névoa salina..... | 42 |
| 5.8.2. Teste de corrosão para metais pintados ou revestidos..... | 43 |
| 5.8.3. Teste da câmara de névoa salina acelerado..... | 43 |
| 6. PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL..... | 44 |
| 7. RESULTADOS & DISCUSSÃO..... | 46 |
| 8. CONCLUSÃO..... | 51 |
| 9. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS..... | 52 |

1. INTRODUÇÃO

O fenômeno de corrosão pode ser definido como a deterioração de um material, geralmente metálico, por ação química ou eletroquímica do meio ambiente aliada ou não a esforços mecânicos. A deterioração causada pela interação físico-química entre o material e o seu meio operacional representa alterações prejudiciais indesejáveis sofridas pelo material, tais como desgaste, variações químicas ou modificações estruturais, tornando-o inadequado para o uso.

Os problemas de corrosão são frequentes e ocorrem nas mais variadas atividades, como, por exemplo, nas indústrias química, petrolífera, naval, de construção civil, automobilística, nos meios de transporte aéreo, ferroviário, metroviário, marítimo, rodoviário, nos meios de comunicação, como sistemas de telecomunicações, na odontologia (restaurações metálicas, aparelhos de prótese), na medicina (ortopedia) e em obras de arte como monumentos e esculturas [1].

O uso de métodos adequados de prevenção e controle da corrosão proporciona não somente a redução de prejuízos financeiros, bem como evita a ocorrência de danos pessoais, patrimoniais e ao meio ambiente [2]. Controlar a corrosão significa controlar a reação do metal com seu meio, de forma que as propriedades físicas e mecânicas do metal sejam preservadas durante seu tempo de vida útil [3].

A fim de reduzir estes efeitos e, principalmente, os custos da corrosão, empresas, técnicos e a comunidade científica têm se dedicado ao desenvolvimento de tecnologias de prevenção à corrosão. Dentre os procedimentos adotados para diminuir a corrosão dos materiais metálicos, destacam-se: modificações nas propriedades dos metais (adição de elementos liga), dos meios corrosivos (agentes inibidores), emprego de revestimentos protetores (metálicos e não-metálicos), proteção catódica e anódica.

Os revestimentos protetores têm sido bastante utilizados pela indústria na proteção à corrosão devido à grande diversidade de materiais que podem ser empregados no recobrimento de metais e pela facilidade de aplicação dos mesmos, além de propiciarem um efeito estético [2].

Os pré-tratamentos para substratos metálicos baseados em soluções contendo cromo hexavalente são altamente eficientes para promover proteção à corrosão e melhorar a adesão de tintas orgânicas. Por outro lado, uma vez que os compostos que contêm Cr(VI) são alergênicos, muito tóxicos e carcinogênicos, eles representam um risco à saúde nos ambientes de trabalho onde são manuseados. Além do mais, os íons Cr(VI) apresentam forte toxidez para o meio ambiente. Assim, pesquisas com o objetivo de desenvolver novos pré-tratamentos superficiais que possam substituir aqueles baseados em Cr(VI) por outros menos nocivos e mais ambientalmente adequados têm tido alta prioridade em muitos países [4].

Essas pesquisas resultaram em numerosos processos introduzidos como alternativas possíveis à cromatização, dentre os quais é possível citar: deposição química em fase vapor assistida por plasma (PECVD), deposição física em fase vapor assistida por plasma (PAPVD), processo sol-gel e tecnologia Keronite [5].

Os compostos de silício, especialmente os organossilícios, foram assunto de amplo desenvolvimento por mais de cinquenta anos, produzindo vantagens comerciais em materiais poliméricos e compósitos que estimularam inovações industriais nos mercados automotivo, aeroespacial e eletrônico. O estado de oxidação normal do silício é igual ao do carbono, entretanto o silício é mais eletropositivo, resultando em forças, ângulos e comprimentos de ligação bastante diferentes da maioria dos compostos orgânicos, especialmente daqueles que incluem elementos eletronegativos, como oxigênio, flúor e cloro. Os compostos de silício frequentemente exibem propriedades incluindo resistência térmica, química e à umidade, boa performance elétrica e mecânica. Uma classe geral de compostos de silício com uma larga variedade de funcionalização orgânica, chamada de silanos, foi identificada por pesquisadores como excelentes agentes de acoplamento, isto é, materiais que ajudam na ligação entre superfícies diferentes, permitindo melhores propriedades interfaciais [6].

Pré-tratamentos à base de silanos estão sendo desenvolvidos como uma tecnologia promissora para modificação de superfície e proteção anticorrosiva de muitos substratos metálicos (alumínio e suas ligas, magnésio e suas ligas, aço carbono e galvanizado, cobre) em substituição ao processo convencional de cromatização nas indústrias de metais. Através da imersão do substrato em soluções silanizantes aquosas

ou alcoólicas por um curto período, um filme fino estável de silano é obtido sobre sua superfície. A característica importante nesses pré-tratamentos é justamente a formação do filme de silano, uma rede muito densa rica em silício e oxigênio que constitui uma barreira física à penetração de água e iniciadores de corrosão em direção ao substrato metálico [7].

Os silanos são moléculas híbridas, pois apresentam em sua estrutura grupos funcionais orgânicos, como metóxi ou etóxi, ligados a átomos inorgânicos de silício [8]. Camadas híbridas orgânico-inorgânicas são interessantes porque combinam propriedades dos materiais poliméricos e cerâmicos. Os componentes orgânicos fornecem propriedades de materiais poliméricos, conferindo maiores flexibilidade, densidade e compatibilidade funcional com sistemas orgânicos como, por exemplo, camadas de tinta. Os componentes inorgânicos apresentam características de materiais cerâmicos, contribuindo para o aumento da resistência, durabilidade e adesão ao substrato metálico [9].

Os pré-tratamentos à base de silanos vêm atraindo a atenção de muitas indústrias nos anos recentes porque essa tecnologia, além de exibir uma satisfatória inibição da corrosão de substratos metálicos, inclui benefícios atrativos como adequação ambiental, aplicação econômica e boa adesão a uma ampla gama de sistemas de pintura posteriores como epóxi, poliuretanas, poliésteres e acrílicos [10].

2. SITUAÇÃO ATUAL

A galvanoplastia consiste no recobrimento de uma superfície (metálica ou não) com uma fina camada de outro metal. Essa palavra tem sua origem no cientista italiano Luigi Galvani (1737 – 1798) e é uma das várias aplicações da eletrólise.

Na galvanoplastia, o objeto cuja superfície será revestida deve estar ligado ao polo negativo de uma fonte de energia, o cátodo, onde ocorrerá a redução do metal que será depositado na superfície, enquanto o metal que sofre a oxidação deve ser ligado a um polo positivo, o ânodo. No processo, as reações não são espontâneas. É necessário fornecer energia elétrica para que ocorra a deposição, tratando-se, portanto, de uma eletrodeposição [11].

Para que a película do metal se ligue à peça a ser galvanizada, além de uma perfeita limpeza e desengraxe da superfície, é preciso conhecer sua natureza e propriedades químicas [12]. Embora existam vários tipos de revestimentos possíveis, os mais utilizados nas galvanoplastias nacionais são o níquel, o zinco, o cobre, o cádmio e o cromo. Atualmente o cádmio e o cromo estão com seus usos restringidos, pois ambos apresentam elevada toxidez.

A cromatização é o processo em que o revestimento obtido é produzido em soluções contendo cromatos ou ácido crômico. Esse revestimento pode ser feito sobre o metal ou sobre camadas de óxidos ou de fosfatos. No primeiro caso, o objetivo é aumentar a resistência à corrosão, evitar a corrosão ou melhorar a aderência de tintas sobre materiais metálicos. No segundo caso, é utilizado como vedante de poros suplementando a proteção dada pelas camadas de óxido ou fosfatos obtidos, respectivamente, por anodização ou fosfatização.

Costuma-se adicionar, na solução de cromatização, ativadores como sulfato, nitrato, cloreto, fluoreto, fosfato ou acetato. Eles aceleram o ataque do metal, e o hidrogênio resultante reduz parte do íon cromato, resultando em outros compostos de cromo, que se depositam sobre a superfície.

A cromatização pode ser feita em meio básico ou ácido, geralmente em temperaturas ambientes, não necessitando de aquecimento. O tempo de tratamento varia

de segundos a alguns minutos e o revestimento pode ser aplicado por imersão ou jateamento (*spray*). Depois da cromatização, o material deve ser cuidadosamente lavado e seco.

A cromatização é mais usada para alumínio, magnésio, zinco e cádmio, entretanto também pode ser utilizada para outros metais como estanho, cobre, prata, ferro, aço, níquel, titânio e zircônio [1].

Os processos de cromatização são rápidos, baratos e facilmente conduzidos. As camadas formadas por esse método são usualmente bastante finas e densas, além de possuírem uma estrutura de gel. A aderência ao substrato metálico é muito boa e os filmes formados uma base excelente para a pintura posterior [13].

O atual processo de pintura de diferentes metais utilizados nas indústrias do gênero, ilustrado na Figura 1, envolve a aplicação de uma camada de cromato como pré-tratamento sobre o metal contendo uma camada de óxido formada naturalmente. A seguir, é aplicada uma camada de tinta chamada de *primer*, também contendo pigmentos de cromo, sendo por fim aplicada uma segunda camada de tinta, denominada *topcoat*, que fornece acabamento à peça metálica [14].



Figura 1. Esquema do atual sistema de pintura industrial contendo Cr(VI) [14].

São bem conhecidos, contudo, os efeitos danosos do íon cromato, presente no processo de cromatização. O contato da pele com compostos de Cr(VI) causa dermatite alérgica e, mais raramente, pode provocar ulcerações, formando cicatrizes e até perfurações no septo nasal. Além disso, o Cr(VI) é considerado uma substância

carcinogênica. Diversos estudos comprovaram o aparecimento de câncer de pulmão devido à exposição de trabalhadores a Cr(VI).

Dependendo das espécies, tempo de exposição e de fatores ambientais como temperatura, pH, quantidade de oxigênio dissolvido e dureza da água, os compostos de Cr(VI) também são tóxicos para a vida aquática [15].

No que se refere à legislação brasileira, a Portaria do Ministério da Saúde nº 518, de 25 de março de 2004, estabelece os procedimentos e responsabilidades relativos ao controle e vigilância da qualidade da água para consumo humano e seu padrão de potabilidade. Em relação ao cromo, essa portaria define que a água só é considerada potável quando a concentração de cromo total, isto é, Cr(VI) + Cr(III), for inferior a 0,05 mg.L⁻¹ [16].

A Resolução do Conselho Nacional do Meio Ambiente (CONAMA) nº 396, de 03 de abril de 2008, dispõe sobre a classificação e diretrizes ambientais para o enquadramento das águas subterrâneas [17]. A Tabela 1 traz as concentrações máximas permitidas em relação ao cromo total para diferentes tipos de água.

Tabela 1. Concentrações máximas aceitáveis de cromo total (em µg.L⁻¹) em diferentes tipos de água [17].

| Parâmetro | Usos Preponderantes da Água | | | | Limite de Quantificação Praticável (LQP) |
|-------------|-----------------------------|--------------------------|-----------|-----------|--|
| | Consumo humano | Dessedentação de animais | Irrigação | Recreação | |
| Cromo total | 50 | 1000 | 100 | 50 | 10 |

A Resolução do Conselho Nacional do Meio Ambiente (CONAMA) nº 397, de 03 de abril de 2008, dispõe sobre a classificação dos corpos d'água e diretrizes ambientais para o seu enquadramento, bem como estabelece as condições e padrões de lançamentos de efluentes. Em relação ao cromo, essa resolução define que os efluentes somente poderão ser lançados, direta ou indiretamente, nos corpos receptores quando as concentrações de cromo hexa e trivalente forem inferiores a 0,1 mg.L⁻¹ e 1,0 mg.L⁻¹, respectivamente [18].

A legislação deixa claro como atualmente é importante minimizar a utilização dos compostos de cromo a fim de diminuir os impactos causados ao meio ambiente e ao homem e, conseqüentemente, desenvolver tecnologias alternativas. É nesse sentido que os revestimentos à base de silanos para proteção anticorrosiva de superfícies metálicas têm sido propostos.

Uma aplicação prática dessa proposta reside na melhoria do atual sistema de pintura de diferentes metais utilizados nas indústrias do gênero através do uso de silanos como camadas de pré-tratamento em substituição aos filmes de cromato. Para que o sistema de pintura torne-se ainda mais adequado, a camada de tinta *primer* aplicada posteriormente também deve ser livre de pigmentos de cromo. A Figura 2 ilustra essa aplicação.

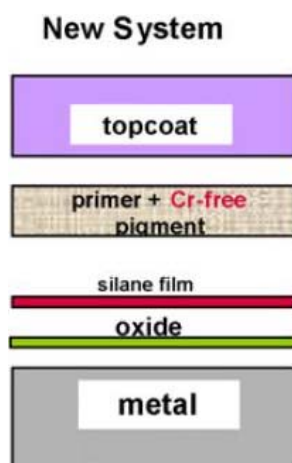


Figura 2. Esquema proposto para o sistema de pintura industrial contendo filmes de silano [14].

Em um estágio mais avançado, a formulação de uma camada única contendo silano e tinta chamada de *superprimer* tem sido amplamente investigada a fim de diminuir a complexidade do processo de pintura industrial, como mostrado na Figura 3. A combinação da camada à base de silano com a tinta *primer*, resultando na *superprimer*, melhora de tal forma a adesão do revestimento sobre a superfície metálica e sua performance anticorrosiva que um pré-tratamento posterior é desnecessário.

Future System

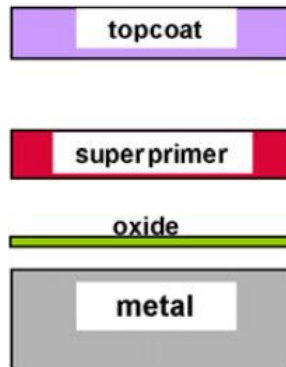


Figura 3. Esquema proposto para o sistema de pintura industrial contendo uma camada única de silano e tinta [14].

3. PROPOSTA TECNOLÓGICA

Neste projeto tecnológico, propõe-se a utilização de um processo alternativo aos convencionais pré-tratamentos protetores contra a corrosão de superfícies metálicas à base de cromatos (cromatização), que são alergênicos, carcinogênicos e tóxicos ao meio ambiente e ao homem. Esse processo alternativo envolve a utilização de camadas híbridas orgânico-inorgânicas à base de silanos nas quais a deposição é feita em meio aquoso em substituição às soluções alcoólicas geralmente empregadas. Dessa forma, além de menor toxidez, o processo de deposição apresenta custos mais baixos.

A necessidade de uma alta concentração de álcool nas soluções de silano usualmente utilizadas constitui um obstáculo muito importante na introdução dessas soluções alcoólicas de silanos em sistemas industriais existentes, visto que a redução dos compostos orgânicos voláteis (VOCs) é requerida tanto por legisladores quanto por usuários finais devido à inflamabilidade e à preocupação com a saúde humana [19]. Nesse sentido, a viabilidade do uso de silanos em solução aquosa deve ser amplamente estudada a fim de tornar essa tecnologia mais aceitável para a indústria.

4. OBJETIVOS

Este projeto tecnológico tem como objetivo o estudo da utilização de soluções aquosas à base de silanos como recobrimentos protetores contra a corrosão de superfícies metálicas em substituição ao método convencional de deposição de silanos mediante hidrólise em meio alcoólico.

Inicialmente é feita uma revisão bibliográfica sobre revestimentos à base de silanos, focando aspectos como: adequação do pré-tratamento superficial, cinética e equilíbrio de hidrólise e condensação dos silanos em solução, tempo de hidrólise e composição das soluções silanizantes, tempo de deposição, processo de cura, modificação dos filmes de silanos com micropartículas e inibidores de corrosão, testes eletroquímicos e de desempenho industrial utilizados para avaliar a habilidade anticorrosiva dos filmes de silano depositados sobre superfícies metálicas.

O presente projeto também compreende a realização de experimentos práticos nos quais é investigado o comportamento corrosivo do aço carbono ABNT 1020 revestido com filmes de dois diferentes silanos: o silano não funcionalizado tetraetoxissilano (TEOS) e o silano funcionalizado viniltrióxissilano (VTES), onde a deposição ocorre em meio aquoso. A avaliação do comportamento corrosivo do aço carbono é realizada através de ensaios eletroquímicos em solução $0,05 \text{ mol.L}^{-1}$ de NaCl.

5. ESTADO DA ARTE

5.1. Proteção anticorrosiva do aço carbono

O aço carbono é uma liga metálica ferro-carbono contendo, geralmente, de 0,008% a 2% de carbono, além de certos elementos residuais resultantes do processo de fabricação. Os principais elementos residuais são fósforo, enxofre, manganês e silício, enquanto os principais elementos de liga são cobre, cromo, níquel, molibdênio, vanádio e titânio. Devido ao seu conteúdo limitado de elementos liga, geralmente inferior a 2% em massa, o aço carbono é vulnerável a taxas de corrosão muito elevadas em soluções e atmosferas agressivas.

O aço carbono é o metal mais largamente empregado na construção de estruturas e equipamentos devido às suas excelentes propriedades mecânicas. Na maioria das aplicações, no entanto, por ser um metal que apresenta baixa resistência à corrosão, o aço carbono é utilizado com proteção.

O potencial de equilíbrio padrão do ferro, constituinte majoritário do aço carbono, para a reação $\text{Fe}^{+2} + 2\text{e}^- \rightleftharpoons \text{Fe}$ é de -0,44 V, sendo o ferro, portanto, um metal bastante reativo. Esse valor por si só, entretanto, não é um indicativo da resistência à corrosão de um metal. Comparando-se o ferro com outros metais, tais como alumínio, zinco, titânio e cromo, verifica-se que ele apresenta uma resistência à corrosão inferior devido à natureza dos seus produtos de corrosão. Enquanto os do alumínio, zinco, titânio e cromo, formados na maioria dos meios naturais, possuem caráter protetor, aqueles formados sobre o ferro são incapazes de garantir uma proteção adequada.

Dessa forma, torna-se indispensável ao aço carbono a utilização de métodos que confirmam-lhe proteção anticorrosiva. O tratamento superficial tradicional para o aço carbono inclui a fosfatização. Os filmes de fosfato possuem boa aderência, além de formarem uma excelente base para tintas e vernizes. A habilidade protetora dos revestimentos à base de fosfatos individualmente é, entretanto, insuficiente, uma vez que os filmes de fosfato são formados em sítios catódicos. Sendo assim, sítios anódicos pequenos e aleatoriamente distribuídos permanecem sem revestimento, resultando no

surgimento de defeitos e falhas, que resultam na rápida degradação do filme sob condições corrosivas tais como contato com soluções salinas.

A cromatização é um processo semelhante à fosfatização e também convencionalmente usado no tratamento superficial do aço carbono. Os processos de cromatização são rápidos, baratos e facilmente conduzidos, geram camadas bastante finas, densas e aderentes ao substrato metálico e constituem uma base excelente para o sistema de pintura posterior. Os compostos que contêm Cr(VI), entretanto, são alergênicos, carcinogênicos e tóxicos ao meio ambiente e ao homem.

A ineficiência da fosfatização e as questões ambientais e de saúde em torno da cromatização conduziram a intensas atividades de pesquisa para encontrar alternativas de alta performance na prevenção à corrosão do aço carbono. Nesse sentido, os revestimentos protetores à base de silanos têm se mostrado como uma tecnologia promissora [13].

5.2. Histórico

A aplicação de silanos na proteção contra a corrosão do alumínio e suas ligas e do aço galvanizado foi primeiramente estudada em detalhes pelo grupo de van Ooij, durante os anos 90, na Universidade de Cincinnati, em Ohio (EUA), sendo que muitos desses métodos da aplicação anticorrosiva de silanos estão protegidos por patentes [20-24]. Na última década, muitos trabalhos têm sido desenvolvidos nesse tema, os quais comprovam que os silanos podem proteger superfícies metálicas, especialmente o alumínio e suas ligas [25-27], o magnésio e suas ligas [28], o aço [29], o cobre [30,31] e o zinco [32] de todas as formas de corrosão, tais como: atmosférica, uniforme, galvânica, intersticial, etc.

5.3. Definição

Alcóxidos metálicos são representados pela fórmula geral $M(OR)_n$, onde M corresponde a um elemento inorgânico e R a um grupo alquila. As características físicas

e químicas desses compostos variam com o tipo de elemento inorgânico e com o grupo alquila presente na molécula [33].

Os alcóxidos metálicos têm como principal propriedade a facilidade em sofrer hidrólise. Isso se deve à forte polarização da ligação M-O, que permite a interação do alcóxido com a molécula de água. Além disso, devido a essa propriedade, podem ser obtidos materiais como filmes finos, fibras, pós e compósitos de óxidos metálicos, dependendo principalmente da condensação do alcóxido [34].

Os alcóxidos de silício, conhecidos como silanos, são compostos híbridos que podem atuar como agentes de acoplamento em uma interface orgânico-inorgânica. De acordo com sua estrutura química, as moléculas de silanos podem ser divididas em duas grandes categorias: mono-silanos e bis-silanos. Os mono-silanos apresentam fórmula geral $R'(CH_2)_nSi(OR)_3$, onde OR representa um grupo alcóxi hidrolisável como metóxi (OCH₃), etóxi (OC₂H₅) ou acetóxi (OCOCH₃) e R' é um grupo organofuncional não hidrolisável como vinil (-CH=CH₂), amino (-NH₂), cloro (-Cl) ou mercapto (-SH). O tipo do grupo organofuncional R' e o valor de n têm uma forte influência na solubilidade dos mono-silanos em água, entretanto a maioria deles é solúvel. Quando o silano é simétrico relativo ao grupo organofuncional R', ou seja, se há dois grupos hidrolisáveis (OR)₃, ele é conhecido como bis-silano, possuindo a estrutura geral $(RO)_3Si(CH_2)_nR'(CH_2)_nSi(OR)_3$. Infelizmente, a maioria dos bis-silanos não é solúvel em água, o que limita o seu uso industrial imediato [4]. As estruturas genéricas de mono e bis-silanos estão representadas na Figura 4.

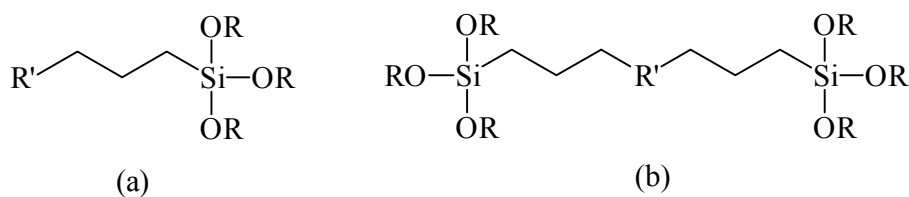


Figura 4. Estruturas químicas de um (a) mono-silano e de um (b) bis-silano [35].

A diferença mais importante entre esses dois tipos de silanos está no fato de que o número de grupos OR hidrolisáveis em uma molécula de bis-silano é o dobro quando comparado a uma molécula de mono-silano. Um mono-silano contém apenas três grupos OR ligados ao átomo de silício (Si) na extremidade da cadeia (Figura 4(a)),

enquanto que um bis-silano possui seis grupos OR ao total e um átomo de Si em cada extremidade da cadeia, com três grupos OR ligados a cada átomo de Si (Figura 4(b)) [35].

Os silanos também podem ser divididos em duas classes com base nos grupamentos organofuncionais R': silanos funcionalizados e não funcionalizados. Se o silano apresenta algum grupo R' em sua cadeia, ele é classificado como funcionalizado. Na ausência desses grupos, ele é classificado como não funcionalizado. Os grupos funcionais adicionais dos silanos funcionalizados ajudam a promover a adesão com os sistemas de pintura posteriores como as tintas [36]. As Tabelas 2 e 3 trazem exemplos dos tipos de silanos mais utilizados atualmente.

Tabela 2. Nome, abreviatura e estrutura química dos mono-silanos mais utilizados atualmente.

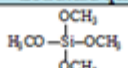
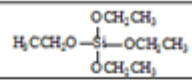
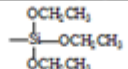
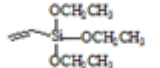
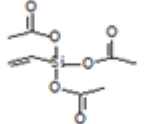
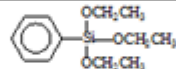
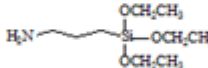
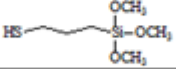

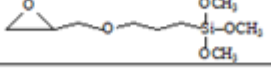
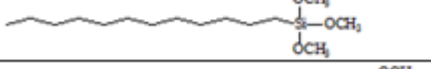
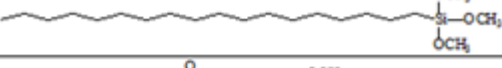
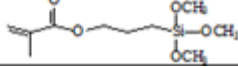
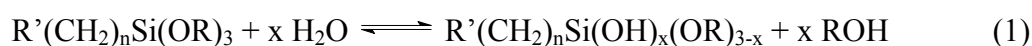
| | Nome | Abreviatura | Estrutura química |
|----------------------------------|-------------------------------------|-------------|---|
| Mono-silanos não funcionalizados | Tetrametoxissilano | TMOS |  |
| | Tetraetoxissilano | TEOS |  |
| Mono-silanos funcionalizados | Metiltrietoxissilano | MTES |  |
| | Viniltrietoxissilano | VTES |  |
| | Viniltriacetoxissilano | VTAS |  |
| | Feniltrietoxissilano | PTES |  |
| | γ-aminopropiltrietoxissilano | γ-APTES |  |
| | γ-mercaptopropiltrietoxissilano | γ-MPTMS |  |
| | γ-ureidopropiltrietoxissilano | γ-UPTES |  |
| | γ-glicidopropiltrietoxissilano | γ-GPTMS |  |
| | Dodeciltrietoxissilano | DTMS |  |
| | Octadeciltrietoxissilano | OTMS |  |
| | 3-(trimetoxisilil)propilmetacrilato | TMSPM |  |

Tabela 3. Nome, abreviatura e estrutura química dos bis-silanos mais utilizados atualmente.

| | Nome | Abreviatura | Estrutura química |
|-------------------------------|--|-------------|--|
| 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 |  |

5.4. Formação dos filmes de silano

A formação de um filme de silano envolve um número importante de etapas. Inicialmente as moléculas de silano são hidrolisadas em água ou em misturas água/álcool. Durante a hidrólise, descrita pela reação abaixo, ocorre a formação dos grupos silanóis (SiOH):



Quando um número suficiente de grupos silanóis é gerado, o substrato metálico é imerso na solução hidrolisada de silano, e, assim, os grupos silanóis (SiOH) estabelecem ligações de hidrogênio com as hidroxilas presentes na superfície rica em hidróxidos do substrato (MOH). Os grupos silanóis remanescentes que não puderam se aproximar do substrato metálico estabelecem ligações de hidrogênio entre si. O metal é então retirado da solução silanizante e submetido a um processo de cura (ou secagem), durante o qual ocorrem, na interface metal/silano, reações de condensação, com liberação de moléculas de água. As ligações de hidrogênio entre os grupos silanóis da solução de silano e as hidroxilas da superfície metálica hidroxilada são convertidas em ligações covalentes metalo-siloxano (MOSi) de acordo com:



As ligações de hidrogênio entre os grupos silanóis remanescentes que não puderam se aproximar do substrato metálico são convertidas em ligações covalentes siloxano (SiOSi), gerando um filme reticulado de silano:



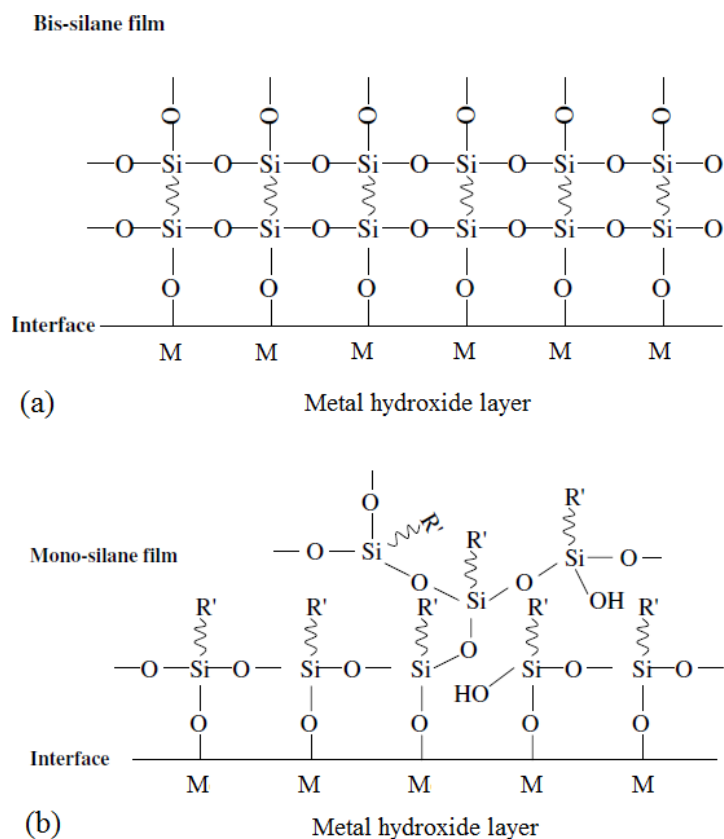


Figura 6. Mecanismo de formação de ligações covalentes MOSi e SiOSi de um sistema (a) bis-silano/metal e (b) mono-silano/metal [37].

Pode ser visto na Figura 6 que a região interfacial desenvolvida entre o filme de bis-silano e o substrato metálico contém uma maior densidade de ligações SiOSi e MOSi do que o filme de mono-silano. Uma vez que ambas as ligações são a maior contribuição para a adesão dos silanos aos metais, é razoável esperar, portanto, que os bis-silanos apresentem uma adesão ao substrato metálico mais forte e formem filmes com menos defeitos do que os mono-silanos. Além disso, os bis-silanos apresentam maior resistência à difusão de água devido à maior densidade das ligações siloxano, que possuem caráter hidrofóbico. Dessa forma, a performance anticorrosiva dos filmes gerados a partir de bis-silanos é superior [37].

5.5. Parâmetros importantes no desempenho dos filmes de silano

Diversos parâmetros influenciam o desempenho dos filmes de silano obtidos, entre eles é possível destacar: o tipo de pré-tratamento a que os substratos metálicos são

submetidos antes da deposição de silano, a cinética e o equilíbrio das reações de hidrólise e condensação dos silanos em solução, o tempo de hidrólise e a composição das soluções silanizantes, o tempo de deposição e o processo de cura.

5.5.1. Pré-tratamento dos substratos metálicos

Um aspecto fundamental na interação dos silanos com os substratos metálicos é a natureza e a preparação da superfície inorgânica. Sabata et al. [38] estudaram o efeito de diferentes processos de limpeza no aço e concluíram que os substratos metálicos devem ser apropriadamente pré-tratados a fim de tornar mais eficiente o processo de deposição dos silanos. Franquet et al. [39] estudaram o efeito do pré-tratamento no alumínio e demonstraram que as quantidades de grupamentos hidroxila na superfície do metal providas pelos diferentes pré-tratamentos influenciam fortemente a formação dos filmes de silano. Plueddemann et al. [40] comprovaram que superfícies metálicas com uma alta densidade de hidroxilas favorecem a deposição dos silanos, uma vez que ocorre uma interação mais favorável entre a superfície e os grupos silanóis.

Deflorian et al. [41] investigaram o processo de deposição dos silanos no cobre realizando modificações na superfície metálica através de ataque químico (com imersão do metal em solução ácida ou alcalina) ou de polimento mecânico. A imersão do substrato em solução ácida não produziu melhorias no processo, sendo observada uma deposição incompleta dos filmes de silano, na qual a superfície da amostra é recoberta apenas parcialmente pela camada de silano. Esse resultado deve-se ao fato de que o pré-tratamento ácido remove do metal sua camada de hidróxido superficial, diminuindo a adesão do silano. Por outro lado, a imersão do cobre em solução alcalina causou uma melhoria na deposição porque o pré-tratamento básico é eficiente em enriquecer a superfície metálica em grupos hidroxila, aumentando a interação dos grupos silanóis com o substrato e gerando um filme mais aderente e com melhor desempenho anticorrosivo. O pré-tratamento mecânico por polimento removeu impurezas do cobre e produziu uma superfície metálica reativa através do aumento de sua rugosidade, o que diminui a tendência em formar gotículas grandes de silano e facilita o processo de deposição.

De uma forma geral, o pré-tratamento dos substratos metálicos consiste em: polimento mecânico, desengraxe por 3 a 5 minutos em banho de ultrassom utilizando solventes tais como hexano, etanol e acetona, lavagem em solução alcalina diluída por 3 a 5 minutos, enxágue com água deionizada e secagem sob ar [6].

5.5.2. Cinética e equilíbrio dos silanos em solução

Os fatores que influenciam a cinética e o equilíbrio das reações de hidrólise e condensação dos silanos em solução, os quais estão diretamente relacionados ao desempenho anticorrosivo dos filmes gerados, são: a natureza dos grupos organofuncionais, as concentrações de silano e água, a temperatura de deposição, o valor de pH e o envelhecimento da solução. Uma vez que ambas as reações de hidrólise e condensação sofrem catálise ácida ou básica, o pH da solução é o fator mais importante que governa a estabilidade dos silanos.

A Figura 7 ilustra a dependência com o pH das reações de hidrólise e condensação de um silano típico. É possível observar que, sob condições ácidas ou básicas, as taxas de ambas as reações são elevadas, enquanto no ou próximo ao pH neutro elas são baixas. Embora ácidos e bases sejam catalisadores para as duas reações dos silanos, esses dois processos possuem diferentes dependências com o pH. Quando as reações sofrem catálise básica, uma alta taxa de condensação é favorecida, com rápida gelificação. Por outro lado, quando as reações sofrem catálise ácida, uma elevada taxa de hidrólise é favorecida, com lenta gelificação. Hidrólise e condensação irão proceder simultaneamente a menos que umas delas seja limitada sob condições específicas. O uso de solventes adequados, por exemplo, pode diminuir ou até mesmo impedir a condensação.

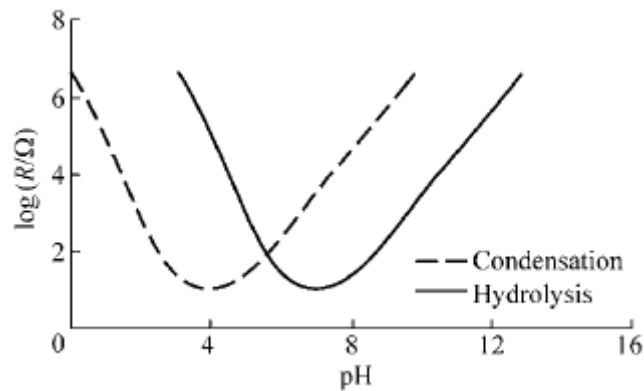


Figura 7. Taxas de hidrólise e condensação de um silano típico [6].

O ideal é que a solução silanizante possua um pH onde a taxa de hidrólise seja máxima e a de condensação, mínima. Dessa forma, pode-se garantir que um maior número de grupos silanóis estarão disponíveis para interagir com a superfície do substrato metálico e posteriormente ao processo de cura gerar, através de condensação, as ligações covalentes metalo-siloxano e siloxano [6].

Osterholtz e Pohl [42] revisaram a cinética e o equilíbrio da hidrólise e condensação de silanos organofuncionais e concluíram que a menor taxa de hidrólise é encontrada em pH aproximadamente igual a 7 (neutro) e que uma mudança de uma unidade de pH tanto na direção ácida como no básica resulta em uma aceleração da taxa de hidrólise. Adicionalmente, Arkles et al. [43] mostraram que a taxa de hidrólise decresce quando a cadeia carbônica dos grupos alcóxi se torna maior. Além disso, eles também reportaram que a taxa de hidrólise aumenta quando cresce a quantidade de substituintes orgânicos.

A taxa de hidrólise é maior do que a de condensação quando água está em excesso e o pH da solução silanizante é baixo. Por outro lado, a taxa de condensação é maior do que a de hidrólise quando pequenas quantidades de água estão presentes e o pH da solução é elevado. A taxa de condensação também cresce com o aumento da concentração de silano [44].

5.5.3. Tempo de hidrólise das soluções silanizantes

O tempo de hidrólise das soluções silanizantes antes da deposição é um fator de alta importância para o desempenho anticorrosivo dos filmes gerados. Um silano hidrofílico solúvel em água, como o γ -ureidopropiltrietoxissilano (γ -UPTES), hidrolisa rapidamente de 15 minutos a 1 hora. Entretanto, silanos hidrofóbicos solúveis em álcool, como o bis-[3-(trimetoxisilil)propil]tetrassulfeto (BTESPT), levam de 18 a 48 horas para hidrolisar. Embora hidrólise completa não seja necessária, um número suficiente de grupos ativos silanóis deve ser gerado na solução silanizante para interagir com a superfície do substrato metálico [6].

Scott et al. [44] estudaram o efeito do tempo de hidrólise nos filmes de silano gerados e concluíram que o nível de deposição de silano é baixo até que um tempo mínimo de hidrólise seja atingido. Para tempos curtos de hidrólise, existem poucas moléculas hidrolisadas presentes na solução para ligação superficial. Conforme o tempo de hidrólise aumenta, o número de grupos silanóis disponíveis para interação com o substrato metálico cresce, facilitando a adsorção superficial. Após um determinado tempo mínimo de hidrólise, a espessura dos filmes de silano obtidos mantém-se aproximadamente constante.

5.5.4. Composição das soluções silanizantes

De forma geral, as soluções silanizantes são preparadas através da adição do silano a uma mistura de água deionizada e álcool, usualmente metanol ou etanol. A grande maioria dos banhos onde se dá a deposição de silano é formulada em frações volumétricas de 90-93% de álcool (metanol ou etanol), 5-7% de água e 4-6% de silano [6].

Uma vez que a proposta dos silanos é a substituição de compostos tóxicos, a utilização de metanol como solvente não é a mais adequada, pois esse composto apresenta certo grau de toxidez. Assim, muitos pesquisadores utilizam etanol como solvente, obtendo bons resultados. Em proporções mais próximas à realidade industrial, também são propostas misturas 50% etanol: 50% água em massa, visto que a

diminuição da concentração de etanol contribui para uma redução da flamabilidade da mistura [45].

Silanos de natureza hidrofóbica, como o bis-[3-(trimetoxisilil)propil]etano (BTSE) e o bis-[3-(trimetoxisilil)propil]tetrassulfeto (BTESPT), requerem uma grande quantidade de álcool na preparação dos banhos de deposição, o que constitui um obstáculo vital na introdução desses em sistemas industriais existentes. Assim, também há pesquisas voltadas para a utilização de silanos hidrofílicos totalmente solúveis em água. As vantagens mais importantes das soluções silanizantes aquosas podem ser sumarizadas a seguir:

(1) São livres de álcool, isto é, apenas água deionizada é necessária durante seu preparo.

(2) Hidrolisam de forma rápida e quase completa, o que requer menos tempo para o preparo comparativamente às soluções silanizantes alcoólicas.

(3) Suas performances anticorrosivas, especialmente com sistemas de pintura posteriores, são comparáveis àquelas de soluções silanizantes alcoólicas e de banhos de cromatização.

Devido à sua aplicabilidade universal a uma ampla gama de metais e sistemas de pintura posteriores, um exemplo promissor de solução silanizante livre de álcool, estudada por Zhu e van Ooij [19], provém da mistura aquosa dos silanos bis-[3-(trimetoxisilil)propil]amino (BTSPA) e viniltriacetoxissilano (VTAS).

Zhu e van Ooij [46] propuseram a utilização de duas soluções silanizantes alcoólicas diferentes em um tratamento superficial realizado em duas etapas. Primeiramente o substrato metálico é tratado com um silano não funcionalizado, como o BTSE, e posteriormente um silano funcionalizado, como o γ -aminopropiltriethoxissilano (γ -APTES), é aplicado sobre o silano não funcionalizado. A primeira camada provê a proteção contra a corrosão requerida e a adesão ao metal, e a camada superior fornece a adesão necessária na interface silano/tinta [46].

Existem também estudos direcionados para a utilização de soluções silanizantes compostas por misturas de dois silanos. Zhu e van Ooij reportaram a resistência à corrosão da liga de alumínio 2024-T3 (AA2024-T3) e do aço galvanizado a quente

(HDG) após tratamento com soluções alcoólicas de BTSPA, de BTESPT e da mistura de ambos. Os resultados mostraram que:

(1) O silano hidrofílico BTSPA não ofereceu adequada proteção anticorrosiva para nenhum dos metais porque o filme de BTSPA obtido é carregado positivamente devido à protonação dos grupos amino secundários. Esse filme positivamente carregado atrai fortemente ânions como Cl^- (como mostrado na Figura 8) e moléculas de água do ambiente, conduzindo à corrosão dos substratos metálicos, uma vez que as ligações covalente MOSi são destruídas pela entrada de água e ânions como Cl^- .

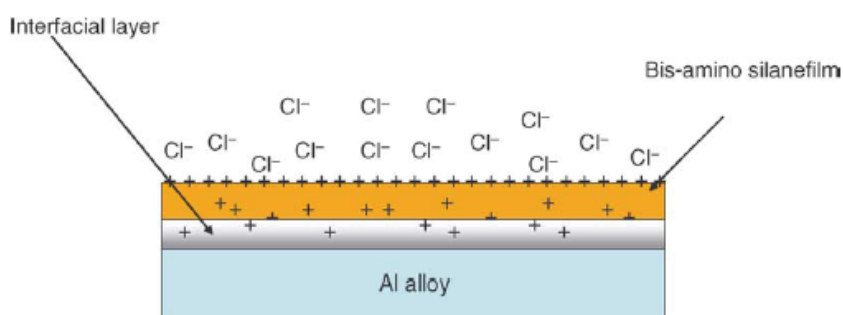


Figura 8. Atração de ânions Cl^- por um filme positivamente carregado de BTSPA depositado sobre a superfície de AA2024-T3 [47].

(2) O silano hidrofóbico BTESPT apresentou bom desempenho anticorrosivo para a liga de alumínio, porém não para o aço. Isso é claramente não desejável para indústrias onde as estruturas metálicas a serem tratadas são constituídas por mais de um metal. A disparidade dos comportamentos de AA2024-T3 e HDG pode ser explicada pelas diferentes molhabilidades dos óxidos de alumínio e zinco. O óxido de alumínio sobre a superfície de AA2024-T3 possui uma energia superficial maior do que a camada de óxido de zinco sobre a superfície de HDG. Sabe-se que, para uma dada solução, um metal com energia superficial maior apresenta melhor molhabilidade do substrato pela solução. No caso da solução de BTESPT, a molhabilidade do óxido de alumínio não é um problema. A mesma solução de BTESPT, entretanto, é muito hidrofóbica para o óxido de zinco, que tem energia superficial menor, conduzindo a uma molhabilidade insuficiente do óxido pela solução. Dessa forma, uma camada de silano BTESPT não-homogênea é formada sobre a superfície de HDG, resultando em baixa adesão do filme de silano ao aço e recobrimento não uniforme da superfície metálica, conforme ilustrado

esquemáticamente na Figura 9. A corrosão local inicia naqueles sítios defeituosos que estão pobremente cobertos pelo filme.

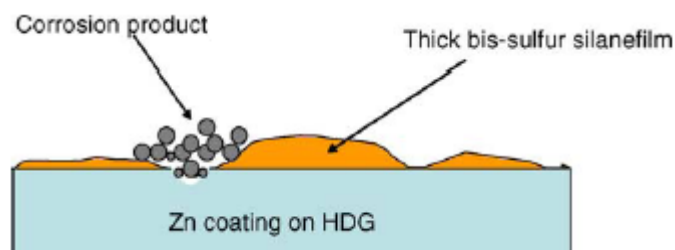


Figura 9. Superfície de HDG pobremente recoberta com a camada de BTESPT e corrosão local ocorrendo nos defeitos [47].

(3) Uma mistura dos silanos BTESPT:BTSPA na proporção volumétrica de 3:1 eleva a resistência à corrosão tanto de AA2024-T3 como de HDG. Essa melhoria é atingida pelo fato de a mistura superar seletivamente os principais inconvenientes dos dois silanos individualmente. Uma pequena proporção de BTSPA torna a solução silanizante hidrofílica o suficiente para molhar a camada de óxido de zinco sobre a superfície de HDG e, conseqüentemente, formar um filme homogêneo e aderente ao substrato metálico. Tal filme oferece boa proteção anticorrosiva ao HDG, inferindo-se que a mistura é hidrofóbica o suficiente da perspectiva de resistência à corrosão. A hidrofobicidade do filme, base para a boa performance anticorrosiva, é claramente atribuída à maior quantidade do silano BTESPT na mistura.

A análise desses resultados explicita que os esforços recentes de muitos autores, como Zhu e van Ooij [47], estão focados no desenvolvimento de um sistema universal de silanos que seja capaz de fornecer proteção para mais de um metal.

Com relação à dependência entre a concentração do banho de silano e a espessura do filme formado, muitos estudos mostraram que a espessura do filme sobre o substrato metálico aumenta com a concentração da solução silanizante, ou seja, quanto maior a concentração do banho, maior a espessura do filme de silano resultante. A relação existente entre a espessura do filme e a concentração de silano é praticamente linear, como exemplificado na Figura 10.

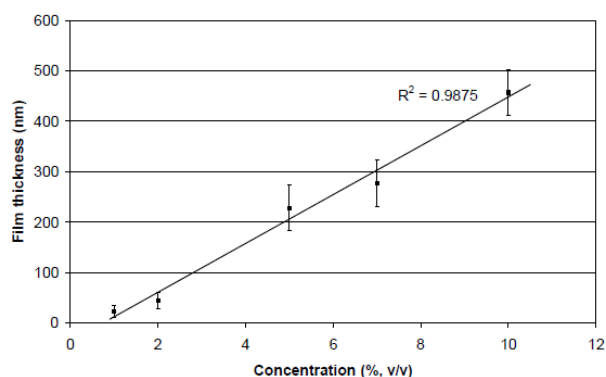


Figura 10. Espessura do filme obtido a partir da mistura dos silanos BTSPA:VTAS na proporção volumétrica 3:2 depositado sobre aço inoxidável em função da concentração das soluções silanizantes [19].

Também deve ser mencionado que, em comparação com as camadas de cromato convencionais, que possuem cerca de 3 μm de espessura, os filmes de silano tipicamente usados, tais como os filmes correspondentes a 5% e 2% da solução silanizante, são muito mais finos. Os filmes a 5% são utilizados com a proposta de proteção anticorrosiva dos metais nus, enquanto que os a 2% são para o pré-tratamento superficial antes da pintura. Por exemplo, um filme obtido a partir da mistura dos silanos BTSPA e VTAS correspondente a 5% possui espessura menor do que 250 nm, enquanto que aquele da solução 2% de silano apresenta espessura de apenas cerca de 50 nm. É seguro dizer, portanto, que, em termos de espessura, os filmes de silano superam as camadas tradicionais de cromato em uma base por unidade de peso [19].

5.5.5. Tempo de deposição

Após a hidrólise, os silanos são depositados diretamente em superfícies inorgânicas por meio de diferentes técnicas, que incluem a deposição a partir da solução silanizante e o método de eletrodeposição. Recentemente, Gandhi e van Ooij [48] demonstraram as vantagens da eletrodeposição, que resulta em um filme uniforme e uma camada interfacial forte entre o silano e o substrato metálico. A deposição a partir da solução, que consiste na imersão do metal na solução hidrolisada de silano, é o modo mais amplamente empregado por ser o mais rápido, simples e barato.

Verificou-se que a espessura do filme de silano gerado não é afetada pelo tempo de imersão do metal na solução silanizante (tempo de deposição), permanecendo praticamente inalterada mesmo que a deposição varie entre 30 s e 30 min. Isso é compreensível, uma vez que a adsorção de silano na superfície metálica é instantânea via a formação de ligações de hidrogênio entre os grupos silanóis da solução silanizante e as hidroxilas da superfície rica em hidróxidos do substrato. Após secagem ou cura, ocorre a formação das ligações covalentes metalo-siloxano e siloxano na superfície. Em outras palavras, um filme reticulado de silano forma-se apenas durante o processo de secagem ou cura, e não durante a etapa de imersão. Por esse motivo, ao invés da imersão, a secagem ou cura é vista como a etapa chave durante o tratamento superficial com silanos. Isso é totalmente diferente dos processos convencionais de cromatização, quando uma camada de cromato é formada na superfície metálica durante a etapa de imersão, e então a espessura do filme é determinada pelo tempo de contato [19].

5.5.6. Processo de cura

O processo térmico de cura, durante o qual ocorrem as reações de condensação que originam as ligações covalentes siloxano e metalo-siloxano, influencia grandemente o desempenho dos filmes de silano obtidos. A cura aumenta as propriedades barreira dos filmes, conduzindo à melhor proteção anticorrosiva do substrato metálico. Na verdade, o filme de silano reticulado eleva a barreira física entre o metal e o ambiente agressivo. A cura é então necessária a fim de engrandecer a performance corrosiva do filme de silano quando sua última proposta é agir como uma camada de proteção de uma superfície metálica [49].

As propriedades dos filmes de silano, tais como grau de reticulação, uniformidade e densidade, que afetam diretamente sua força adesiva e a resistência à corrosão do substrato metálico, são influenciadas pelas condições de cura, tais como tempo e temperatura. Se a cura do silano adsorvido na superfície do metal ocorrer a temperatura muito baixa ou o tempo de cura não for suficiente, as ligações covalentes siloxano e metalo-siloxano não serão adequadamente originadas, conduzindo a um filme com propriedades adesivas pobres e performance anticorrosiva baixa [50].

Franquet et. al [51] investigaram o efeito do tempo de cura na espessura e índice de refração do filme do silano bis-[3-(trimetoxisilil)propil]etano (BTSE) formado sobre a superfície da liga de alumínio 1050 através da técnica de elipsometria espectroscópica (SE). Como pode ser visto na Figura 11, a espessura da camada de silano decresce levemente com o tempo de cura e permanece constante após 30 min. Além disso, o índice de refração do filme aumenta durante os primeiros 30 min de cura e então se torna constante para maiores tempos. Assim, é possível concluir que, sob a temperatura de 200 °C, 30 min é o tempo ótimo de cura para o filme em questão. Atingido esse tempo, o filme apresenta menor espessura e maior índice de refração, indicando sua maior densificação e, conseqüentemente, melhores propriedades barreira.

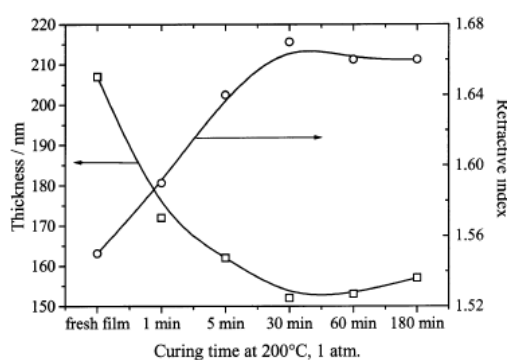


Figura 11. Evolução da espessura e índice de refração de filmes do silano BTSE sobre a superfície da liga de alumínio 1050 em função do tempo de cura a 200 °C [51].

De Graeve et al. [52] estudaram o efeito da temperatura de cura na espessura e uniformidade do filme do silano BTSE formado sobre a superfície da liga de alumínio 1050 através da técnica de elipsometria espectroscópica (SE). Como observado na Figura 12, até a temperatura de cura de 100 °C a espessura do filme de silano permanece aproximadamente constante e, a partir de então, começa a decrescer, o que indica maior densificação da camada. A espessura do filme reduz de 230 nm em condições sem cura para 205 nm quando a temperatura de cura atinge 300 °C, enquanto a uniformidade do filme não é significativamente afetada.

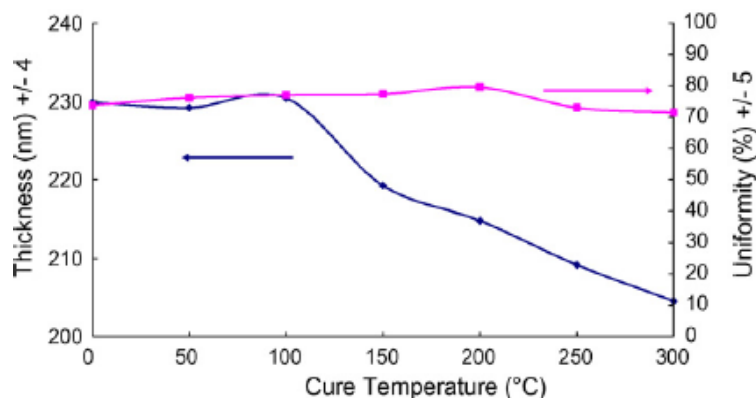


Figura 12. Evolução da espessura e uniformidade de filmes do silano BTSE sobre a superfície da liga de alumínio 1050 em função da temperatura de cura a 200 °C [52].

Wang et. al [53] investigaram o efeito da temperatura de cura na força de adesão do filme do silano γ -glicidopropiltrimetoxissilano (γ -GPTMS) formado sobre a superfície de aço carbono utilizando o ensaio de tração conforme a descrição da ISO 4624:1978. A Figura 13 mostra que a força de adesão cresce até o valor máximo de 3,65 MPa a 150 °C e então diminui grandemente quando a temperatura sobe até 250 °C.

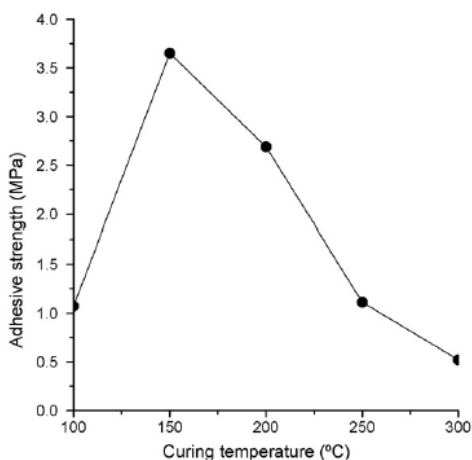


Figura 13. Efeito da temperatura de cura na aderência de filmes do silano γ -GPTMS sobre a superfície do aço carbono [53].

A perda de adesão do filme resulta da diminuição dos grupos silanóis, o que é relacionado com o processo térmico de cura. Como reportado na literatura [54], o número de grupos SiOH na superfície do aço carbono é 5,3 na área de 1 nm x 1 nm à temperatura ambiente, duas vezes maior do que o números de grupos SiOH a 400 °C. O número torna-se apenas 1 quando a temperatura se eleva para 850 °C. No estágio inicial da cura térmica, os grupos silanóis existentes como radicais livres podem facilmente

formar ligações SiOSi e MOSi, tornando-se favoráveis para a adesão e reticulação do filme ao substrato metálico. Com o aumento da temperatura, a quantidade de grupos SiOH decresce gradualmente uma vez que o aquecimento causa conversão dos numerosos grupos silanóis livres a grupos siloxanos e metalo-siloxanos. Como resultado, elevadas temperaturas aumentam excessivamente a extensão de reticulação do filme, o que decresce sua força de aderência [53].

É importante destacar que, para cada solução silanizante a ser usada e substrato metálico a ser protegido, devem-se encontrar as condições de tempo e temperatura ideais ao processo de cura, de forma a se obter um filme de silano com espessura, densidade e reticulação adequadas que lhe garantam boas propriedades barreira.

5.6. Modificação dos filmes de silano

Conforme discutido nas seções anteriores, os silanos, de forma geral, demonstram prover resistência à corrosão e adesão ao sistema de pintura posterior. As excelentes propriedades anticorrosivas e mecânicas dos filmes de silano podem ser adaptadas e melhoradas ainda mais pelo fortalecimento dos revestimentos através de algumas modificações. O objetivo dessas modificações é aperfeiçoar os seguintes inconvenientes que os filmes de silano depositados sobre superfícies metálicas apresentam em comparação aos convencionais processos de cromatização:

(1) Os filmes de silano são muito finos (em torno de 200 a 300 nm). Isso limita sua capacidade de fornecer proteção à corrosão em longo prazo.

(2) Os cromatos possuem capacidade de auto-cicatrização os defeitos que se formam em seus filmes. A capacidade de auto-cicatrização significa que os cromatos são capazes de selar pequenos defeitos no revestimento pela dissolução dos íons cromato hexavalentes, que então protegem os defeitos pela formação de óxido de cromo trivalente nos sítios danificados.

O foco da atual pesquisa na área de silanos consiste em resolver os problemas acima mencionados, de forma a substituir completamente as camadas de cromatização pelos filmes modificados de silano. Essas modificações estão centradas na adição de micropartículas e inibidores de corrosão aos filmes de silano [6].

5.6.1. Adição de micropartículas

A incorporação de micro ou nanopartículas tais como sílica ou alumina aos filmes de silano aumenta sua espessura, melhorando, assim, a proteção anticorrosiva e as propriedades mecânicas, tais como resistência ao impacto, desgaste e arranhões dos substratos metálicos pré-tratados com as soluções silanizantes modificadas [6].

Montemor et. al [55] demonstraram que a adição de micropartículas de sílica a filmes do silano bis-[3-(trietoxisilil)propil]etano (BTSE) depositados sobre aço galvanizado a quente melhora sua resistência à corrosão e sua durabilidade devido à diminuição da porosidade do revestimento, formação de um filme mais espesso e reforço das propriedades barreira fornecidas pelas camadas interiores do silano. Comparativamente aos filmes sem adição de sílica, a presença de SiO₂ resulta em melhores performance dos substratos pré-tratados. Montemor et. al [55] usaram partículas de SiO₂ com um diâmetro médio de aproximadamente 2 µm e concentração de 50 ppm nas soluções silanizantes.

Palanivel et. al [35] estudaram a incorporação de diferentes quantidades (5, 15, 20 e 50 ppm) de micropartículas de sílica com um diâmetro médio de aproximadamente 1 µm a filmes do silano BTESPT depositados a liga de alumínio 2024-T3. Foi demonstrado que uma pequena quantidade de sílica (< 15 ppm) melhora a performance corrosiva e as propriedades mecânicas do filme. A resistência à corrosão, no entanto, diminui quando aumenta a quantidade de sílica no filme (> 15 ppm). Além disso, um quantidade grande (> 50 ppm) de partículas de SiO₂ tende a formar um filme poroso, que promove a intrusão de eletrólito no sistema, causando uma delaminação prematura do filme e degradando sua performance corrosiva. A quantidade ótima de sílica no revestimento de BTESPT, portanto, está entre 5 ppm e 15 ppm.

Suegama et at [56] concluíram que a modificação de filmes do silano bis-[3-(trimetoxisilil)propil]amino (BTSPA) com micropartículas de SiO₂ depositados sobre aço carbono fornece maior dureza superficial e melhor efeito barreira devido ao aumento da espessura do filme. A concentração de partículas de sílica influencia fortemente a resistência à corrosão dos filmes de BTSPA em aço carbono, sendo que o melhor resultado foi obtido com uma quantidade de SiO₂ igual a 300 ppm. Acima dessa

concentração, os filmes apresentam pior performance anticorrosiva como consequência de sua porosidade mais elevada.

5.6.2. Adição de inibidores de corrosão

A incorporação de inibidores de corrosão orgânicos ou inorgânicos aos filmes de silano aumenta a resistência à corrosão dos substratos metálicos pré-tratados com as soluções silanizantes modificadas devido à capacidade de auto-cicatrização dos inibidores. A eficácia dos inibidores adicionados aos filmes de silano depende de um grande número de fatores, tais como: solubilidade e lixiviabilidade dos inibidores, permeabilidade dos revestimentos de silano e compatibilidade dos inibidores com os silanos. Para cada situação, os inibidores são escolhidos considerando-se essa série de fatores. Exemplos de inibidores de corrosão orgânicos bastante utilizados são o benzotriazol e o tolitriazol, enquanto que os inibidores de corrosão inorgânicos mais amplamente empregados são os sais de metais de terras raras, como os compostos à base de cério, lantânio ou zircônio. Todas as substâncias utilizadas nos filmes de silano como inibidoras de corrosão são atóxicas e ambientalmente aceitáveis [6].

A idéia por trás da utilização de inibidores de corrosão é que os filmes de silano, embora hidrofóbicos, não são completamente impermeáveis à água, que eventualmente atinge a interface metal/silano. De fato, os revestimentos à base de silanos podem apresentar pequenos poros ou microrrachaduras que facilitam a difusão do eletrólito e acúmulo de espécies agressivas na interface revestimento/substrato, conduzindo ao ataque corrosivo [56]. A Figura 14 ilustra a permeabilidade de um filme de bis-silano ao ser exposto à solução aquosa de NaCl em ambiente ao ar.

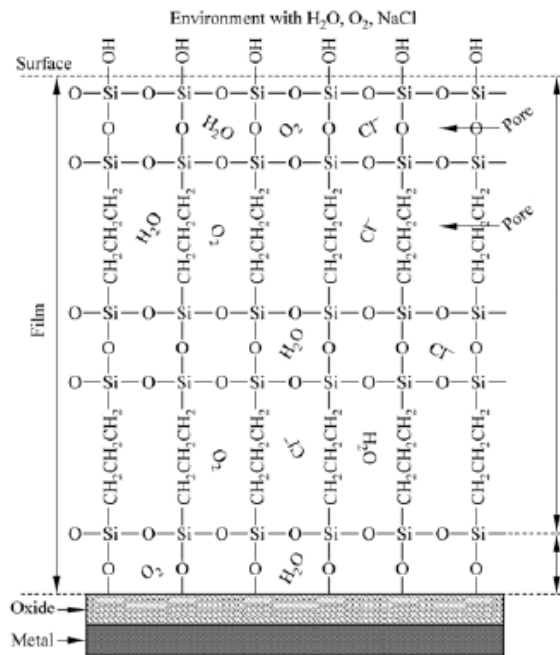
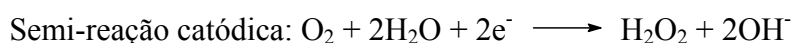
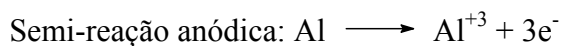


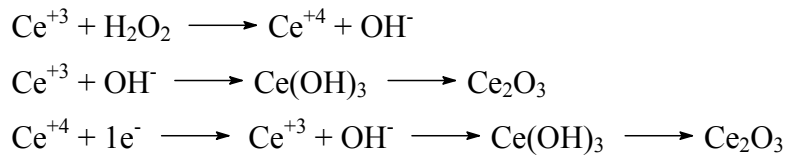
Figura 14. Esquema da estrutura de um filme de bis-silano depositado sobre a superfície metálica quando exposto à solução aquosa de NaCl em ambiente ao ar [57].

Parkhill et. al [58] estudaram o efeito da adição do inibidor de corrosão orgânico benzotriazol (BTA) a filmes de silano depositados sobre cobre. Foi demonstrado que a eficiência de inibição do benzotriazol é devido à formação dos complexos protetores Cu(I)-BTA e Cu(II)-BTA sobre a superfície do cobre. Em solução de NaCl, o cobre dissolve como cátions Cu^+ e Cu^{+2} , que reagem com o ânion Cl^- da solução para formar CuCl e CuCl_2 , os quais, por sua vez, formam complexos com o benzotriazol. A formação dos complexos protetores Cu(I)-BTA e Cu(II)-BTA aumentam a performance anticorrosiva dos filmes de silano depositados sobre a superfície do cobre.

Palanivel et. al [57] investigaram o efeito da incorporação de nitrato de cério (III), $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3$, a filmes de silano depositados sobre a liga de alumínio 2024-T3. Conforme aumenta o tempo de imersão da liga em solução aquosa de NaCl, os íons Cl^- atacam a superfície do metal e as reações de corrosão que ocorrem são:



O mecanismo de auto-cicatrização dos inibidores é explicado pelas reações a seguir:



No filme de silano, o cério está presente como íons Ce^{+3} , porém quando a semi-reação catódica começa a ocorrer, os íons Ce^{+3} são oxidados a Ce^{+4} na presença de peróxido de hidrogênio. Os íons OH^- gerados pela semi-reação catódica reagem com os íons Ce^{+3} e Ce^{+4} presentes no filme de silano, dando origem a uma camada insolúvel de hidróxido/óxido que precipita sobre a superfície da liga, inibindo, portanto, sua corrosão. Pode-se dizer que os filmes de silano atuam como um reservatório de inibidores, liberando-os na solução, onde eles migram às áreas danificadas e protegem o metal da corrosão [57].

Montemor et al. [59] verificaram o efeito da incorporação de nitrato de cério (III), $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3$ a filmes de silano depositados sobre a liga de magnésio AZ31. Foi mostrado que quando um silano é dopado com íons cério, isto é, quando um banho de silano é realizado com a adição de certa quantidade de compostos à base de cério, estes íons podem ser incorporados ao filme de silano, substituindo alguns átomos dos átomos de Si e conduzindo à formação de uma rede modificada SiOCe. Assim, um filme modificado, como o mostrado na Figura 15, é provável de ser obtido.

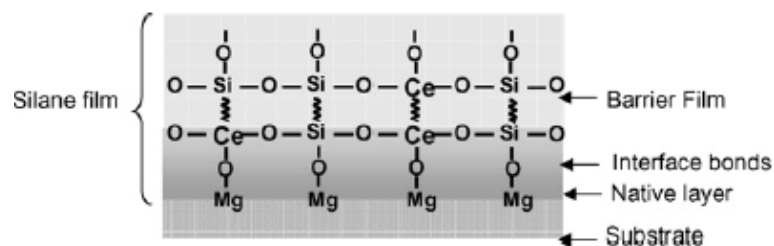


Figura 15. Estrutura de um filme de silano dopado com íons cério depositado sobre a liga de magnésio AZ31 [59].

A formação de um defeito no filme de silano devido à ação de ambientes agressivos (como uma solução de NaCl) deixa o substrato metálico exposto e origina atividade anódica e catódica localizadas. A atividade catódica provoca um aumento do pH local em virtude da formação de íons hidroxila e rompe a rede do filme de silano, liberando íons cério. Estes tornam-se livres para reagir com os íons hidroxila e conduzir à formação de hidróxidos/óxidos muito insolúveis de Ce (III) e (IV), que precipitam

sobre as áreas catódicas que circundam o defeito do filme, dificultando a atividade corrosiva [59].

Montemor et al. [59] também estudaram o efeito da incorporação de outro sal de metal de terra rara, o nitrato de lantânio (III), $\text{La}(\text{NO}_3)_3$, a filmes de silano depositados sobre a liga de magnésio AZ31 e concluíram que o efeito benéfico dos íons lantânio não é tão acentuado quanto o dos íons cério. Os filmes de silano dopados com lantânio não inibem os processos corrosivos na mesma extensão do que aqueles com cério e, além disso, os efeitos nas propriedades barreira dos filmes com La são mais pobres do que os com Ce. Essas discrepâncias podem ser atribuídas à diferente química dos íons La e Ce. Embora ambos precipitem quando o pH aumenta como ocorre nos sítios catódicos, os íons lantânio possuem apenas um estado de oxidação (La^{+3}) e formam principalmente hidróxido de lantânio (III), enquanto que os íons cério possuem dois estados de oxidação (Ce^{+3} e Ce^{+4}) e formam hidróxidos e óxidos de cério (III) e (IV), que são mais insolúveis que o hidróxido de La (III) e, portanto, mais efetivos em impedir a atividade corrosiva.

5.7. Testes eletroquímicos

Diversos testes eletroquímicos são utilizados com o objetivo de caracterizar a habilidade anticorrosiva dos filmes de silanos depositados sobre superfícies metálicas, tais como: potenciometria, polarização linear e espectroscopia de impedância eletroquímica (EIE), sendo os dois últimos mais utilizados. Neste trabalho, a técnica usada na investigação do comportamento corrosivo dos filmes dos silanos tetraetoxissilano (TEOS) e viniltrióxissilano (VTES) depositados sobre a superfície do aço carbono ABTN 1020 é a espectroscopia de impedância eletroquímica, cujos fundamentos básicos serão mostrados a seguir.

A técnica de espectroscopia de impedância eletroquímica, ao invés de aplicar um potencial de eletrodo de corrente contínua, como no caso dos ensaios de polarização linear, consiste na aplicação de um potencial de corrente alternada com diferentes valores de frequência a um sistema eletroquímico.

Sabe-se que, num circuito de corrente alternada, o potencial elétrico $E(t)$ varia com o tempo t de acordo com a expressão:

$$E(t) = A \cos \omega t$$

onde A é a amplitude da onda de potencial, $\omega = 2\pi f$ a frequência angular e f a frequência com que a corrente alternada oscila.

A resposta da corrente elétrica $I(t)$ a esta oscilação de potencial se dá conforme a expressão:

$$I(t) = B \sin (\omega t + \theta)$$

onde B é a amplitude da onda de corrente e θ o ângulo de diferença de fase entre as ondas de potencial e de corrente.

A relação entre o potencial e a corrente pode ser expressa por uma expressão semelhante à da Lei de Ohm, ou seja:

$$E(t) = Z I(t)$$

onde Z é a impedância.

Usando a identidade matemática:

$$\exp (j\theta) = \cos \theta + j \sin \theta$$

onde j é o número complexo, isto é, $j^2 = -1$, é possível exprimir a impedância por meio da relação:

$$Z = |Z| \exp (j\theta)$$

ou

$$Z = Z_r + jZ_i$$

nos quais $|Z|$, Z_r e Z_i representam, respectivamente, o módulo, a parte real e a parte imaginária do número complexo Z . Sendo Z um número complexo, verifica-se que:

$$Z_r = |Z| \cos \theta$$

$$Z_i = |Z| \sin \theta$$

$$\theta = \arctg (Z_i/Z_r)$$

A espectroscopia de impedância eletroquímica apresenta diversas vantagens com relação às técnicas de corrente contínua, destacando-se as seguintes:

(1) Utilização de sinais muito pequenos que não perturbam as propriedades do eletrodo;

(2) Possibilidade de estudar reações de corrosão e medir taxas de corrosão em meios de baixa condutividade;

(3) A resistência de polarização e a capacitância da dupla camada podem ser determinadas numa mesma medida.

Algumas das aplicações de maior sucesso dessa técnica são: a investigação de mecanismos de corrosão, a detecção e monitoramento da corrosão localizada, a obtenção de informações sobre a resistência da solução na qual um metal se encontra imerso e sobre os processos de transferência de cargas na interface metal/solução, a avaliação do comportamento frente à corrosão de revestimentos protetores em meio corrosivo aquoso e o estudo dos processos na superfície do eletrodo e das propriedades da superfície do metal.

As representações gráficas mais utilizadas para a função impedância são o diagrama de Nyquist e o diagrama de Bode, representados na Figura 16. No diagrama de Nyquist, a componente real da impedância (Z_r) é plotada no eixo das abscissas e a componente imaginária da impedância ($-Z_i$) é plotada no eixo das ordenadas. O diagrama de Bode mostra a variação do logaritmo do módulo da impedância ($\log |Z|$) com o logaritmo da frequência ($\log \omega$ ou $\log f$) e a variação do ângulo de fase ($-\theta$) com o logaritmo da frequência ($\log \omega$ ou $\log f$) [60].

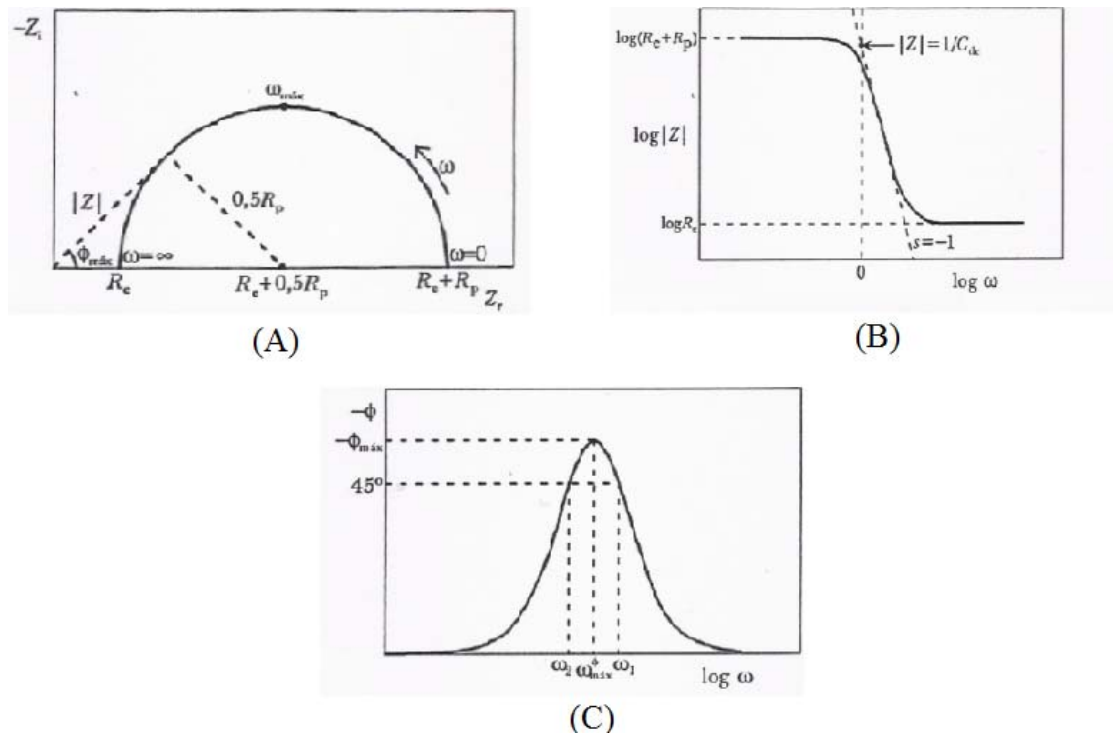


Figura 16. Representações gráficas da impedância de espectroscopia eletroquímica: (a) Diagrama de Nyquist, (b) Diagrama de Bode com representação de $\log |Z|$ versus $\log \omega$ e (c) Diagrama de Bode com representação de $-\theta$ versus $\log \omega$ [60].

Através da interpretação dos diagramas de EIE, é possível obter parâmetros importantes quando se estudam revestimentos protetores, tais como a resistência e a capacitância dos mesmos, além da verificação dos processos corrosivos que ocorrem na interface revestimento/substrato [19, 39, 41, 46, 57, 59].

5.8. Testes de desempenho industrial

Os testes de desempenho industrial mais utilizados para caracterizar a habilidade anticorrosiva dos filmes de silanos depositados sobre superfícies metálicas seguem normas ASTM e são descritos em mais detalhes nas subseções a seguir.

5.8.1. Teste da câmara de névoa salina

Segue a norma ASTM B117 e é empregado para avaliar a proteção corrosiva de metais tratados com silanos na ausência de sistemas de pintura posteriores. De acordo

com a especificação, uma solução 5% de NaCl com pH em torno de 7 é atomizada em uma câmara de névoa salina a 35 °C. As amostras ensaiadas devem ser colocadas em um ângulo de 45° na câmara, ficando expostos à névoa salina por um determinado período [6].

5.8.2. Teste de corrosão para metais pintados ou revestidos

Segue a norma ASTM 1654-92 e fornece um método para avaliar a performance corrosiva e a adesão da tinta a metais pintados pré-tratados com silanos. As condições de teste são similares àquelas do teste da câmara salina (ASTM B117), excetuando que a superfície metálica pintada deve ser marcada antes do teste. A área de delaminação, cujo valor é usado para averiguar o desempenho corrosivo e a adesão da tinta em sistemas metálicos pintados, é medida ao longo da linha de marcação após a o tempo de exposição [6].

5.8.3. Teste da câmara de névoa salina acelerado

Segue a norma ASTM B368, derivada da ASTM B117. Primeiramente, uma solução 0,25 g.L⁻¹ de cloreto cúprico dihidratado (CuCl₂.2H₂O) é adicionada à solução 5% de NaCl. O pH da mistura é ajustado até a faixa 3,0-3,3 através da adição de ácido acético glacial e a temperatura na câmara de névoa salina é aumentada para 49 °C. Esse teste permite avaliar a proteção corrosiva de metais tratados com silanos na ausência de sistemas de pintura posteriores mais rapidamente do que o teste da câmara de névoa salina convencional (ASTM B117) [6].

6. PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL

6.1. Materiais

Neste trabalho foram utilizadas chapas de aço carbono ABNT 1020 comercial, cuja composição química, expressa na Tabela 4, foi obtida através da análise por espectrometria de emissão óptica. Essa análise foi realizada pelo Laboratório de Metalurgia Física (LAMEF) do Instituto de Física UFRGS de acordo com a norma ASTM 415.

Tabela 4. Composição química do aço carbono ABNT 1020 comercial

| Elemento | Fe | Mn | Cr | C | S | Cu | P |
|----------|-------|------|------|------|------|------|------|
| % massa | 99,14 | 0,46 | 0,18 | 0,10 | 0,10 | 0,01 | 0,01 |

Os silanos utilizados para compor os revestimentos foram: tetraetoxissilano (TEOS) da Merck e viniltrióxissilano (VTES) da Sigma-Aldrich. Para o preparo das soluções silanizantes aquosas, empregou-se água deionizada, enquanto que a solução alcoólica de VTES empregou etanol da Nuclear. O eletrólito teste usado foi uma solução de NaCl da VETEC.

6.2. Pré-tratamento da superfície

As chapas de aço carbono ABNT 1020 foram polidas com lixa de granulometria #280, #600 e #1200 até a obtenção de uma superfície espelhada. A seguir, foram lavadas com água destilada e desengorduradas com uma mistura de clorofórmio/acetona.

6.3. Tratamento com silanos

As soluções silanizantes aquosas de tetraetoxissilano (TEOS) e viniltrióxissilano (VTES) foram preparadas pela mistura de 95% de água e 5% do silano em questão (% em volume). A solução alcoólica de VTES, utilizada para fins de

comparação, foi preparada pela mistura de 90% de etanol, 5% de água e 5% do silano (% em volume). Todas as soluções foram agitadas por 1 h durante a preparação e deixadas 1 dia em descanso antes da utilização a fim de garantir a ocorrência da reação de hidrólise e formação dos grupos silanóis.

A deposição dos silanos foi realizada através da imersão das amostras de aço carbono ABNT 1020 durante 10 min nos banhos silanizantes mantidos à temperatura ambiente. A seguir, foi realizada a etapa de cura em estufa mantida na temperatura de 100 ± 10 °C por 30 min.

O pH das soluções silanizantes não foi ajustado para a deposição do filme, sendo utilizado o pH original da mistura dos componentes dos banhos. Com o auxílio de papel indicador universal, determinou-se o pH das soluções de TEOS em água, VTES em água e VTES em etanol, que foram, respectivamente, 5; 4,5; 6.

6.4. Técnica eletroquímica

A técnica eletroquímica utilizada neste trabalho foi a espectroscopia de impedância eletroquímica (EIE). Os ensaios foram conduzidos em um potenciostato PGSTAT-30 da AUTOLAB, usando uma célula convencional de 3 eletrodos: eletrodo de calomelano saturado (ECS) como eletrodo de referência ($E = -0,2451$ V), fio de platina como eletrodo auxiliar e chapas do aço carbono ABNT 1020 comercial (com $0,25$ cm² de área exposta) como eletrodo de trabalho. A EIE foi realizada no potencial de circuito aberto na faixa de frequência de 100 kHz a 10 mHz com amplitude de voltagem senoidal de 10 mV. Todas as medidas foram feitas em solução $0,05$ mol.L⁻¹ de NaCl.

7. RESULTADOS & DISCUSSÃO

A Figura 17 apresenta os diagramas de Nyquist para as amostras de aço carbono nu e com revestimento de TEOS em solução aquosa após 1 h de imersão em solução de NaCl. Verifica-se que o aço carbono não tratado apresenta resistência de polarização em torno de $1,25 \text{ k}\Omega\cdot\text{cm}^2$, enquanto que o revestimento de TEOS ocasiona um aumento do diâmetro do arco capacitivo, com resistência de polarização em torno de $8 \text{ k}\Omega\cdot\text{cm}^2$, o que indica uma melhoria da performance anticorrosiva comparativamente à amostra nua.

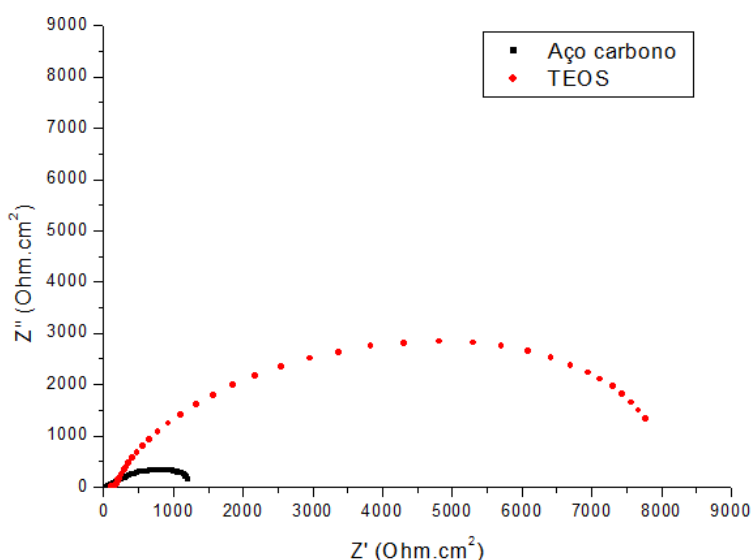


Figura 17. Diagramas de Nyquist do aço carbono nu e com revestimento de TEOS em solução aquosa após 1 h de imersão em $\text{NaCl } 0,05 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$.

O revestimento de VTES em solução aquosa após 1 h de imersão, ilustrado na Figura 18, apresenta um aumento significativo da resistência de polarização (aproximadamente $80 \text{ k}\Omega\cdot\text{cm}^2$). Tanto o diagrama do TEOS como o do VTES possuem formatos compatíveis com a presença de revestimentos porosos e/ou com muitos defeitos superficiais, através dos quais o eletrólito pode entrar em contato com o metal base. Entretanto, é importante salientar que ambos os filmes (TEOS e VTES) apresentaram melhores propriedades barreira que o aço carbono nu.

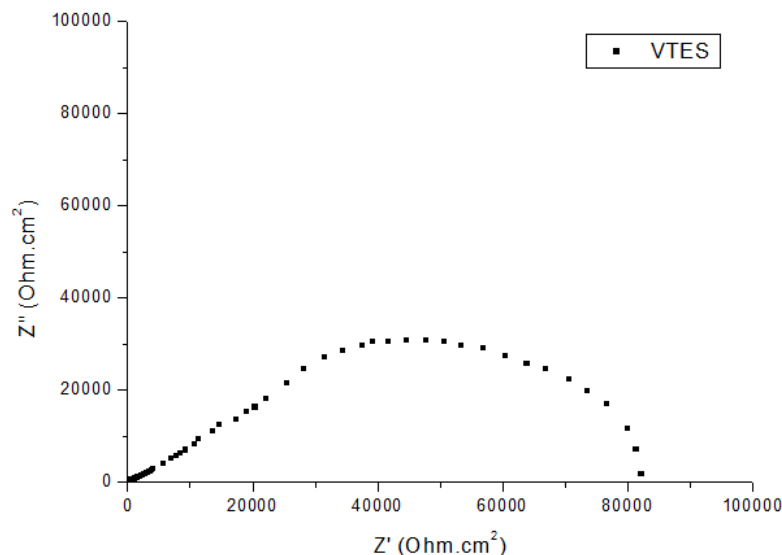


Figura 18. Diagrama de Nyquist do aço carbono com revestimento de VTES em solução aquosa após 1 h de imersão em NaCl 0,05 mol.L⁻¹.

O aumento do tempo de imersão para 24 h, exibido nos diagramas de Nyquist da Figura 19, acarreta uma diminuição das resistências à corrosão de todas as amostras, o que concorda com dados da literatura [19, 46, 59], permanecendo as revestidas com melhor performance. O decréscimo da resistência do filme de VTES com o tempo de imersão foi em torno 90% (de 80 kΩ.cm² após 1 h para 10 kΩ.cm² após 24 h), superior à queda de aproximadamente 40% (de 8 kΩ.cm² após 1 h para 5 kΩ.cm² após 24 h) do revestimento de TEOS. Essa diferença pode estar relacionada às condições empregadas nos experimentos em questão. Sabe-se que a eficiência dos revestimentos à base de silanos depende de diversos fatores que não foram investigados separadamente para cada um dos silanos empregados, como o tempo de hidrólise, a composição das soluções silanizantes e o tempo e a temperatura de cura. A otimização desses fatores possivelmente permitiria aumentar o efeito barreira especialmente do VTES, estabilizando o filme devido à sua maior reticulação e evitando uma queda tão acentuada de resistência de polarização.

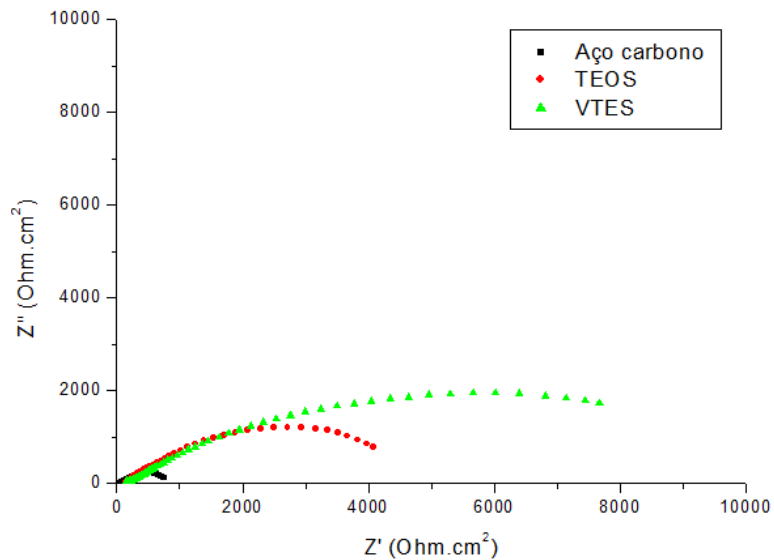


Figura 19. Diagramas de Nyquist do aço carbono nu e com revestimento de TEOS e VTES em solução aquosa após 24 h de imersão em NaCl 0,05 mol.L⁻¹.

Após 48 h de imersão, as amostras revestidas apresentam arcos capacitivos com menor achatamento, como pode ser visto nos diagramas de Nyquist da Figura 20. Esse fato está relacionado à possível presença de produtos de corrosão nos poros e/ou defeitos dos filmes. As resistências de polarização das amostras revestidas após 48 h de imersão continuam superiores as do aço carbono nu, confirmando o efeito barreira dos filmes.

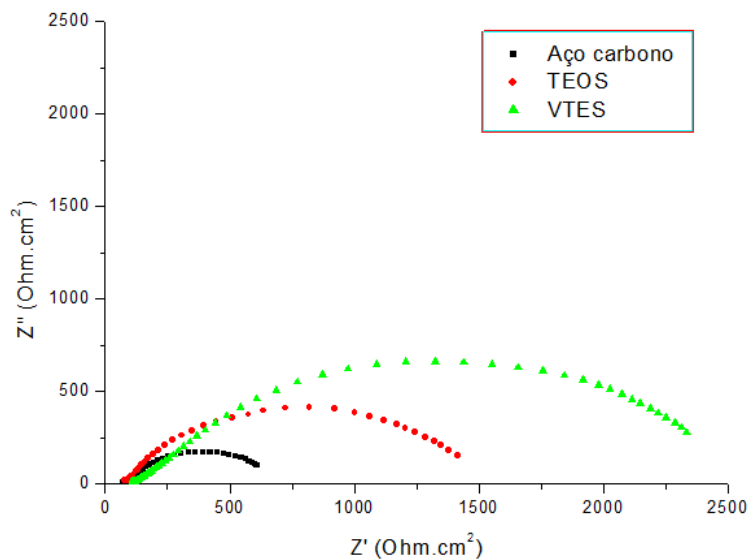


Figura 20. Diagramas de Nyquist do aço carbono nu e com revestimento de TEOS e VTES em solução aquosa após 48 h de imersão em NaCl 0,05 mol.L⁻¹.

A deterioração dos revestimentos com o tempo de imersão, verificada através da diminuição das resistências de polarização dos mesmos, pode ser observada na Figura 21, que traz os diagramas de Nyquist após 7 dias de imersão. Por outro lado, a comparação com o aço carbono nu, que apresenta resistência bastante inferior, corrobora o efeito protetor conferido pelos filmes dos silanos TEOS e VTES em solução aquosa.

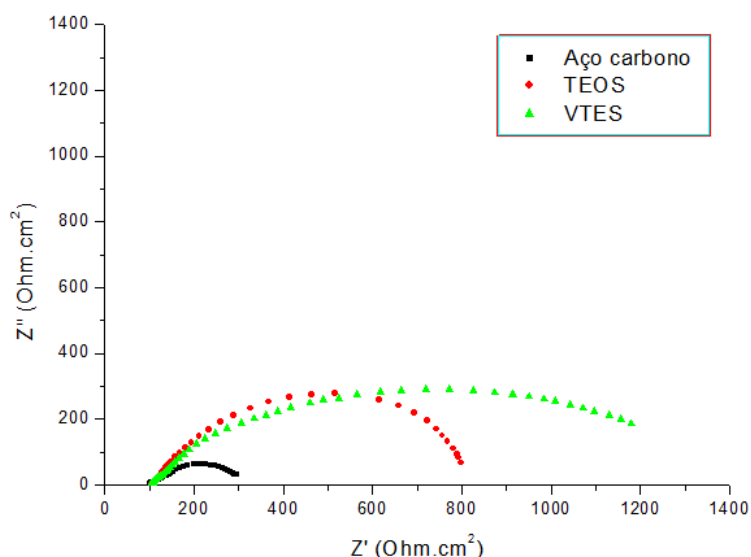


Figura 21. Diagramas de Nyquist do aço carbono nu e com revestimento de TEOS e VTES em solução aquosa após 7 dias de imersão em $\text{NaCl } 0,05 \text{ mol.L}^{-1}$.

Para todos os tempos de imersão, verifica-se que o revestimento com o silano funcionalizado VTES apresenta melhor desempenho anticorrosivo do que o com o silano não funcionalizado TEOS, o que pode estar relacionado com a fração de superfície metálica recoberta com o revestimento. Esse fato deixa clara a importância da funcionalização dos silanos utilizados como revestimentos protetores. Enquanto o TEOS apresenta apenas quatro grupos etóxi, o VTES possui um grupamento orgânico vinila em substituição a um etóxi. O aumento da hidrofobicidade do filme do silano VTES comparativamente ao do TEOS explica sua mais alta resistência à corrosão, o que está de acordo com dados da literatura [47].

Com o objetivo de estudar a composição das soluções silanizantes e comparar o desempenho anticorrosivo dos revestimentos em solução aquosa e alcoólica, realizou-se a deposição de VTES sobre o aço carbono utilizando o sistema 90% de etanol, 5% de água e 5% do silano (% em volume). Os resultados obtidos com esse sistema após 1 h

de imersão, expressos através dos diagramas de Nyquist da Figura 22, mostram que o filme de VTES em solução alcoólica, semelhantemente ao em solução aquosa mostrado na Figura 18, também possui poros e/ou muitos defeitos superficiais.

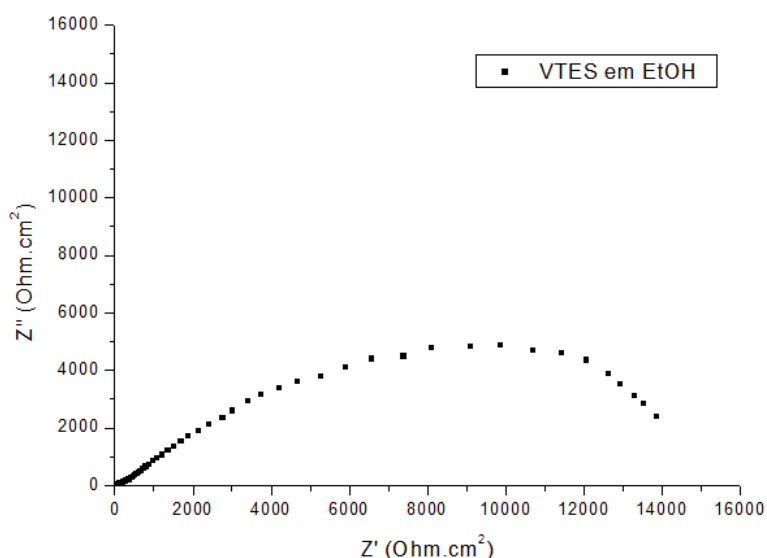


Figura 22. Diagrama de Nyquist do aço carbono com revestimento de VTES em solução alcoólica após 1 h de imersão em NaCl 0,05 mol.L⁻¹.

O fato de a resistência à corrosão no sistema alcoólico ser mais baixa do que no aquoso na 1ª hora de imersão não é um indicativo definitivo da performance inferior em etanol, pois resultados conclusivos só podem ser obtidos acompanhando o comportamento corrosivo para tempos de imersão mais longos. O decréscimo da resistência de polarização com o tempo de imersão do filme em etanol pode seguir uma tendência diferente da verificada em sistema aquoso, onde se observou uma queda de resistência em torno de 90% após 24 h de imersão. Autores reportam que, dependendo da funcionalização do silano, os revestimentos produzidos em sistemas alcoólicos mantêm-se mais estáveis [14, 37]. Além disso, a escolha de revestimentos protetores para as superfícies metálicas não está baseada apenas em suas propriedades anticorrosivas, mas também em sua compatibilidade e adesão ao sistema de pintura posterior, de forma que se torna vital aprofundar o estudo antes de se selecionar a composição mais adequada da solução silanizante.

8. CONCLUSÕES

- Revestimentos à base de silanos promovem proteção anticorrosiva a substratos metálicos, e, além disso, incluem benefícios atrativos como adequação ambiental, aplicação econômica e boa adesão a uma ampla gama de sistemas de pintura posteriores.
- Os experimentos realizados com aço carbono ABNT 1020 neste trabalho permitem verificar de forma simples a possibilidade de produzir revestimentos à base de silanos a partir de soluções aquosas ao invés das tradicionais soluções alcoólicas. Para otimizar as propriedades barreira dos filmes obtidos, é necessário investigar de forma mais aprofundada todos os fatores envolvidos no processo: adequação do pré-tratamento superficial, cinética e equilíbrio de hidrólise e condensação dos silanos em solução, tempo de hidrólise e composição das soluções silanizantes, tempo de deposição, processo de cura e modificação dos filmes de silanos com micropartículas e inibidores de corrosão.
- A comparação entre os revestimentos à base de silanos a partir de soluções aquosas mostra que o revestimento com o silano funcionalizado viniltrióxissilano (VTES) apresenta melhor desempenho anticorrosivo que o com o silano não funcionalizado tetraetóxissilano (TEOS) em virtude da maior hidrofobicidade do filme de VTES.
- Considerando que a necessidade de uma alta concentração de álcool nas soluções de silano usualmente utilizadas constitui um obstáculo muito importante na introdução dessas soluções silanizantes alcoólicas em sistemas industriais existentes, a viabilidade do uso de silanos em solução aquosa deve ser encorajada e estudada em maiores detalhes a fim de tornar essa tecnologia mais aceitável para a indústria e substituir os tradicionais processos de cromatização, prejudiciais à saúde humana e ao meio ambiente.

9. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- [1] V. Gentil; *Corrosão*, LTC, Rio de Janeiro, **1996**.
- [2] K.R.L. Castagno; Tese de Doutorado “*Eletropolimerização de Pirrol sobre a Liga de Alumínio 1100*”, Porto Alegre, **2007**.
- [3] L.V. Ramanathan; *Corrosão e seu Controle*, Hemus, São Paulo, **2004**.
- [4] A.M. Cabral, R.G. Duarte, M.F. Montemor, M.G.S. Ferreira; *Progress in Organic Coatings* 54 (**2005**) 322-331.
- [5] H. Wang, R. Akid; *Corrosion Science* 49 (**2007**) 4491-4503.
- [6] W.J. van Ooij, D. Zhu, M. Stacy, A. Seth, T. Mugada, J. Gandhi, P. Puomi; *Tsinghua Science & Technology* 10 (**2005**) 639-664.
- [7] A. Phanasgaonkar, V.S. Raja; *Surface & Coatings Technology* 203 (**2009**) 2260-2271.
- [8] K. Gang, L. Jintang, W. Haijiang; *Journal of Rare Earths* 27 (**2009**) 164-168.
- [9] M.L. Zheludkevich, R. Serra, M.F. Montemor, I.M.M. Salvado, M.G.S. Ferreira; *Surface & Coatings Technology* 200 (**2006**) 3084-3094.
- [10] D. Zhu, W.J. van Ooij; *Corrosion Science* 45 (**2003**) 2163-2175.
- [11] L.A.S. Silva, L. Sathler, M.T.P. Paes; *22º Congresso Brasileiro de Corrosão*, Salvador, **2002**.
- [12] Site <http://www.portaldagalvanizacao.com.br> (acessado em 13/04/2010).
- [13] M. Qian, A.M. Soutar, X.H. Tan, X.T. Zeng, S.L. Wijesinghe; *Thin Solid Films* 517 (**2009**) 5237-5242.
- [14] A. Seth, W.J. van Ooij, P. Puomi, Z. Yin, A. Ashirgade, S. Bafna, C. Shivane; *Progress in Organic Coatings* 58 (**2007**) 136-145.

- [15] B.F. Giannetti, C.M.V.B. Almeida, S.H. Bonilla, O. Vendrameto; *Nosso cromo de cada dia: benefícios e riscos*, São Paulo, **2001**.
- [16] Portaria nº 518 do Ministério da Saúde, de **25 de março de 2004**.
- [17] Resolução nº 396 do Conselho Nacional do Meio Ambiente, de **03 de abril de 2008**.
- [18] Resolução nº 397 do Conselho Nacional do Meio Ambiente, de **03 de abril de 2008**.
- [19] D. Zhu, W.J. van Ooij; *Progress in Organic Coating* 49 (**2004**) 42-53.
- [20] W.J van Ooij, A. Sabata; *US Patent* nº 5.208.793, **1992**.
- [21] W.J van Ooij, A. Sabata; *US Patent* nº 5.200.275, **1993**.
- [22] W.J van Ooij, A. Sabata; *US Patent* nº 5.322.713, **1994**.
- [23] W.J van Ooij, A. Sabata; *US Patent* nº 5.539.031, **1996**.
- [24] W.J van Ooij, A. Sabata; *US Patent* nº 5.750.197, **1998**.
- [25] M.A. Petrunin, A.P. Nazarov, Y.N. Mikhailovski; *Journal of the Electrochemical Society* 143 (**1996**) 251-257.
- [26] A.M. Beccaria, L. Chiarttini; *Corrosion Science* 41 (**1999**) 885-899.
- [27] W.J. van Ooij, D. Zhu; *Corrosion* 57 (**2001**) 413-418.
- [28] I. De Graeve, E. Tourwé, M. Biesemans, R. Willem, H. Terry; *Progress in Organic Coatings* 63 (**2008**) 38-42.
- [29] V. Subramanian, W.J. van Ooij; *Corrosion* 54 (**1998**) 204-209.
- [30] A.M. Beccaria, C. Bertolotto; *Electrochimica Acta* 42 (**1997**) 1361-1371.
- [31] R. Tremont, H. De Jesus-Cardona, J. Garcia-Orozco, R.J. Castro, C.R. Cabrera; *Journal of Applied Electrochemistry* 30 (**2000**) 737-743.
- [32] W.J. van Ooij, A. Sabata; *Surface and Interface Analysis* 20 (**1993**) 475-506.

- [33] D.C. Bradley, R.C. Mehrotra, D.P. Gaur; *Metal Alkoxides*, Academic Press, New York, **1978**.
- [34] K. Jordens; Tese de Doutorado “*Hybrid inorganic-organic materials: new poly(propylene oxide) based ceramers, abrasion resistant sol-gel coatings for metals and epoxy-clay nanocomposites*”, Virginia, **1999**.
- [35] V. Palanivel, D. Zhu, W.J. van Ooij; *Progress in Organic Coatings* 47 (**2003**) 384-392.
- [36] I. De Graeve, J. Vereecken, A. Franquet, T. Van Schaftinghen, H. Terryn; *Progress in Organic Coatings* 59 (**2007**) 224-229.
- [37] D. Zhu, W.J. van Ooij; *Corrosion Science* 45 (**2003**) 2177-2197.
- [38] A. Sabata, B.A. Knueppel, W.J. van Ooij; *Journal of Testing and Evaluation* 23 (**1995**) 120-126.
- [39] A. Franquet, H. Terryn, J. Vereecken; *Surface and Interface Analysis* 36 (**2004**) 681-684.
- [40] E.P. Plueddemann; *Silane Coupling Agents*, Plenum Press, New York, **1991**.
- [41] F. Deflorian, S. Rossi, L. Fedrizzi; *Electrochimica Acta* 51 (**2006**) 6097-6103.
- [42] F.D. Osterholtz, D.R. Pohl, K.L. Mittal; *Silanes and Other Coupling Agents*, VSP, Utrecht, **1992**.
- [43] Arkles B, Steinmetz J R, Zazyczny J, Mehta P.; *Journal of Adhesion Science and Technology* 6 (**1992**) 193-201.
- [44] A.F. Scott, J.E. Gray-Munro, J.L. Sheperd; *Journal of Colloid and Interface Science* 343 (**2010**) 474-483.
- [45] L.M. Palomino, P.H. Suegama, I.V. Aoki, M.F. Montemor, H.G. De Melo; *Corrosion Science* 48 (**2008**) 1258-1266.
- [46] J.M. Hu, L. Liu, J.Q. Zhang, C.N. Cao; *Electrochimica Acta* 51 (**2006**) 3944-3949.
- [47] D. Zhu, W.J. van Ooij; *Electrochimica Acta* 49 (**2004**) 1113-1125.

- [48] J.S. Gandhi, W.J. van Ooij; *Journal of Materials Engineering and Performance* 13 (2004) 475-480.
- [49] B. Chico, J.C. Galván, D. de la Fuente, M. Morcillo; *Progress in Organic Coating* 60 (2007) 45-53.
- [50] G. Li, X. Wang, A. Li, W. Wang, L. Zheng; *Surface & Coatings Technology* 201 (2007) 9571-9578.
- [51] A. Franquet, C. Le Pen, H. Terryn, J. Vereecken; *Electrochimica Acta* 48 (2005) 1245-1255.
- [52] A. Franquet, H. Terryn, J. Vereecken; *Thin Solid Films* 441 (2003) 76-84.
- [53] X. Wang, G. Li, A. Li, Z. Zhang; *Journal of Materials Processing Technology* 186 (2007) 259-264.
- [54] Z. Zhang, Q. Guo; *Silicone Material & Application* 4 (1990) 7-13.
- [55] M.F. Montemor, A.M. Cabral, M.L. Zheludkevich, M.G.S. Ferreira; *Surface & Coatings Technology* 200 (2006) 2875-2885.
- [56] P.H. Suegama, A.A.C. Recco, A.P. Tschiptschin, I.V. Aoki; *Progress in Organic Coating* 60 (2007) 90-98.
- [57] V. Palanivel, Y. Huang, W.J. van Ooij; *Progress in Organic Coatings* 53 (2005) 153-168.
- [58] R.L. Parkhill, E.T. Knobbe, M.S. Donley; *Progress in Organic Coatings* 41 (2001) 261-265.
- [59] M.F. Montemor, M.G.S. Ferreira; *Electrochimica Acta* 52 (2007) 7486-7495.
- [60] S. Wolyneć; *Técnicas eletroquímicas em corrosão*, Edusp, São Paulo, 2003.