



UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO SUL
ESCOLA DE ENGENHARIA
ENGENHARIA DE MATERIAIS



ENG02298 - Trabalho de Diplomação

Revestimento Silano BTSE com adição de Inibidores (Ce e La) para substituição da Cromatização em Aço Galvanizado

Aline D'ávila Gabbardo

Matrícula: 0144087

Orientadora: Profa. Dra. Jane Zoppas Ferreira

Co-orientador: Tiago Lemos Menezes

Porto Alegre, Junho de 2011.

ALINE D'AVILA GABBARDO

Revestimento Silano BTSE com adição de Inibidores (Ce e La) para substituição da Cromatização em Aço Galvanizado

Trabalho de Conclusão de Curso apresentado
à banca do Curso de Engenharia de Materiais
da UFRGS 2011/1, para obtenção do título de
Engenheiro de Materiais.

Orientadora: Profa. Dra. Jane Zoppas Ferreira

Co-orientador: Tiago Lemos Menezes

Porto Alegre, Junho 2011.

ALINE D'AVILA GABBARDO

AGRADECIMENTOS

Agradeço à Profa. Dra. Jane Zoppas Ferreira pela oportunidade, disponibilidade, e auxílio durante todo o desenvolvimento do trabalho. Agradeço também ao doutorando Tiago Lemos Menezes e ao graduando Renan Souza pelo trabalho conjunto. Assim como, a toda equipe do Laboratório de Corrosão, Proteção e Reciclagem de Materiais (LACOR) da Universidade Federal do Rio Grande do Sul (UFRGS).

Em especial, agradeço meus pais, Fábio Toniolo Gabbardo e Maria Helena Gabbardo, pela compreensão, apoio e incentivo. E ao meu namorado, Rafael Scheer Trindade, pela paciência, companheirismo e revisão do trabalho.

RESUMO

Os revestimentos a base de cromatos são amplamente reconhecidos por sua eficiência como pré-tratamento para proteção contra corrosão. No entanto, sabe-se que os íons de Cr^{+6} presentes na solução cromatizante são altamente tóxicos e cancerígenos. Por isso, revestimentos potencialmente substitutos vêm sendo estudados em todo o mundo. Entre as alternativas aos tratamentos baseados em Cr^{+6} , os silanos demonstram algumas importantes vantagens como baixo impacto ambiental e compatibilidade com uma grande gama de interfaces inorgânicas e orgânicas. Os silanos utilizados em revestimentos são compostos de estrutura química do tipo $\text{X}_3\text{Si}(\text{CH}_2)_n\text{R}$, onde R representa um grupo organofuncional capaz de reagir com uma película orgânica e X é um grupo alcoxi hidrolisável. Os grupos alcoxi são hidrolisados com a adição de água/álcool, formando grupos silanóis (Si-OH). Estes grupos silanóis estabelecem pontes de hidrogênio com os hidróxidos da camada superficial do metal (Me-OH) adsorvendo na superfície e também estabelecem ligações entre si. Durante a cura, ocorrem reações de condensação onde as pontes de hidrogênio são convertidas em ligações metalosiloxano (Me-O-Si) e siloxano (Si-O-Si) formando uma rede que oferece proteção por barreira à superfície metálica. Uma maneira de melhorar o desempenho do revestimento silano é introduzir propriedades de inibição de corrosão. Para tanto, pode-se adicionar ao revestimento pequenas quantidades de espécies químicas, como cério e lantânio.

Neste trabalho foi avaliada a adição de inibidores cério e lantânio ao silano BTSE aplicado sobre aço galvanizado. Utilizou-se duas concentrações de inibidor, 1 e 3% (0,01M e 0,03M de nitrato de cério ou nitrato de lantânio), e duas velocidades de retirada da amostra após imersão na solução de silano, 42 e 5 $\text{cm}\cdot\text{min}^{-1}$. Foram conduzidos ensaios de espectroscopia de impedância eletroquímica, polarização potencioestática, MEV/EDS e câmara úmida. Os resultados foram comparados com o revestimento cromatizado.

A partir dos resultados obtidos pôde-se concluir que a adição de inibidor é positiva e melhora o desempenho do revestimento silano. Além disso, verificou-se que existe uma concentração ideal de inibidor. O aumento da concentração promove a formação de defeitos no filme silano afetando negativamente as propriedades de barreira do revestimento. Outra conclusão é que a velocidade de retirada também tem influência na estrutura, e conseqüentemente nas propriedades do filme. Os melhores desempenhos foram obtidos para as amostras com 1%Ce e velocidade de retirada 42 $\text{cm}\cdot\text{min}^{-1}$ e com 1%La e velocidade de retirada 5 $\text{cm}\cdot\text{min}^{-1}$. Os resultados desta última foram próximos ao da peça cromatizada para menores tempos de imersão no eletrólito.

SUMÁRIO

LISTA DE FIGURAS.....	6
LISTA DE TABELAS.....	11
1 INTRODUÇÃO	12
2 OBJETIVOS	14
3 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA.....	15
3.1 Sistemas de Revestimento para Aço Galvanizado	15
3.2 Revestimentos com Cromatos	15
3.3 Revestimentos com Silanos	16
3.3.1 Moléculas de Silanos	16
3.3.2 Silanos para revestimentos	17
3.3.3 Mecanismo de formação do revestimento	18
3.3.4 Hidrólise	20
3.3.5 Influência da limpeza da superfície metálica	22
3.3.6 Espessura do revestimento	23
3.3.7 Cura do revestimento.....	24
3.3.8 Mecanismo de proteção do revestimento silano	25
3.3.9 Bis-silanos e Mono-silanos	28
3.3.10 Interação dos silanos com os diferentes tipos de substratos	31
3.4 BTSE	35
3.5 Silanos modificados	36
3.6 Silanos com Inibidores	37
3.7 Ensaio Eletroquímico	41
3.7.1 Polarização Potenciostática	41
3.7.2 Espectroscopia de Impedância Eletroquímica (EIE)	45
4 MATERIAIS E MÉTODOS	51
4.1 Materiais	51
4.2 Método de confecção das amostras	51

4.2.1	Preparação da Superfície	51
4.2.2	Preparação da solução de silano com adição de inibidor	51
4.2.3	Aplicação e cura do revestimento	51
4.2.4	Cromatização.....	52
4.2.5	Tipos de amostras	52
4.3	Métodos de análises.....	53
4.3.1	Ensaio Eletroquímico.....	53
4.3.2	Microscopia eletrônica de varredura	53
4.3.3	Ensaio de corrosão acelerada – Câmara Úmida.....	53
5	RESULTADOS E DISCUSSÕES DOS RESULTADOS.....	54
5.1	Avaliação do revestimento BTSE dopado com inibidor Cério.....	54
5.1.1	Ensaio de EIE	54
5.1.2	Ensaio de Polarização	65
5.1.3	Ensaio de MEV/EDS	67
5.1.4	Ensaio de Câmara Úmida.....	71
5.2	Avaliação do revestimento BTSE dopado com inibidor Lântanio	72
5.2.1	Ensaio de EIE	73
5.2.2	Ensaio de Polarização Potenciostática.....	79
5.2.3	Ensaio de MEV/EDS	81
5.2.4	Ensaio de Câmara Úmida.....	84
6	CONCLUSÕES.....	86
7	SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS	88
8	REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	89

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 - Sistemas de pinturas para aço galvanizado (3).....	15
Figura 2 - Exemplos de moléculas de silano, silanol e siloxano (5). (a) Tetrametilsilano; (b) Trimetilsilanol; (c) Hexametildisiloxano.....	17
Figura 3 - (a) Mono-silano; (b) Bis-silano funcional; (c) Bis-silano não-funcional.....	18
Figura 4 - Representação do mecanismo de formação de um revestimento silano	20
Figura 5 - Variação da taxa de hidrólise e da taxa de condensação de um silano com o pH da solução (4).....	21
Figura 6 - Efeito da concentração de silano sobre a espessura do filme formado sobre alumínio (15).	23
Figura 7 - Espessura do filme de BTSE 5% depositado em alumínio em função da temperatura de cura (pmt - peak metal temperature) (16).....	24
Figura 8 - Variação da espessura e do índice de refração de um filme de BTSE 5% sobre alumínio em função do tempo de permanência no forno (17).....	25
Figura 9 - Representação do mecanismo de proteção por barreira.....	25
Figura 10 - Curvas de polarização do alumínio tratado com e sem silano bis-sulfur, após 5h de imersão em NaCl 0,6M (4).....	26
Figura 11 - Representação da molécula de (a) BTSE; (b) MTS.....	28
Figura 12 - Mecanismo de ligação: (a) Mono-silano, (b) Bis-silano (18).....	29
Figura 13 - Revestimento silano duas imersões: 1ª imersão em um bis-silano e 2ª imersão em um mono-silano.....	30
Figura 14 - Modelo dos tipos de absorção de mono-silanos na superfície metálica (15).....	30
Figura 15 - Representação da estrutura de ligação do silano com: (a) Matriz de alumínio (AA 2024-t3) e (b) Matriz de zinco (4).....	31
Figura 16 - Figura esquemática do revestimento com (a) Bis-amino, (b) Bis-sulfur e (c) Mistura (20) (4).....	32
Figura 17 - Diagrama de Pourbax do Alumínio (3).....	33
Figura 18 - Diagrama de Pourbaix do Zinco (água, 25°, 1atm) (12).....	33
Figura 19 - Representação da molécula de (a) Bis-amino; (b) VTAS.....	34
Figura 20 - Espectro FTIR-RA do filme silano em alumínio (AA 2024-T3): (a) bis-aminosilane/VTAS (5%, 1/2, pH 3,3), (b) bis-aminosilane/VTAS (5%, 1,5/1, pH 3,7) e (c) bis-aminosilane/VTAS (5%, 5/1, pH 5,8) (14).....	34
Figura 21 - Espectro FTIR-RA do filme silano em aço galvanizado (HDG): (a) bis-aminosilane/VTAS (5%, 1/2, pH 3,3), (b) bis-aminosilane/VTAS (5%, 1,5/1, pH 3,7) e (c) bis-aminosilane/VTAS (5%, 5/1, pH 5,8) (14).....	35

Figura 22 - Representação da molécula de BTSE.	35
Figura 23 - Representação do mecanismo de formação do revestimento silano (20).	36
Figura 24 - Curvas de polarização para: (1) Branco; (2) Apenas revestimento silano; (3) Silano com 100ppm de nitrato de cério; (4) Silano com 1000ppm de nitrato de cério; (5) Silano com 2000ppm de nitrato de cério (24).	39
Figura 25 - Curvas de polarização para: (1) Branco; (2) Apenas revestimento silano; (3) Silano com 100ppm de tolytriazole; (4) Silano com 1000ppm de tolytriazole; (5) Silano com 2000ppm de tolytriazole (24).	40
Figura 26 - Imagens de MEV das amostras de alumínio revestidas com: (a) Silanos contendo nitrato de cério e (b) sem nitrato de cério após imersão em solução 0,5M NaCl por 7 dias (24).	40
Figura 27 - Análises de MEV/EDS da região arranhada da amostra de alumínio tratada com silanos e nitrato de cério após imersão em solução de 0,5M NaCl por 7 dias (24).	41
Figura 28 - Curvas de polarização potencioestática anódica e catódica para uma amostra de aço em solução de NaCl (12).	43
Figura 29 - Dispositivo de medida de curvas de polarização potencioestática (ET = Eletrodo de Trabalho; ER = Eletrodo de Referência; EA = Eletrodo Auxiliar (25).	44
Figura 30 - Representação gráfica da lei de Tafel (1).	45
Figura 31 - Circuito elétrico equivalente a uma interface metal/eletrólito (26).	46
Figura 32 - Diagrama de Nyquist de um processo corrosivo cujo circuito equivalente é indicado na figura 36 (26).	47
Figura 33 - Diagramas de Bode de um processo corrosivo cujo circuito equivalente está representado na figura 36 (26).	48
Figura 34 - Diagrama de Bode esquemático para um revestimento polimérico sobre uma superfície metálica (4).	48
Figura 35 - Diagrama de Nyquist para o aço pintado com epóxi óxido de ferro após diferentes tempos de imersão em NaCl 1M (26).	49
Figura 36 - Circuito equivalente proposto para a corrosão de um metal revestido com um polímero (26).	49
Figura 37 - Diagrama de Nyquist para liga de alumínio anodizada e selada após 24h de imersão em Na ₂ SO ₄ 0,17M (26).	50
Figura 38 - Curvas de Nyquist para as amostras revestidas com BTSE dopado com diferentes concentrações de Ce para velocidade de retirada de 42cm.min ⁻¹ após 24h de imersão em solução NaCl (0,1M).	54

Figura 39 – (Zoom da região em destaque na figura anterior). Curvas de Nyquist para as amostras revestidas com BTSE dopado com diferentes concentrações de Ce para velocidade de retirada de 42cm.min ⁻¹ após 24h de imersão em solução NaCl (0,1M).....	55
Figura 40 - Curvas de Bode para as amostras revestidas com BTSE dopado com diferentes concentrações de Ce para velocidade de retirada de 42cm.min ⁻¹ após 24h de imersão em solução NaCl (0,1M).	56
Figura 41 - Curvas de Nyquist para as amostras revestidas com BTSE dopado com diferentes concentrações de Ce para velocidade de retirada de 5cm.min ⁻¹ após 24h de imersão em solução NaCl (0,1M).....	56
Figura 42 - Curvas de Bode para as amostras revestidas com BTSE dopado com diferentes concentrações de Ce para velocidade de retirada de 5cm.min ⁻¹ após 24h de imersão em solução NaCl (0,1M).....	57
Figura 43 - Curvas de Nyquist para as amostras revestidas com BTSE dopado com diferentes concentrações de Ce para velocidade de retirada de 5cm.min ⁻¹ e 42cm.min ⁻¹ após 24h de imersão em solução NaCl (0,1M).	58
Figura 44 - Curvas de Nyquist para as amostras revestidas com BTSE dopado com 1%Ce para velocidade de retirada de 5cm.min ⁻¹ e 42cm.min ⁻¹ em comparação com a amostra cromatizada após 24h de imersão em solução NaCl (0,1M).	59
Figura 45 - Curvas de Bode para as amostras revestidas com BTSE dopado com 1%Ce para velocidade de retirada de 5cm.min ⁻¹ e 42cm.min ⁻¹ em comparação com a amostra cromatizada após 24h de imersão em solução NaCl (0,1M).	60
Figura 46 - Curvas de Nyquist para a amostra revestida com BTSE dopado com 1%Ce para velocidade de retirada de 42cm.min ⁻¹ para os diferentes tempos de imersão em solução NaCl (0,1M).....	61
Figura 47 - Curvas de Bode para a amostra revestida com BTSE dopado com 1%Ce para velocidade de retirada de 42cm.min ⁻¹ para os diferentes tempos de imersão em solução NaCl (0,1M).	61
Figura 48 - Curvas de Nyquist para a amostra revestida com BTSE dopado com 1%Ce para velocidade de retirada de 5cm.min ⁻¹ para os diferentes tempos de imersão em solução NaCl (0,1M).	62
Figura 49 - Curvas de Bode para a amostra revestida com BTSE dopado com 1%Ce para velocidade de retirada de 5cm.min ⁻¹ para os diferentes tempos de imersão em solução NaCl (0,1M).	62
Figura 50 - Curvas de Nyquist para a amostra cromatizada para os diferentes tempos de imersão em solução NaCl (0,1M).	64
Figura 51 - Curvas de Bode para a amostra cromatizada para os diferentes tempos de imersão em solução NaCl (0,1M).	64

Figura 52 - Curvas de polarização potenciostática para as amostras revestidas com BTSE dopado com diferentes concentrações de Ce para velocidade de retirada de 42cm.min ⁻¹ após 1h de imersão em NaCl 0,1M.....	66
Figura 53 - Curvas de polarização potenciostática para as amostras revestidas com BTSE dopado com diferentes concentrações de Ce para velocidade de retirada de 5cm.min ⁻¹ após 1h de imersão em NaCl 0,1M.....	66
Figura 54 - Curvas de polarização potenciostática para as amostras revestidas com BTSE dopado com 1%Ce para velocidade de retirada de 42cm.min ⁻¹ , 1 e 3%Ce para velocidade de 5cm.min ⁻¹ e cromatizada após 1h de imersão em NaCl 0,1M.	67
Figura 55 - Micrografia obtida por MEV e espectros de EDS para as regiões 1 e 2 demarcadas na micrografia para a amostra 1%Ce 42cm.min ⁻¹	68
Figura 56 - Micrografia obtida por MEV e espectros de EDS para a região 2 demarcada na micrografia para a amostra 3%Ce 42cm.min ⁻¹	69
Figura 57 - Micrografia obtida por MEV e espectros de EDS para a região 1 demarcada na micrografia para a amostra BTSE sem inibidor 42cm.min ⁻¹	69
Figura 58 - Micrografia obtida por MEV e espectros de EDS para a região 2 demarcada na micrografia para a amostra 1%Ce 5cm.min ⁻¹	70
Figura 59 - Micrografia obtida por MEV e espectros de EDS para a região 2 demarcada na micrografia para a amostra 3%Ce 5cm.min ⁻¹	70
Figura 60 - Micrografia obtida por MEV e espectros de EDS para a região 2 demarcada na micrografia para a amostra BTSE sem inibidor 5cm.min ⁻¹	70
Figura 61 - Micrografia obtida por MEV e espectros de EDS para a região 1 demarcada na micrografia para a amostra cromatizada.	71
Figura 62 - Fotografia das amostras BTSE dopado com diferentes concentrações de Ce após 168h em câmara úmida.....	72
Figura 63 - Curvas de Nyquist para as amostras revestidas com BTSE dopado com diferentes concentrações de inibidor La para velocidade de retirada de 42cm.min ⁻¹ após 24h imersão em NaCl 0,1M.	73
Figura 64 - Curvas de Bode para as amostras revestidas com BTSE dopado com diferentes concentrações de inibidor La para velocidade de retirada de 42cm.min ⁻¹ após 24h imersão em NaCl 0,1M.	74
Figura 65 - Curvas de Nyquist para as amostras revestidas com BTSE dopado com diferentes concentrações de inibidor La para velocidade de retirada de 5cm.min ⁻¹ após 24h imersão em NaCl 0,1M.	74

Figura 66 – (Ampliação da região em destaque na figura anterior). Curvas de Nyquist para as amostras revestidas com BTSE dopado com diferentes concentrações de inibidor La para velocidade de retirada de $5\text{cm}\cdot\text{min}^{-1}$ após 24h imersão em NaCl 0,1M.	75
Figura 67 - Curvas de Bode para as amostras revestidas com BTSE dopado com diferentes concentrações de inibidor La para velocidade de retirada de $5\text{cm}\cdot\text{min}^{-1}$ após 24h imersão em NaCl 0,1M.	76
Figura 68 - Curvas de Nyquist para as amostras revestidas com BTSE dopado com 1%La para as velocidades de retirada de $5\text{cm}\cdot\text{min}^{-1}$ e $42\text{cm}\cdot\text{min}^{-1}$ e para a amostra cromatizada após 24h imersão em NaCl 0,1M.....	76
Figura 69 - Curvas de Bode para as amostras revestidas com BTSE dopado com 1%La para as velocidades de retirada de $5\text{cm}\cdot\text{min}^{-1}$ e $42\text{cm}\cdot\text{min}^{-1}$ e para a amostra cromatizada após 24h imersão em NaCl 0,1M.....	77
Figura 70 - Amostra revestida com BTSE dopado com 1%La para velocidade de retirada $5\text{cm}\cdot\text{min}^{-1}$ (esquerda) e cromatizada (direita) após 24h em câmara úmida.....	77
Figura 71 - Curvas de Nyquist para a amostra revestida com BTSE dopado com 1%La para velocidade de retirada de $5\text{cm}\cdot\text{min}^{-1}$ e para a amostra cromatizada após 48h imersão em NaCl 0,1M.	79
Figura 72 - Curvas de polarização potencioestática para as amostras revestidas com BTSE dopado com diferentes concentrações de La e velocidade de retirada de $42\text{cm}\cdot\text{min}^{-1}$ obtidas após 1h de imersão em NaCl 0,1M.....	80
Figura 73 - Curvas de polarização potencioestática para as amostras revestidas com BTSE dopado com diferentes concentrações de La e velocidade de retirada de $5\text{cm}\cdot\text{min}^{-1}$ obtidas após 1h de imersão em NaCl 0,1M.....	80
Figura 74 - Curvas de polarização potencioestática para as amostras revestidas com BTSE dopado com La e velocidades de retirada de $42\text{cm}\cdot\text{min}^{-1}$ e $5\text{cm}\cdot\text{min}^{-1}$ e para amostra cromatizada obtidas após 1h de imersão em NaCl 0,1M.....	81
Figura 75 - Micrografia obtida por MEV e espectros de EDS para as regiões 2 e 3 demarcadas na micrografia para a amostra 1%La $42\text{cm}\cdot\text{min}^{-1}$	82
Figura 76 - Micrografia obtida por MEV e espectro de EDS para a região 2 demarcada na micrografia para a amostra 3%La $42\text{cm}\cdot\text{min}^{-1}$	82
Figura 77 - Micrografia obtida por MEV e espectro de EDS para a região 1 demarcada na micrografia para a amostra 1%La $5\text{cm}\cdot\text{min}^{-1}$	83
Figura 78 - Micrografia obtida por MEV e espectro de EDS para a região 1 demarcada na micrografia para a amostra 3%La $5\text{cm}\cdot\text{min}^{-1}$	83
Figura 79 - Fotografia das amostras BTSE dopado com diferentes concentrações de inibidor La após 168h de câmara úmida.....	85

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 - Exemplos de silanos utilizados em revestimentos (5) (4).	18
Tabela 2 - Energia de superfície dos óxidos no Alumínio e no Aço Galvanizado (20).....	32
Tabela 3 - Tipos de amostras.....	52
Tabela 4 - Resultados do ensaio de câmara úmida.....	71
Tabela 5 - Resultados de Câmara Úmida para as amostras BTSE dopado com La.....	84

1 INTRODUÇÃO

Com a evolução da tecnologia e do conhecimento, hoje, são conhecidos milhares de materiais diferentes entre polímeros, cerâmicos, metais e compósitos. Alguns são, inclusive, desenvolvidos com propriedades muito específicas para aplicações de alto desempenho. Muitos estudos são desenvolvidos para melhorar a eficiência dos materiais aplicados na indústria. Além do desempenho, existe uma preocupação crescente em melhorar também os efeitos destes materiais ao meio ambiente.

Os materiais metálicos apresentam um equilíbrio de propriedades como alta resistência e alta tenacidade e são muito utilizados na indústria civil, automotiva, naval, petroquímica, etc. Um ponto fraco dos materiais metálicos é a corrosão que afeta negativamente suas propriedades e limita o tempo de vida das peças. As perdas econômicas por corrosão que atingem as atividades que utilizam produtos metálicos acabados são classificadas como diretas (custos de substituição, reparação e P&D) ou indiretas (acidentes, perda de produto, perda de eficiência, etc.) **(1) (2)**. Um estudo de 1998 estima que o custo direto com corrosão nos EUA era aproximadamente \$280 bilhões por ano **(2)**. Para reduzir os custos e aumentar a vida útil, na maior parte das aplicações, é utilizado um revestimento para proteção das peças acabadas. O revestimento retarda o processo aumentando a resistência à corrosão dos materiais metálicos. Os revestimentos podem ser orgânicos, como tintas e vernizes, metálicos ou inorgânicos. O aço galvanizado, por exemplo, possui uma camada de zinco aplicada sobre o ferro carbono que funciona como metal de sacrifício.

Normalmente, utiliza-se um sistema de pintura sobre os metais industrialmente importantes como o aço, aço galvanizado e alumínio. Este sistema, em geral, é composto por um pré-tratamento a base de cromatos, um primer e um revestimento de cobertura **(3)**. No entanto, sabe-se que os íons de Cr^{+6} presentes na solução cromatizante são altamente tóxicos e cancerígenos. Por isso, revestimentos potencialmente substitutos para a cromatização vêm sendo estudados em todo o mundo. As legislações ambientais de muitos países limitam o uso de cromatos e regulamentam o descarte destes compostos **(4)**. Embora exista uma pressão constante para sua substituição, ainda hoje, a cromatização é bastante utilizada. Os parâmetros de aplicação e a formulação e, principalmente, a eficácia do revestimento cromatizado são conhecidos e aceitos de longa data, o que torna sua substituição por um novo revestimento ainda mais difícil.

A cromatização é um pré-tratamento de conversão obtido a partir de soluções contendo cromatos ou ácido crômico. A formação do revestimento envolve reações redox na superfície metálica com dissolução da mesma e precipitação de uma camada que contém hidróxidos de cromo e cromatos com uma certa quantidade de Cr^{6+} , não reagido, remanescente no filme **(4)**. Uma vantagem dos filmes cromatizados é que o Cr^{6+} ainda presente permite a reparação de defeitos e quebras das camadas de revestimento por passivação da superfície exposta, ou seja, apresentam o efeito

conhecido como *self-healing*. Além disso, o revestimento cromatizado garante estabilidade e boa adesão ao pós-tratamento de pintura aplicado sobre ele, especialmente quando o metal base é o Alumínio **(4)**.

Os revestimentos a base de silanos estão sendo muito estudados atualmente, e vários trabalhos apontam os silanos como potenciais substitutos para a cromatização. Entre as alternativas aos tratamentos baseados em cromo hexavalente, os silanos demonstram algumas importantes vantagens como baixo impacto ambiental e compatibilidade com uma grande gama de interfaces inorgânicas e orgânicas. Silanos já são amplamente empregados como agentes de acoplamento para promover adesão entre materiais dissimilares, melhorando propriedades de interface **(4)**, como por exemplo, em compósitos com fibra de vidro e matriz polimérica. Os silanos também obtiveram aceitação industrial como tratamento promotor de adesão para superfícies de metais.

Os silanos utilizados em revestimentos são descritos genericamente como compostos de estrutura química do tipo $X_3Si(CH_2)_nR$, onde R representa um grupo organofuncional capaz de reagir com uma película orgânica e X é um grupo alcoxi hidrolisável tal como um etóxi ou metóxi **(4) (3) (5) (6) (7)**. No mecanismo de formação do revestimento silano ocorrem basicamente duas reações, hidrolização e condensação. Os grupos etóxi ou metóxi são hidrolisados com a adição de água/álcool, formando grupos silanóis (Si-OH). Alguns grupos silanóis (Si-OH) da molécula de silano hidrolisada estabelecem pontes de hidrogênio com os hidróxidos da camada superficial do metal (Me-OH) adsorvendo na superfície. Os grupos silanóis remanescentes, que não se ligaram ao substrato metálico, estabelecem ligações entre si. Durante a cura em temperatura ou secagem, ocorrem reações de condensação onde as pontes de hidrogênio são convertidas em ligações metalosiloxano (Me-O-Si) e siloxano (Si-O-Si) **(4) (7) (6)**.

Os revestimentos silanos oferecem proteção contra corrosão por barreira. Por isso, para efetiva proteção é essencial que a rede siloxano seja densa e hidrofóbica e evite a penetração do eletrólito. Entretanto, filmes silanos podem apresentar pequenos defeitos como micro trincas, micro poros ou áreas com baixa reticulação que em contato com espécies agressivas atuam como caminho preferencial para início da corrosão **(8) (9) (10) (11)**. Assim, uma maneira de melhorar o desempenho do revestimento silano é introduzir propriedades de inibição de corrosão. Para tanto, pode-se adicionar ao revestimento pequenas quantidades de espécies químicas com propriedades inibidoras de corrosão. Trabalhos recentes reportam terem obtido bons resultados para silanos dopados com inibidores de terras raras, como Lântanio e principalmente Cério.

2 OBJETIVOS

Os objetivos deste trabalho são:

- Avaliar as propriedades e os principais parâmetros que influenciam o desempenho do revestimento silano BTSE dopado com os inibidores nitrato de cério e nitrato de lantânio, separadamente;
- Avaliar os parâmetros concentração de inibidor e velocidade de retirada da amostra após imersão na solução de silano;
- Comparar a eficiência dos revestimentos silano testados com o revestimento cromatizado.

Uma amostra branco, sem revestimento, servirá como referência para mensuração do potencial de proteção dos revestimentos.

3 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

3.1 Sistemas de Revestimento para Aço Galvanizado

Os metais industrialmente importantes, como o aço, aço galvanizado e alumínio, normalmente utilizam um sistema de revestimento. Este sistema, em geral, é composto por um pré-tratamento a base de cromatos ou fosfatos, um *primer* contendo inibidores, como cromatos, e um revestimento de cobertura, como pode ser visto na figura 1 (3). No entanto, sabe-se que os íons de Cr^{+6} presentes na solução cromatizante são altamente tóxicos e cancerígenos. Por isso, revestimentos potencialmente substitutos para a cromatização vêm sendo estudados em todo o mundo. Um novo sistema proposto é a substituição da camada cromatizada, ou fosfatizada, por um revestimento silano que também oferece boas propriedades de adesão do metal ao *primer* subsequente, bem como, a utilização de *primers* com inibidores isentos de cromatos (3).

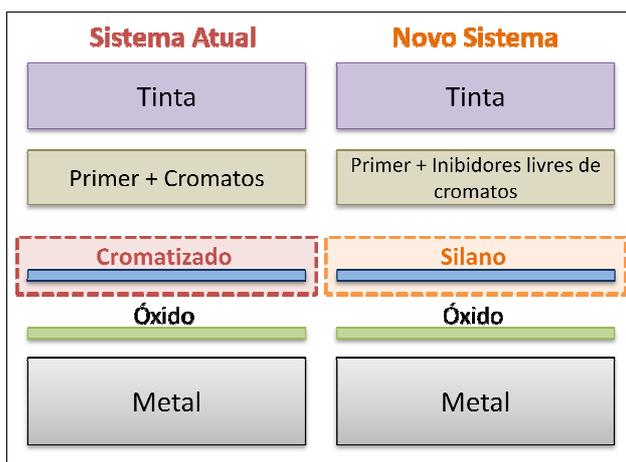


Figura 1 - Sistemas de pinturas para aço galvanizado (3).

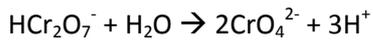
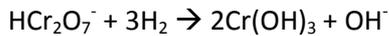
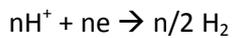
3.2 Revestimentos com Cromatos

Os cromatos possuem duas aplicações principais na prevenção a corrosão (4): a cromatização, que é um pré-tratamento de conversão utilizado em ligas de ferro, alumínio, zinco, cobre e magnésio e como pigmento inibidor lixiviável em formulações de primers e revestimentos.

A cromatização pode ser aplicada como um tratamento adicional para selagem de poros sobre camadas de óxidos (anodização) ou fosfatos (fosfatização) melhorando o desempenho do revestimento ou pode ser aplicada diretamente sobre o metal. Neste caso, o objetivo é aumentar a resistência à corrosão e/ou melhorar a adesão de revestimentos orgânicos ao metal (1) (12) (13).

Os filmes de conversão a base de cromatos são geralmente obtidos a partir de soluções contendo cromatos ou ácido crômico envolvendo reações redox na superfície metálica com dissolução da mesma e precipitação de uma camada coerente que contém hidróxidos de cromo e cromatos com

uma certa quantidade de Cr^{6+} , não reagido, remanescente no filme **(4)**. Abaixo estão representadas as reações que ocorrem na superfície metálica durante a formação do revestimento de cromato.



A espessura do revestimento de cromatização varia conforme a composição da solução e o método de aplicação do revestimento. A cromatização pode ser feita em meio básico ou ácido, por imersão ou jato com tempos variando de segundos a alguns minutos. Em função da espessura do revestimento (entre 0,1 e 3,0 μm) têm-se diferentes colorações como incolor, azulada, amarela, verde-oliva e verde. A cromatização amarela (0,3 a 2,0 μm) é muito utilizada para evitar a corrosão branca do aço galvanizado **(1)**.

Como mencionado anteriormente, após a secagem, permanecem no filme sais de cromo hexavalente **(13)**. Segundo estudos **(4)**, o Cr^{6+} ainda presente no filme permite a reparação de defeitos e quebras das camadas de revestimento por passivação da superfície exposta, ou seja, apresenta o efeito conhecido como *self-healing*.

Em sistemas de pinturas, o *primer* é a camada mais importante para proteção contra corrosão **(3)**. A camada de *primer* é muito mais espessa que a cromatizada, em média 25 μm . Em muitas formulações, cromatos são adicionados como inibidores e aumentam significativamente a resistência a corrosão. Os cromatos presentes no *primer* protegem o metal da mesma forma que na fina camada cromatizada. Devido a sua baixa e seletiva solubilidade, o cromato atua somente quando “demandado”, ou seja, quando o sistema de pintura do metal é arranhado. Para proteger o metal, o cromo hexavalente, presente na forma CrO_4^{2-} , se reduz para o estado trivalente formando uma camada passiva de $\text{Cr}(\text{OH})_3$ na superfície do metal onde a corrosão começou **(3)**. Os cromatos possuem a grande vantagem, em relação a outros inibidores, de serem eficientes em toda região de pH promovendo proteção anódica e catódica ao metal **(3) (4)**.

3.3 Revestimentos com Silanos

3.3.1 Moléculas de Silanos

Para compreensão e estudo dos mecanismos de formação do revestimento silano cabe descrever inicialmente o que são moléculas de silano e organosilanos. Silanos são moléculas formadas por

átomos de silício e organosilanos são especificamente os silanos que apresentam ligações Carbono-Silício (C-Si). Nos revestimentos silanos podem ser utilizados diversos tipos de organosilanos, como será descrito posteriormente.

Uma molécula silano é basicamente um alcano, ou seja, uma cadeia de carbono e hidrogênio, mas com a substituição de átomos de carbono por átomos de silício. Um exemplo de um alquil silano pode ser visto na figura 2[a]. Uma molécula silanol é uma molécula de silano que apresenta um grupo hidroxila (OH) (5), como por exemplo a molécula mostrada na figura 2[b]. Uma molécula siloxano é semelhante a um éter, mas apresenta o oxigênio entre 2 silícios (5), como o exemplo da figura 2[c].

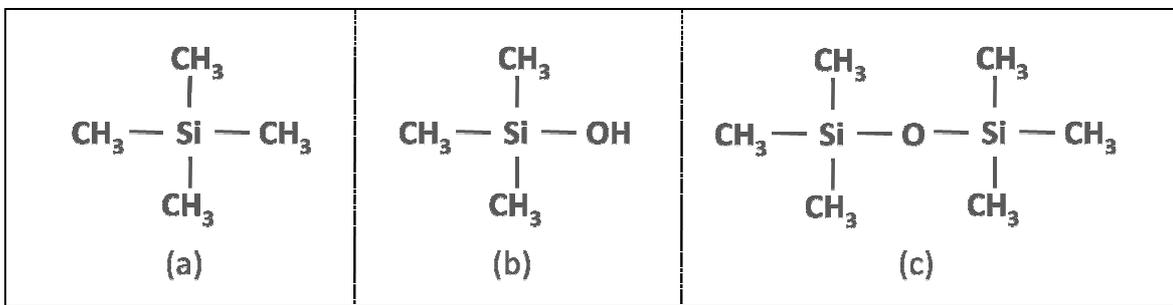


Figura 2 - Exemplos de moléculas de silano, silanol e siloxano (5). (a) Tetrametilsilano; (b) Trimetilsilanol; (c) Hexametildisiloxano.

3.3.2 Silanos para revestimentos

Os organosilanos utilizados em revestimentos podem ser divididos em duas categorias: Mono-silanos e Bis-silanos (4) (3) (7), figura 3[a] e [b]. Os mono-silanos são descritos genericamente como compostos de estrutura química do tipo $X_3\text{Si}(\text{CH}_2)_n\text{R}$, onde R representa um grupo organofuncional capaz de reagir com uma película orgânica, normalmente é uma funcionalidade como cloro, amina secundária ou primária ($-\text{NH}_2$), vinil ($-\text{HC}=\text{CH}_2$) ou mercapto ($-\text{SH}$); e X é um grupo alcoxi hidrolisável tal como um etóxi (OC_2H_5) ou metóxi (OCH_3) (4) (3) (5) (6) (7). Os silanos utilizados em revestimentos são, muitas vezes, referenciados como trialcoxilanos, devido à presença dos três grupos alcoxi.

Os bis-silanos tem fórmula genérica $X_3\text{Si}(\text{CH}_2)_n\text{R}(\text{CH}_2)_n\text{SiX}_3$ com descrição similar aos mono-silanos, mas apresentando dois átomos de silício e dois conjuntos trialcoxi hidrolisáveis, um em cada extremidade da molécula (7) (3) (4). Os bis-silanos dividem-se em funcionais, ou seja, com a presença do grupo organofuncional R, e não-funcionais, sem a presença do grupo organofuncional, como pode ser visto na figura 3[b] e [c]. Alguns exemplos de mono-silanos e bis-silanos utilizados atualmente são apresentados na tabela 1.

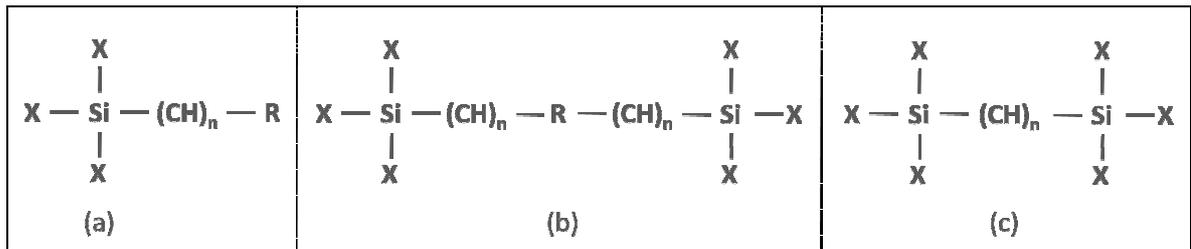


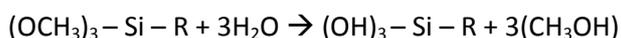
Figura 3 - (a) Mono-silano; (b) Bis-silano funcional; (c) Bis-silano não-funcional.

Tabela 1 - Exemplos de silanos utilizados em revestimentos (5) (4).

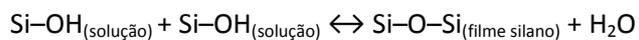
Nome	Estrutura	Abreviação
Mono-silanos		
Viniltriacetoxisilano	$\text{CH}_2=\text{CH}-\text{Si}(\text{OCOCH}_3)_3$	VTAS
Viniltrietoxisilano	$\text{CH}_2=\text{CH}-\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_3$	VS
γ -Aminopropiltriethoxisilano	$\text{NH}_2-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2-\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_3$	γ -APS
γ -Ureidopropiltrimetoxisilano	$\text{NH}_2-\text{CO}-\text{NH}-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2-\text{Si}(\text{OCH}_3)_3$	γ -UPS
γ -Mercaptopropiltrimetoxisilano	$\text{SH}-(\text{CH}_2)_3-\text{Si}(\text{OCH}_3)_3$	γ -MPS
Bis-silanos		
Bis-1,2-(triethoxisililetano)	$(\text{C}_2\text{H}_5\text{O})_3\text{Si}-\text{CH}_2\text{CH}_2-\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_3$	BTSE
Bis-(trimetoxisililpropilamino)	$(\text{CH}_3\text{O})_3\text{Si}-(\text{CH}_2)_3-\text{NH}-(\text{CH}_2)_3-\text{Si}(\text{OCH}_3)_3$	Bis-amino
Bis-(triethoxisililpropiltetrasulfide)	$(\text{C}_2\text{H}_5\text{O})_3\text{Si}-(\text{CH}_2)_3-\text{S}_4-(\text{CH}_2)_3-\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_3$	Bis-sulfur (BTESPT)

3.3.3 Mecanismo de formação do revestimento

No mecanismo de formação do revestimento silano ocorrem basicamente duas reações, hidrólise e condensação. A hidrólise é uma etapa de preparação da solução para silanização anterior à aplicação do revestimento ao metal. A hidrólise do silano, realizada comumente em água ou em misturas água/álcool, conduz a formação de grupos silanol (Si—OH) a partir dos grupos alcoxi presentes nas extremidades da molécula de silano, conforme pode ser visto na figura 4[a], (5) (7) (3) (4) (6). Esta etapa deve garantir quantidade suficiente de grupos silanóis na solução para que a formação do revestimento seja efetiva. Abaixo é apresentada uma reação genérica de hidrólise de um silano.

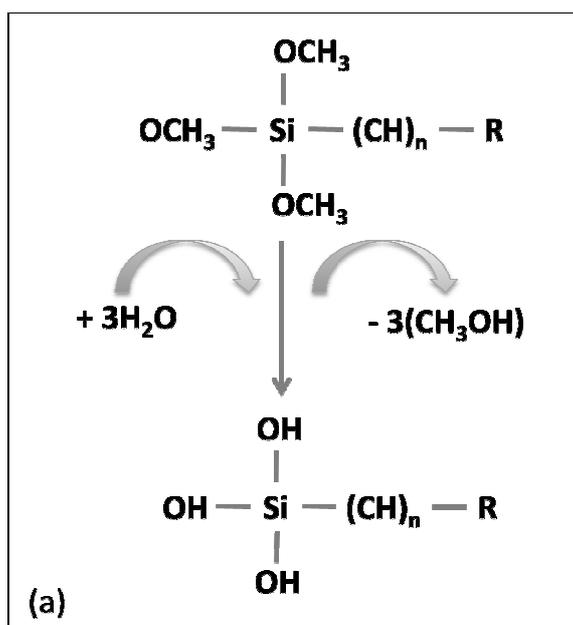


Após a hidrolização, o filme silano é depositado diretamente sobre a superfície metálica a partir da solução. Alguns grupos silanóis (Si–OH) da molécula de silano hidrolisada estabelecem pontes de hidrogênio com os hidróxidos da camada superficial do metal (Me–OH) adsorvendo na superfície. Os grupos silanóis remanescentes, que não se ligaram ao substrato metálico, estabelecem ligações entre si, figura 4[b]. Durante a cura em temperatura ou secagem, ocorrem reações de condensação onde as pontes de hidrogênio são convertidas em ligações metalosiloxano (Me–O–Si) e siloxano (Si–O–Si), conforme esquema da figura 4[c], (4) (7) (6). Na condensação, são liberadas pequenas moléculas de água ou álcool, conforme apresentado nas reações genéricas abaixo.



O revestimento silano no metal está principalmente na forma de siloxano (Si-O-Si), formando uma rede polimérica inorgânica (3). As ligações covalentes metalosiloxano garantem a adesão do revestimento ao substrato.

Os silanos que apresentam o grupo organofuncional R, ainda podem reagir com a resina polimérica do pós-tratamento de pintura, formando ligações covalentes silano/resina. Estas ligações são responsáveis pela boa aderência do pós-tratamento de pintura promovida por alguns revestimentos silanos.



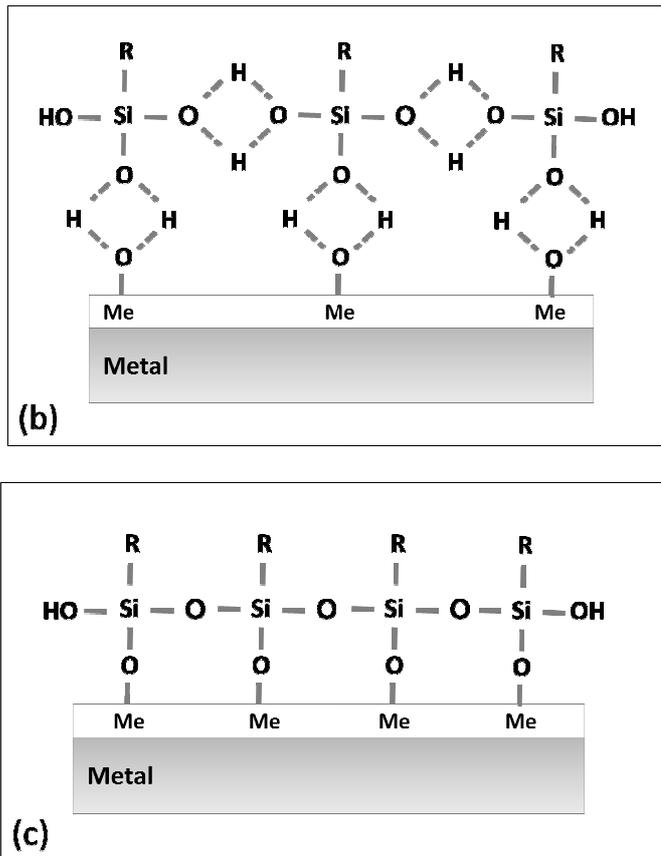


Figura 4 - Representação do mecanismo de formação de um revestimento silano

3.3.4 Hidrólise

Como comentado anteriormente, antes da aplicação do revestimento silano deve ocorrer a hidrólise do silano na solução para que estejam presentes grupos silanol (Si–OH) suficientes e assim, durante a aplicação do revestimento, formem-se as ligações metalosiloxano (Me–O–Si) e siloxano (Si–O–Si). Entretanto, após a hidrólise, e antes da aplicação do revestimento na superfície metálica, o silano pode sofrer reações de condensação na própria solução (mesmo sem aplicação de temperatura), ligando-se a outras moléculas de silano, resultando em uma polimerização lenta e eventual precipitação (ou gelação). A condensação em solução é prejudicial para a qualidade do filme formado e limita a quantidade de grupos silanol disponíveis na solução.

A hidrólise e a condensação ocorrem simultaneamente na solução e por isso, informações sobre a taxa de hidrólise e sobre a taxa de condensação são necessárias. Os fatores que influenciam a cinética e o equilíbrio da hidrólise e da condensação dos silanos são: a natureza do grupo organofuncional, a concentração de silano na solução, o pH da solução, a temperatura, e o tempo de preparação da solução. Como as reações de hidrólise e condensação são catalisadas em pH ácido ou básico, o pH da solução é o fator mais importante que governa a estabilidade dos silanos em solução (6) (4).

A figura 5 mostra a dependência da hidrólise e da condensação com o pH da solução de um silano, descrita por Van Ooij (4). Pode-se perceber que em condições ácidas ou básicas, as taxas de ambas as reações (hidrólise e condensação) são altas, enquanto que perto do pH neutro, as reações são lentas. Ou seja, as duas reações apresentam uma curva em U com mínimos próximos ao pH neutro. Embora ambas as reações sejam catalisadas em meios ácidos e básicos, os dois processos tem diferentes dependências com o pH. A curva de hidrólise está deslocada para direita da curva de condensação e, portanto, existe um pH onde a reação de hidrólise é rápida e a condensação é lenta (4). Logo, o pH da solução pode ser ajustado para máxima hidrólise e mínima condensação das moléculas de silano (5).

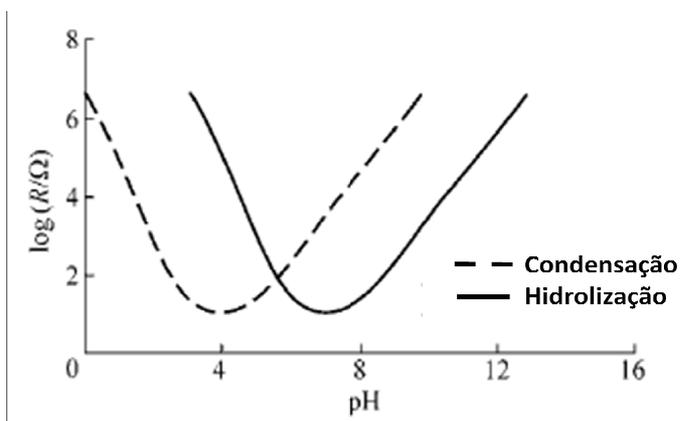


Figura 5 - Variação da taxa de hidrólise e da taxa de condensação de um silano com o pH da solução (4).

Para a redução do pH da solução de silano normalmente utiliza-se ácido acético que é menos agressivo ao substrato. Além disso, o ácido acético evapora rapidamente da superfície (5).

Além do pH, a concentração do silano na solução também tem influência nas taxas de hidrólise e condensação devendo estar entre 1% e, no máximo, 10%, dependendo do tipo de silano empregado (5). Outro fator que pode prevenir a precipitação é a utilização de solventes apropriados para diminuir ou até mesmo eliminar a condensação (4).

Alguns silanos possuem limitada solubilidade em água até que os grupos alcoxi sejam convertidos em grupos silanóis hidrofílicos (5). Assim, precisam ser dissolvidos em soluções contendo solventes. Em geral, os bis-silanos têm limitada estabilidade em água por causa das reações de hidrólise e condensação. Altas concentrações de solventes orgânicos são necessárias para elevar a taxa de hidrólise.

Os tempos de hidrólise também são importantes. Silanos que são altamente hidrofóbicos e necessitam de mais solvente na mistura da solução, hidrolisam mais devagar. Silanos baseados em solução aquosa, como o bis-UPS, hidrolisam muito rápido (15min a 1h). Entretanto, silanos baseados em solução de solvente, como o bis-sulfur, levam de 18h a 48h para hidrolisar (4).

Embora não seja necessário uma hidrólise completa, é preciso haver um número suficiente de grupos ativos Si—OH na solução para que ocorra a ligação do silano com o substrato e a formação da rede siloxano. A quantidade de grupos silanol (Si—OH) varia com o tempo da solução, atingindo um máximo. Com o envelhecimento da solução, ocorrem as reações de condensação e a quantidade de grupos silanol diminui. Portanto, a solução apresenta uma vida útil limitada para deposição do revestimento.

O comportamento dos silanos em solução é variável e depende de vários fatores, alguns silanos apresentam maior estabilidade em solução que outros. Como comentado anteriormente, os bis-silanos, tem baixa estabilidade em água, devido sua alta hidrofobicidade. Entretanto, segundo estudos de Van Ooij e colaboradores (14), a solução com mistura dos silanos bis-amino e VTAS, apresenta uma elevada estabilidade em água. A mistura hidrolisa rapidamente em água e a condensação é praticamente suprimida. Isto ocorre porque os grupamentos amina-secundária do silano bis-amino formam uma ligação de hidrogênio com os grupos silanóis mais estável que a ligação de hidrogênio entre os grupos silanóis.

Um critério utilizado para avaliar a estabilidade da solução é observar se a solução permanece transparente. Uma solução transparente é considerada estável. Quando a solução perde sua estabilidade, torna-se turva devido à condensação dos grupos silanóis. A turbidez ou aparecimento de separação de fases na solução indicam a formação de ramificações ou ciclagens pela condensação dos grupos silanóis (14).

3.3.5 Influência da limpeza da superfície metálica

Antes da deposição de qualquer revestimento em uma superfície metálica é fundamental uma preparação eficiente da superfície. Muitos defeitos que aparecem nos revestimentos são decorrentes de falhas do tratamento preliminar de limpeza e/ou preparação da superfície para receber o revestimento. Preparar a superfície metálica significa executar operações que permitam obter limpeza e outras características necessárias para boa adesão do revestimento (13). No caso dos revestimentos silanos, além da superfície estar livre de sujeiras e depósitos, é desejável a presença de grupos hidroxila na superfície para que a ligação metalosiloxano (Me—O—Si) ocorra. Segundo estudos de Van Ooij e colaboradores (4), tratamentos preliminares da superfície metálica com desengraxantes alcalinos são mais apropriados que desengraxantes ácidos ou neutros para revestimentos silanos por possuírem maior quantidade de grupos hidroxila.

3.3.6 Espessura do revestimento

A deposição do revestimento pode ser feita por imersão em solução, aspersão, pincel e eletrodeposição (4) (5). A deposição por imersão em solução é o método mais utilizado por ser o mais simples e mais barato. A espessura do filme depositado por imersão depende, primariamente, da concentração do silano na solução e é praticamente independente do tempo de imersão, desde que as imersões sejam feitas dentro do tempo mínimo para ocorrência das pontes de hidrogênio (5). A espessura do filme não apresenta variações mesmo que o tempo de imersão varie entre 30 segundos a 30 minutos (4). Isto ocorre porque a adsorção do silano à superfície metálica é instantânea pela formação de pontes de hidrogênio entre os grupos Si—OH do silano em solução e os grupos Me—OH na superfície metálica. Ao contrário do que ocorre para revestimentos com cromato, onde o tempo de imersão é determinante para a espessura do filme formado (14).

Já, a relação entre a espessura do filme e a concentração da solução de silano é diretamente proporcional e praticamente linear, como demonstrado por Van Ooij e Franquet, figura 6.

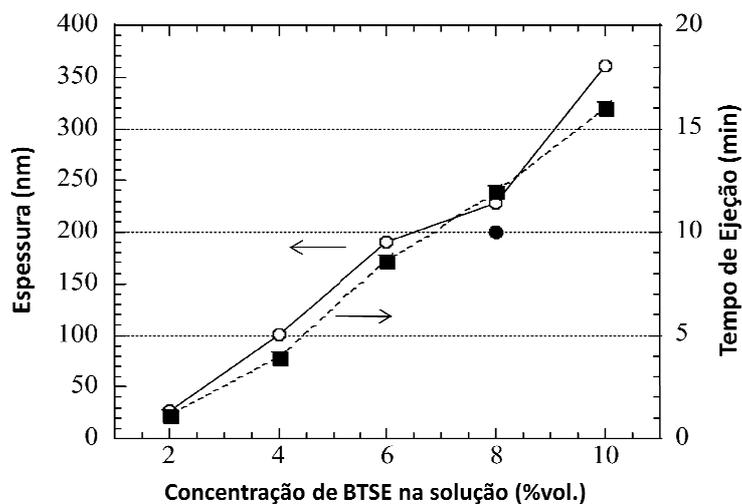


Figura 6 - Efeito da concentração de silano sobre a espessura do filme formado sobre alumínio (15).

A concentração de silano pode ser otimizada para que a deposição do filme seja livre de poros e esteja dentro da faixa de espessura ideal. Tipicamente, utilizam-se soluções de silano com concentrações de 2% como pré-tratamento em amostras que receberão posterior revestimento orgânico (pintura). Para usos como única camada de revestimento protetor, utiliza-se, normalmente, concentrações de 5% (3) (14).

3.3.7 Cura do revestimento

A cura ou secagem do revestimento silano é uma etapa da formação do revestimento que ocorre após a deposição deste. Esta etapa deve garantir uma reticulação adequada do filme para formação de uma densa camada de ligações siloxano (Si–O–Si) que assegure a eficácia do revestimento, uma vez que, o revestimento silano oferece proteção por barreira. Segundo estudos de Fraquet e colaboradores, as reações de condensação dos grupos silanois que reticularão e formarão as ligações siloxano são aceleradas pelo aumento da temperatura de cura (4) (5). Ainda, segundo seus estudos, a cura dos filmes resulta em redução da espessura (figura 7), pois com a reticulação formam-se filmes mais densos.

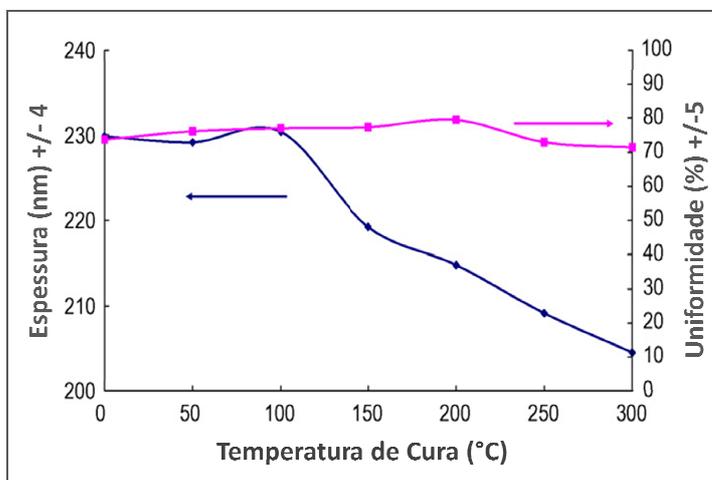


Figura 7 - Espessura do filme de BTSE 5% depositado em alumínio em função da temperatura de cura (pmt - peak metal temperature) (16).

Existe, portanto, uma temperatura ótima de cura para maximizar as propriedades do revestimento. O tempo de permanência na temperatura também tem influencia na cura do revestimento. A cura pode ser realizada em temperaturas menores se tempos maiores de residência no forno forem utilizados. Em outro estudo, Fraquet e colaboradores analisaram a espessura e o índice de refração de filmes BTSE 5% depositados sobre alumínio para diferentes tempos de permanência no forno a 200°C. Observa-se, figura 8, que a espessura do filme diminui com o aumento do tempo devido à maior densificação. Ao contrário, o índice de refração aumenta com o aumento do tempo de permanência no forno, pois a maior densificação leva a perda de transparência do filme (aumento do índice de refração). As temperaturas e os tempos de cura ideais variam conforme o tipo de silano e metal, e, portanto, estes parâmetros devem ser avaliados para cada combinação silano/metálico.

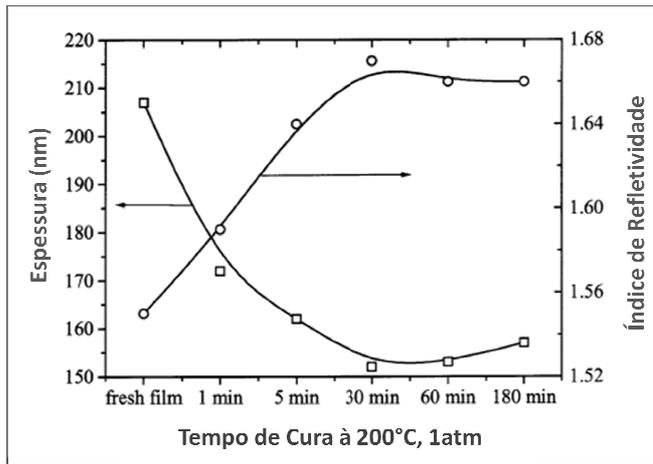


Figura 8 - Variação da espessura e do índice de refração de um filme de BTSE 5% sobre alumínio em função do tempo de permanência no forno (17).

3.3.8 Mecanismo de proteção do revestimento silano

O mecanismo de proteção contra corrosão oferecido pelo revestimento silano é por barreira. Os silanos não apresentam nenhum tipo de atividade eletroquímica quando em solução ou no estado sólido (4). Os silanos não se reduzem ou se oxidam, a menos que apresentem um grupo funcional com essa característica. No entanto, a grande maioria dos grupos funcionais presentes em silanos não apresenta atividade eletroquímica (4).

Para que a corrosão ocorra são necessários o eletrólito, o cátodo, o ânodo e uma ligação entre os dois últimos. Na corrosão atmosférica de peças metálicas, o cátodo e o ânodo estão, intrinsecamente, nas heterogeneidades da peça e o eletrólito na umidade do ar. O mecanismo por barreira funciona pelo bloqueio do acesso do eletrólito a peça metálica, figura 9.

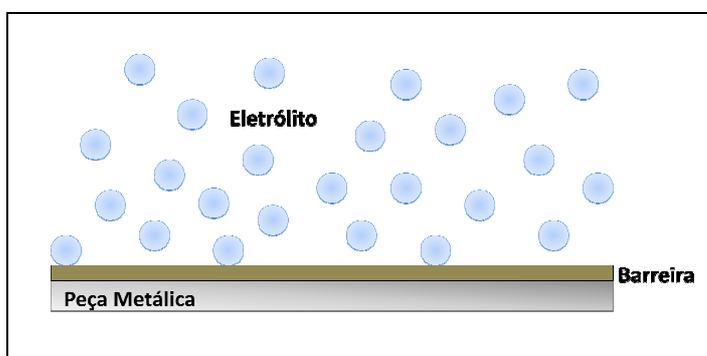


Figura 9 - Representação do mecanismo de proteção por barreira.

Van Ooij, em seu trabalho (4), descreve a avaliação, pela técnica de polarização potencioestática, de painéis de alumínio AA2024-T3 tratados com bis-sulfur após 5h de imersão em NaCl 0,6M, figura 10.

Pode-se observar que tanto a densidade de corrente catódica como anódica foram reduzidas mais de duas ordens de grandeza após o tratamento com silano comparando com o painel sem tratamento. O E_{corr} e a forma da curva, no entanto, não apresentaram significativa variação após a deposição do silano. Isto indica que o silano atua, basicamente, como barreira física à corrosão.

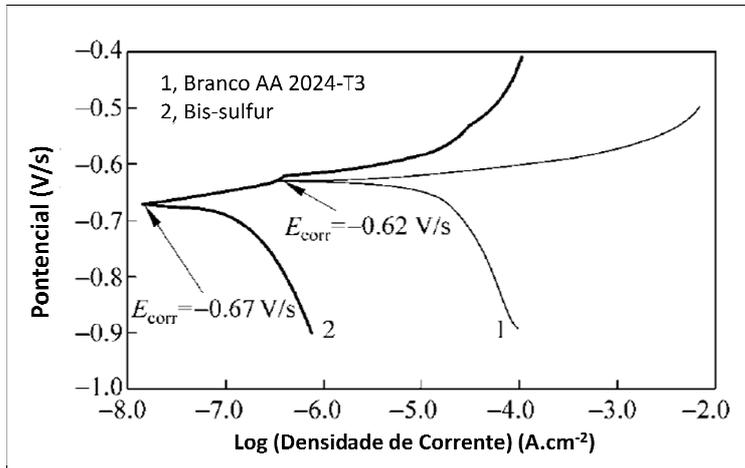


Figura 10 - Curvas de polarização do alumínio tratado com e sem silano bis-sulfur, após 5h de imersão em NaCl 0,6M (4).

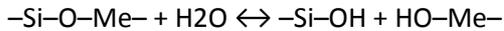
Uma propriedade importante para os filmes silanos é a hidrofobicidade, assim, conseguem dificultar o alcance da água (eletrólito) à interface silano/metálico. Segundo estudos de Van Ooij (4), o ângulo de contato da água com um filme bis-silano suficientemente reticulado é 90°, indicando que a água não molha o revestimento.

A baixa molhabilidade inicial dos filmes silanos permanece após a imersão em água ou solução salina por algumas semanas, no entanto, eventualmente, o ângulo de contato diminui. Isto indica que as ligações siloxano (Si–O–Si) são reversíveis e lentamente hidrolisam formando novamente os grupos silanol (Si–OH) que as deram origem (4) (5). Ou seja, os filmes silanos não podem proteger o metal indefinidamente (4). Entretanto, como a hidrólise é uma reação reversível, as ligações siloxano podem ser refeitas se ocorrer um novo processo de secagem.



A natureza da ligação metal/silano ainda não é bem compreendida, mas estudos indicam que esta ligação apresenta um alto caráter iônico (5) (4). Por este motivo, a quebra da ligação metalosiloxano por ataque das moléculas polares de água é mais acentuada e bem mais rápida que a reversão da ligação siloxano. Logo, é fundamental que a rede siloxano seja suficientemente hidrofóbica e impeça que a água alcance a interface. Caso contrário, ocorrerá a hidrólise da ligação metalosiloxano com

formação de grupos silanóis e hidróxidos metálicos hidrofílicos **(4) (3)**. Como resultado, mais água será atraída para a superfície metálica e a corrosão iniciará.



Então, o desempenho do revestimento silano depende da hidrofobicidade do filme, da densidade de reticulação, da molhabilidade do metal pela solução de silano e da espessura do revestimento **(4)**. Quanto maior a hidrofobicidade, a reticulação da rede siloxano, o número de ligações metalosiloxano e a espessura do filme, maior a resistência do revestimento silano.

Sabe-se, ainda, que alguns filmes silanos podem apresentar pequenos defeitos como micro trincas, micro poros ou áreas com baixa reticulação que em contato com espécies agressivas atuam como caminho preferencial para início da corrosão **(8) (9) (10) (11)**. Quanto mais homogêneo for o filme, melhor o efeito barreira. Embora a espessura aumente o efeito hidrofóbico do filme, filmes muito espessos podem ser muito quebradiços, limitando o seu desempenho **(4)**.

Van Ooji e colaboradores compararam a resistência à corrosão do silano γ -APS e do silano BTSE **(4)**. Neste estudo, foi avaliada a resistência de cada silano separadamente e a resistência conjunta, em duas formas: um revestimento a partir da mistura dos silanos e outro revestimento de duas imersões (primeiro em BTSE e depois em γ -APS). O revestimento de duas imersões apresentou os melhores resultados. O BTSE garante a formação de um filme hidrofóbico na interface que reduz a difusão de água e o subsequente tratamento com γ -APS garante a adesão tanto ao silano BTSE como ao posterior tratamento de pintura pela presença dos grupos amina primária. Atuando isoladamente, o revestimento de γ -APS promove boa adesão entre o metal e o revestimento orgânico, mas não promove boa resistência à corrosão. O γ -APS é muito hidrofílico o que resulta em difusão de água para interface. O revestimento formado a partir da mistura dos silanos não é tão hidrofóbico quanto o revestimento BTSE, mas apresenta uma resistência razoável.

É fundamental que as moléculas de silano sejam hidrofóbicas e não apresentem grupos funcionais hidrofílicos. Por exemplo, filmes do silano bis-amino – Bis-(trimetoxisililpropilamino) – não conferem boas propriedades contra corrosão. Embora os bis-silanos sejam, em geral, hidrofóbicos, a presença do grupo amina secundária no silano bis-amino limita seu desempenho. Os grupos amina secundária atraem moléculas de água e íons de cloro para o revestimento favorecendo o processo de corrosão **(4)**.

3.3.9 Bis-silanos e Mono-silanos

Diferentes estudos comprovam a eficiência da grande maioria dos silanos pesquisados atualmente quando aplicados como pré-tratamento sob camadas de revestimentos orgânicos. Em muitos casos, os sistemas, silano/revestimento orgânico, resistem mais de 1000h em névoa salina sem apresentar descolamento ou corrosão (18). Já, em aplicações como revestimento único para proteção contra corrosão, apenas alguns silanos atingem uma eficiência razoável. Dois bons exemplos são o bis-sulfur e o BTSE. Estes dois bis-silanos apresentam desempenho comparável com revestimentos cromatizados quando aplicados sem pós-tratamento de pintura. Estudos indicam resistências de 360h em névoa salina (18).

O motivo pelo qual bis-silanos apresentam melhores desempenhos que mono-silanos está ligado à reticulação do filme formado. Quando se compara um filme de BTSE - Bis-1,2-(triethoxisililetano) - com um filme de MTS - Metiltrimetoxisilano - depositados sob as mesmas condições e a partir de uma solução com mesma concentração, confirma-se o melhor desempenho do bis-silano (4). A figura 11 apresenta as moléculas de BTSE e MTS. O BTSE forma um filme denso e tridimensionalmente reticulado devido ao maior número de grupos silanóis disponíveis na molécula. O filme de MTS apresenta maior permeabilidade à água devido à mobilidade dos grupos metil da molécula. O filme de BTSE é mais rígido e apresenta menores taxas de difusão para água.

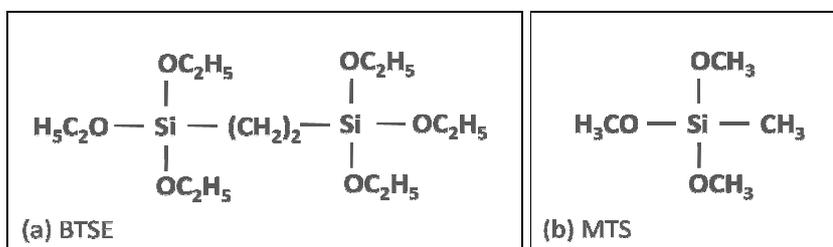


Figura 11 - Representação da molécula de (a) BTSE; (b) MTS.

Como os bis-silanos apresentam o dobro da quantidade de grupos Si—OH na molécula que os mono-silanos, os bis-silanos reagem com o substrato e formam uma alta densidade de ligações Si—O—Me e, simultaneamente, formam um filme reticulado (Si—O—Si) com uma espessura apreciável. Os mono-silanos não possuem essa capacidade, conforme pode ser observado no esquema da figura 12[a]. Filmes bis-silanos apresentam uma alta densidade de ligações siloxano e metalosiloxano (18), figura 12[b].

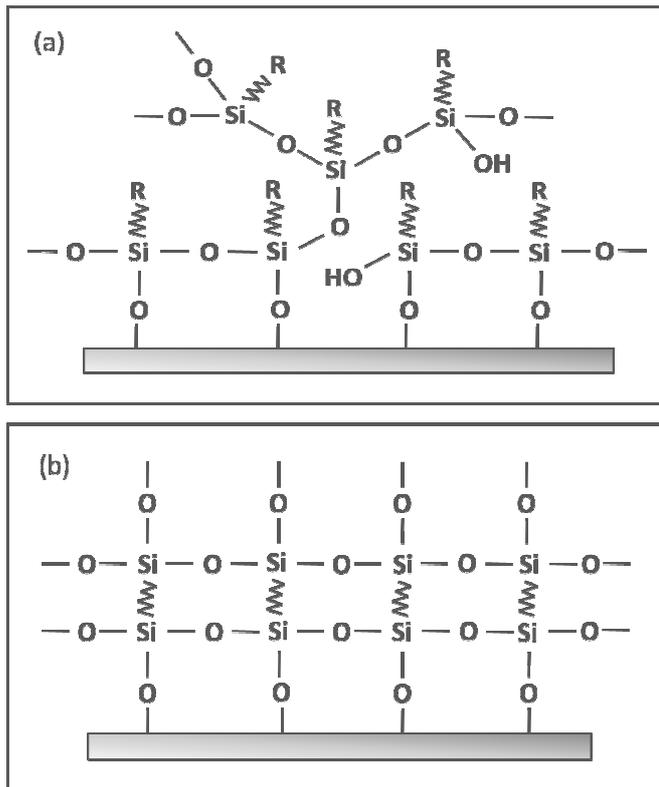


Figura 12 - Mecanismo de ligação: (a) Mono-silano, (b) Bis-silano (18).

Filmes do silano bis-sulfur, também chamado de BTESPT – Bis-(trietoxisililpropiltetrasulfide) – apresentam muito boas propriedades contra corrosão. O filme desse silano é mais hidrofóbico que outros silanos porque além de apresentar uma maior reticulação comum aos bis-silanos, o BTESPT possui em sua estrutura uma cadeia de enxofre (4) (5). O enxofre é hidrofóbico por natureza e, por isso, a hidrofobicidade do silano é incrementada com a presença dessa cadeia de enxofre (18). Entretanto, a solução de BTESPT não molha muito bem o metal o que acarreta na formação de um filme poroso com baixa densidade de ligações metalosiloxano. Para contornar o problema, misturas dos silanos BTESPT e bis-amino são utilizadas (4). O BTESPT compensa a hidrofobicidade do bis-amino e o silano bis-amino garante a molhabilidade do metal pela solução. O filme formado da mistura é suficientemente hidrofóbico para promover excelente proteção contra corrosão (4). Além disto, o grupo amina secundária tem um efeito catalítico na condensação dos grupos silanóis que resulta em uma maior reticulação do filme formado pela mistura dos silanos em solução. Uma desvantagem da aplicação deste filme é a curta vida útil da solução e o alto teor de solvente utilizado.

Como bis-silanos, em geral, não apresentam um grupo organofuncional disponível para reagir com o revestimento orgânico de um tratamento subsequente, comumente costuma-se utilizar revestimentos silanos com duas imersões. A primeira imersão em um bis-silano para garantir a hidrofobicidade do filme e a boa adesão ao substrato, e a segunda imersão em um mono-silano com

grupo organofuncional, figura 13. O mono-silano liga-se ao bis-silano e garante a adesão com o revestimento orgânico (8).

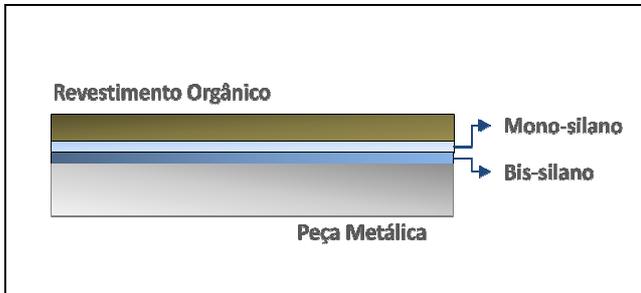


Figura 13 - Revestimento silano duas imersões: 1ª imersão em um bis-silano e 2ª imersão em um mono-silano.

Outra vantagem de utilizar o revestimento com duas imersões é garantir uma orientação adequada do grupo organofuncional do mono-silano. Em alguns casos, especialmente com aminosilanos, os mono-silanos tendem a adsorver na superfície metálica com orientação invertida, conforme figura 14. Apenas a orientação (c) permite bom desempenho para adesão do revestimento orgânico (15). Também, por este motivo, os revestimentos com duas imersões, sendo a primeira em uma solução de bis-silano, apresentam bons resultados.

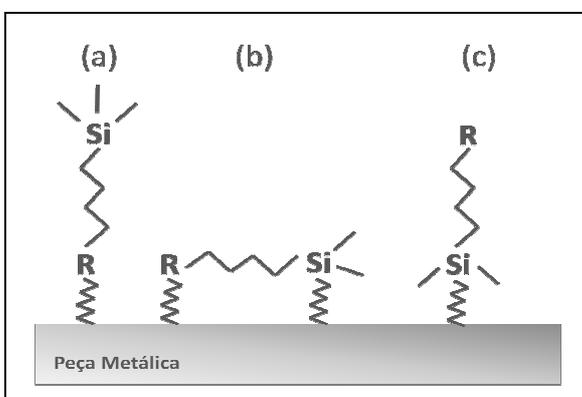


Figura 14 - Modelo dos tipos de absorção de mono-silanos na superfície metálica (15).

Quando se utiliza estes revestimentos com duas imersões é importante analisar a etapa de cura da primeira camada (8). A primeira camada de silano não deve estar totalmente reticulada antes da aplicação da segunda camada com mono-silano, pois deve haver grupos silanóis disponíveis na primeira camada para que ocorra a ligação do mono-silano durante a segunda imersão. Por isso, é necessária uma cura parcial da primeira camada em temperaturas menores. Entretanto, após a aplicação da segunda camada, deve ocorrer a reticulação completa das duas camadas para garantir melhores propriedades. Uma preocupação na aplicação destes revestimentos silano com duas

imersões é a possível dissolução parcial da camada inferior durante a formação da camada superior, já que a camada inferior está apenas parcialmente reticulada. Para minimizar o problema, costuma-se utilizar uma solução a base de água para deposição da segunda camada, já que, na maioria dos casos, a primeira camada é formada por um bis-silano que é pouco solúvel em água. Outro ponto é utilizar pequenos tempos de imersão que evitam a dissolução da primeira camada e, como mencionado anteriormente, não tem influência sobre a espessura da segunda camada **(8)**.

3.3.10 Interação dos silanos com os diferentes tipos de substratos

A interação da solução de silano com o substrato durante a deposição e, conseqüentemente, a estabilidade da ligação metalosiloxano varia conforme o tipo de substrato. O tratamento do alumínio e do aço com silano é mais fácil do que o tratamento para o aço galvanizado, pois ligações mais estáveis são formadas com os dois primeiros **(4) (5)**. Segundo Van Ooij, isto ocorre por que:

- ❖ A janela de pH para o alumínio é diferente da janela para o aço galvanizado **(19)**;
- ❖ A ligação covalente Al—O—Si é instantaneamente formada na solução entre os grupos silanóis e o alumínio, e a ligação formada é menos iônica que a ligação Zn—O—Si;
- ❖ O alumínio no óxido (Al_2O_3) da superfície metálica é trivalente e pode formar diferentes silicatos, o zinco no óxido da superfície metálica (ZnO) é divalente e não forma silicatos. Como conseqüência, o alumínio forma ligações covalentes Al—O—Si que podem interpenetrar na rede de siloxano durante a cura formando uma camada interfacial no revestimento (20). Na interação do silano com o substrato de zinco não ocorre a formação desta camada interfacial, figura 15.
- ❖ O óxido de alumínio tem afinidade com silicatos. O espaçamento dos grupos hidroxila no alumínio encaixa com o espaçamento dos grupos silanóis em oligômeros silanos utilizados em revestimentos.

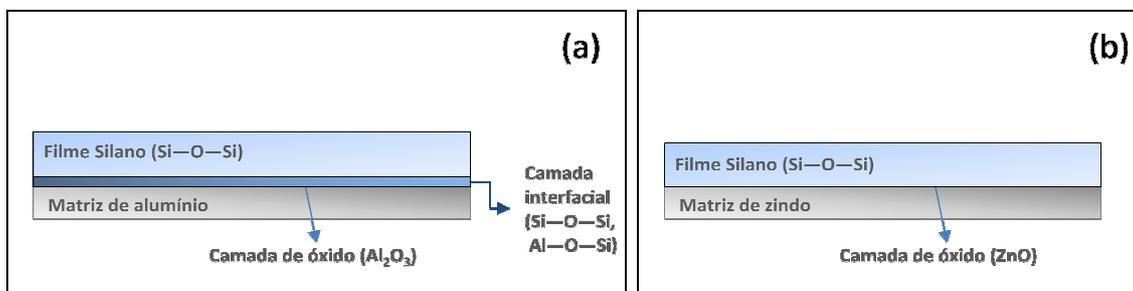


Figura 15 - Representação da estrutura de ligação do silano com: (a) Matriz de alumínio (AA 2024-t3) e (b) Matriz de zinco **(4)**.

Embora os bis-silanos, como discutido anteriormente, apresentem boas propriedades contra corrosão, o seu desempenho é extremamente dependente do tipo de superfície e das condições de preparo desta. Segundo estudos de Van Ooij, o bis-sulfur, que é um silano hidrofóbico, tem um bom desempenho quando aplicado sobre o alumínio (AA 2024-T3), mas não apresenta tão bom desempenho quando aplicado ao aço galvanizado (20). Isto acontece porque o alumínio tem uma energia de superfície maior que o aço galvanizado (tabela 2), e por isso, o bis-sulfur consegue molhar o alumínio e não consegue molhar o aço galvanizado. Como resultado, o filme silano depositado sobre o aço galvanizado não é homogêneo, figura 16[b]. A corrosão inicia nas heterogeneidades onde o filme não está cobrindo o aço galvanizado adequadamente. Já a mistura bis-sulfur/bis-amino melhora a resistência à corrosão do aço galvanizado. Isto ocorre porque a adição de pequenas quantidades do bis-amino torna a solução de silanos suficientemente hidrofílica para molhar o óxido de zinco na superfície do substrato. O bis-sulfur presente na solução garante a formação de um filme suficientemente hidrofóbico para oferecer a proteção contra corrosão, figura 16[c]. Ao contrário, um filme formado apenas com bis-amino é muito hidrofílico e atrai íons Cl^- devido aos grupos amina secundária (20), figura 16[a]. A mistura bis-sulfur/bis-amino tem um excelente desempenho tanto na proteção do aço galvanizado como do alumínio. A mistura dos silanos em quantidades ótimas (3/1) garante um efeito sinérgico e ótimos resultados (20).

Tabela 2 - Energia de superfície dos óxidos no Alumínio e no Aço Galvanizado (20).

Substrato	Energia de superfície (mJ/m^2)
Alumínio (AA 2024-T3)	73,9
Aço Galvanizado (HDG)	54,6

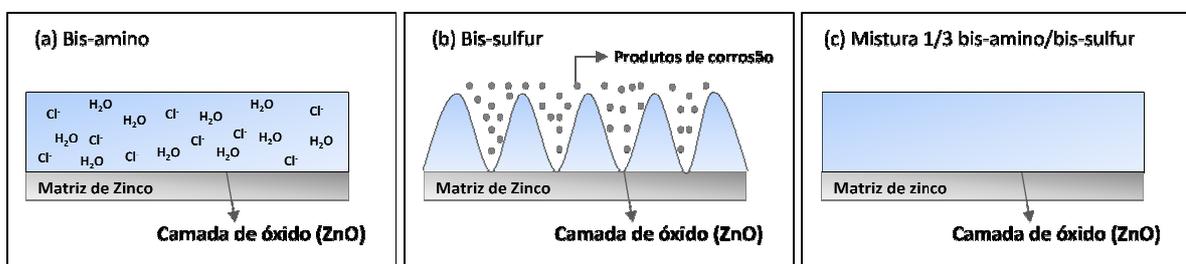


Figura 16 - Figura esquemática do revestimento com (a) Bis-amino, (b) Bis-sulfur e (c) Mistura (20) (4).

Como mencionado anteriormente, o pH tem forte influência sobre a estabilidade da solução de silano. O pH também tem influência sobre a estabilidade do óxido na superfície metálica. Diferentes

metais tem diferentes pH para regiões de passividade (14). O alumínio é passivo entre os pH 4 e 9 e o zinco entre 6 a 12, conforme Diagramas de Pourbaix (figura 17 e 18).

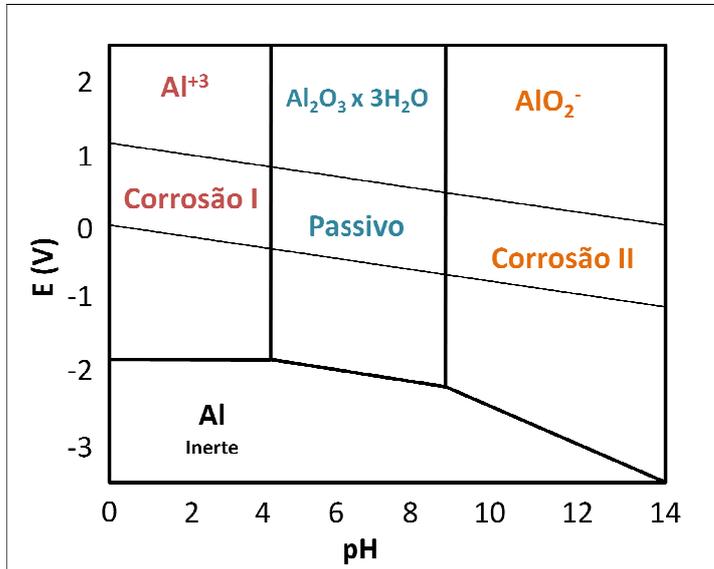


Figura 17 - Diagrama de Pourbaix do Alumínio (3).

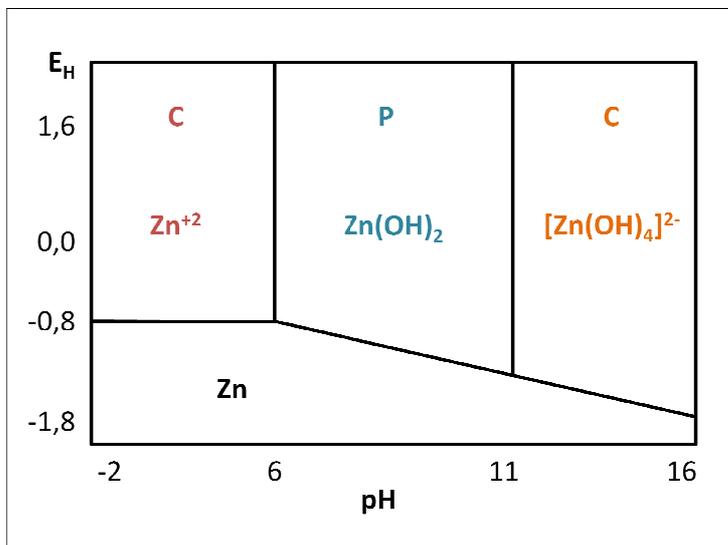


Figura 18 - Diagrama de Pourbaix do Zinco (água, 25°, 1atm) (12).

Em estudos, Danqing Zhu e Van Ooij (14), avaliaram os efeitos sobre a estrutura do filme silano quando o pH da solução para deposição do filme está na região de dissolução da superfície metálica, especialmente, em pH ácido. Neste estudo, substratos de alumínio e aço galvanizado foram revestidos com mistura dos silanos bis-amino e VTAS, figura 19. O desempenho da mistura é comparável ao desempenho de revestimentos com cromatos, especialmente se utilizado sob revestimentos orgânicos. Uma vantagem desta mistura é ser baseada em solução de água. Não é

necessária a adição de solventes, minimizando os problemas com emissão de VCO's (compostos orgânicos voláteis). A partir das análises de FTIR-RA, constataram que para o alumínio não são observadas grandes variações nos espectros para os diferentes pH's analisados (3,3 – 3,7 – 5,8), conforme pode-se observar na figura 20. O pico em 1622cm^{-1} refere-se ao NH do bis-amino. Os picos em 1147 e 1046cm^{-1} são atribuídos ao alongamento assimétrico das ligações Si—O. Já, para o aço galvanizado, são observadas diferenças nos espectros para os diferentes pH's, conforme pode ser visto na figura 21. Os picos em 1575 , 1149 , 1016 e 903 são referentes aos carbonatos formados da reação do óxido de zinco com o CO_2 da atmosfera. Estes picos são observados para as soluções com pH 3,3 e 3,7 que são bem menores que o pH de passividade do zinco. Para o pH 5,8 estes picos não são pronunciados indicando que neste pH não ocorre corrosão severa do zinco. A dissolução dos óxidos metálicos na solução afeta a estrutura e o desempenho do revestimento. Como demonstrado neste trabalho, em pH's menores que 6 ocorre uma severa dissolução do óxido para substratos de zinco, logo, soluções com pH's muito ácidos não são apropriadas para aplicação do revestimento silano em superfícies de zinco (19) (14).

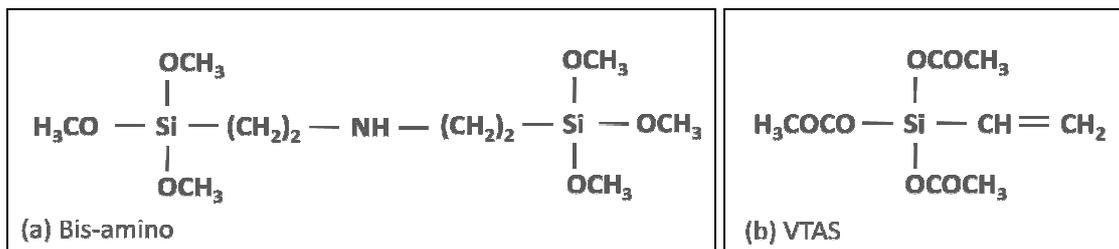


Figura 19 - Representação da molécula de (a) Bis-amino; (b) VTAS.

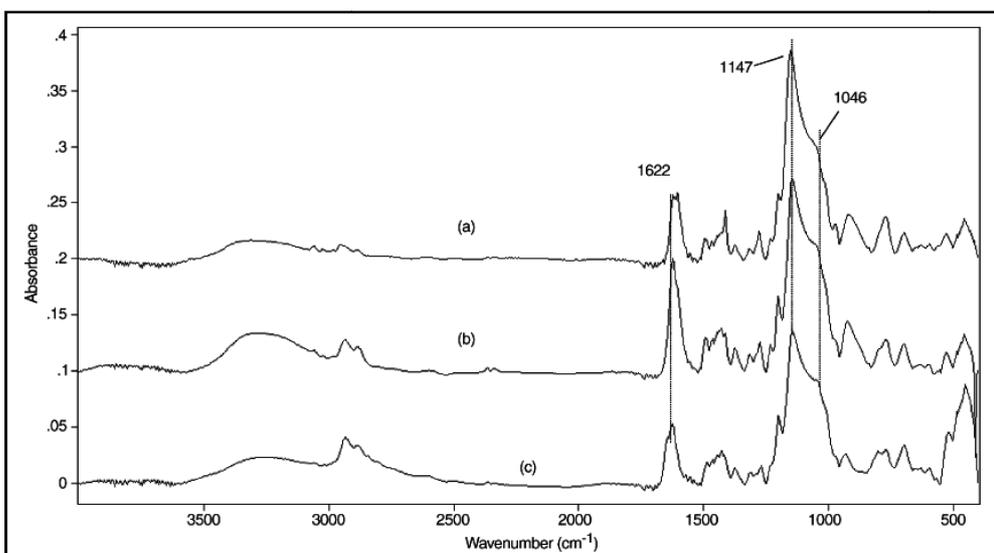


Figura 20 - Espectro FTIR-RA do filme silano em alumínio (AA 2024-T3): (a) bis-aminosilane/VTAS (5%, 1/2, pH 3,3), (b) bis-aminosilane/VTAS (5%, 1,5/1, pH 3,7) e (c) bis-aminosilane/VTAS (5%, 5/1, pH 5,8) (14).

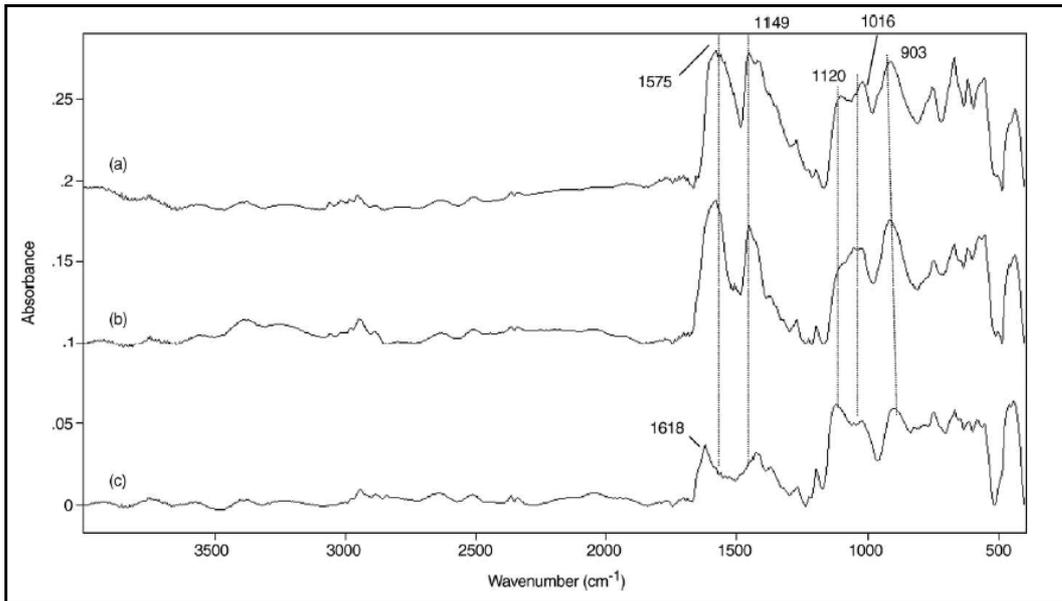


Figura 21 - Espectro FTIR-RA do filme silano em aço galvanizado (HDG): (a) bis-aminosilane/VTAS (5%, 1/2, pH 3,3), (b) bis-aminosilane/VTAS (5%, 1,5/1, pH 3,7) e (c) bis-aminosilane/VTAS (5%, 5/1, pH 5,8) **(14)**.

3.4 BTSE

O Bis-1,2-(trietoxisililetano) é um bis-silano não funcional que apresenta 6 grupos etoxi hidrolisáveis e uma cadeia curta de carbono entre os átomos de silano, figura 22.

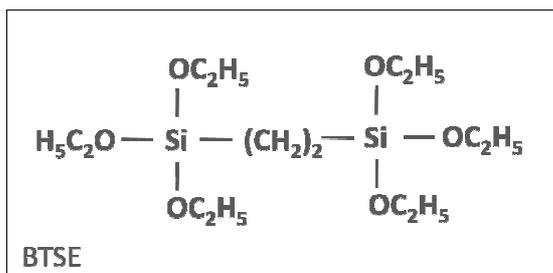


Figura 22 - Representação da molécula de BTSE.

Em geral, bis-silanos são hidrofóbicos e por isso, para que ocorra a hidrólise é necessária a adição de solventes, como etanol ou metanol, na solução. Segundos estudos de Van Ooij, a solução de BTSE em água/etanol tem a maior estabilidade em pH 4,5 apresentando a maior taxa de hidrólise e a menor taxa de condensação **(4)**.

Por ser um bis-silano, o filme de BTSE pode formar uma rede densa e tridimensionalmente reticulada que confere boa hidrofobicidade ao filme. Segundos estudos de Fraquet, o BTSE atinge cura completa depois de 30min à 200°C **(21)**.

O mecanismo de formação do filme de BTSE segue o descrito anteriormente. Após a hidrólise, os grupos silanóis formam pontes de hidrogênio com os hidróxidos da superfície metálica e entre si. Após a condensação, são estabelecidas as ligações, figura 23.

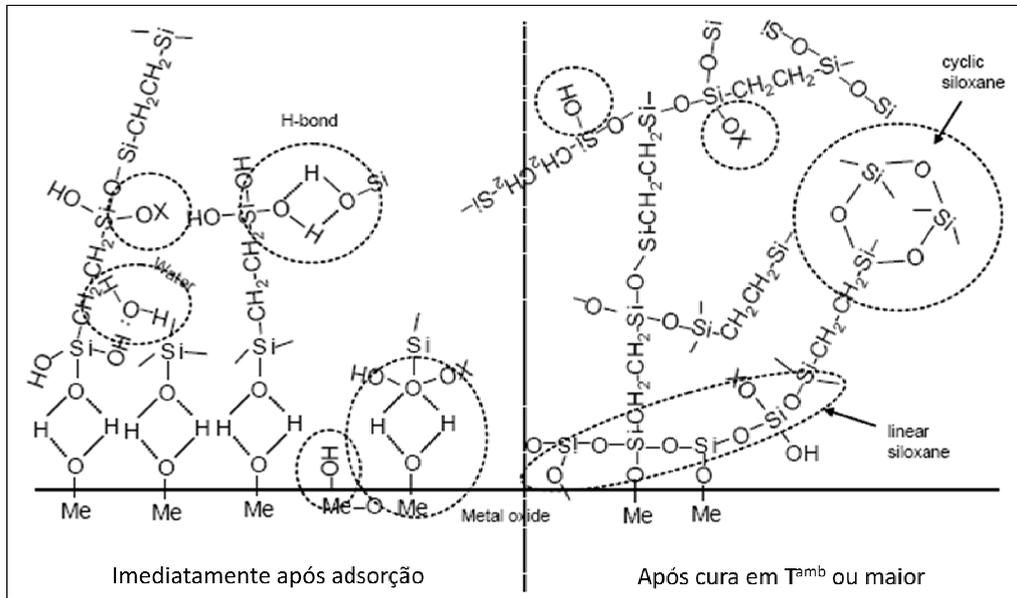


Figura 23 - Representação do mecanismo de formação do revestimento silano (20).

3.5 Silanos modificados

Alguns dos objetivos da modificação dos filmes silanos, segunda Van Ooij, é melhorar as seguintes desvantagens dos revestimentos silanos em comparação com revestimentos de cromatos (4):

- ❖ Filmes silanos são muito finos (200-300nm). Isto limita sua capacidade de promover uma longa proteção contra corrosão sem a utilização de pós-tratamentos com revestimentos orgânicos;
- ❖ Revestimentos com cromatos possuem propriedades *self-healing* que nem os silanos, nem qualquer outro potencial substituto para a cromatização possuem. Quando surgem pequenos defeitos no revestimento cromatizado, o cromo hexavalente, presente na forma CrO_4^{2-} , se reduz para o estado trivalente formando uma camada passiva de Cr(OH)_3 na superfície do metal;
- ❖ Os filmes silanos são transparentes e não permitem que se confirme a formação do filme após a imersão na solução pela presença de cor, como nos filmes cromatizados.

Para melhorar estas desvantagens, Van Ooij e colaboradores desenvolvem estudos com silanos modificados nas seguintes linhas (4):

- ❖ Aumentar a espessura do revestimento silano melhorando as propriedades de proteção contra corrosão pela adição de nanopartículas como alumina e sílica;
- ❖ Modificar os filmes silanos com inibidores orgânicos ou inorgânicos lixiviáveis para conferir propriedades *self-healing* ao revestimento silano;
- ❖ Colorir os filmes silanos pela adição de corantes.

3.6 Silanos com Inibidores

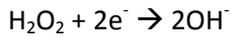
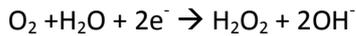
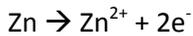
Inibidores de corrosão são substâncias ou misturas de substâncias que, quando presentes em pequenas concentrações no meio corrosivo, reduzem ou eliminam a corrosão **(1) (12)**. Os inibidores de corrosão podem ser divididos em anódicos e catódicos. Os inibidores anódicos atuam retardando ou impedindo a reação no ânodo. Em geral, os inibidores anódicos reagem com o produto da dissolução anódica formando um filme insolúvel e aderente sobre a superfície. Os inibidores catódicos atuam retardando as reações catódicas. São substâncias que fornecem íons metálicos capazes de reagir com a alcalinidade catódica (OH^-), produzindo compostos insolúveis. Estes compostos insolúveis envolvem a área catódica, impedindo a difusão do oxigênio e a condução de elétrons **(1) (12)**.

Como descrito anteriormente, os revestimentos silanos oferecem proteção contra corrosão por barreira. Por isso, para efetiva proteção é essencial que a rede siloxano seja densa e hidrofóbica e evite a penetração do eletrólito. Entretanto, filmes silanos podem apresentar pequenos defeitos como micro trincas, micro poros ou áreas com baixa reticulação que em contato com espécies agressivas atuam como caminho preferencial para início da corrosão **(8) (9) (10) (11)**. Assim, uma maneira de melhorar o desempenho do revestimento silano é introduzir propriedades de inibição de corrosão. Para tanto, pode-se adicionar ao revestimento pequenas quantidades de espécies químicas com propriedades inibidoras de corrosão, especialmente espécies com propriedades *self-healing*. Estas espécies devem inibir o processo de corrosão sem causar um impacto negativo nas propriedades de barreira e nas funcionalidades do revestimento silano **(10)**.

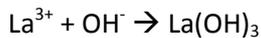
O efeito *self-healing* é uma das grandes vantagens dos revestimentos com cromatos. Quando surgem pequenos defeitos no revestimento cromatizado, o cromo hexavalente, presente na forma CrO_4^{2-} , se reduz para o estado trivalente formando uma camada passiva de $\text{Cr}(\text{OH})_3$ na superfície do metal.

Um exemplo de espécies químicas que podem ser utilizadas como inibidor de corrosão em revestimentos silanos são os sais de terras raras **(10) (22)**. Os sais de terras raras apresentam boas propriedades como inibidores de corrosão e, ao contrário dos cromatos, são ambientalmente aceitos.

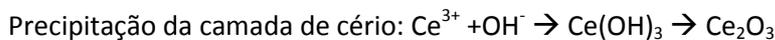
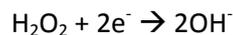
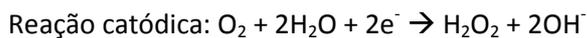
Segundo estudos, os íons de lantânio, quando utilizado como inibidores de corrosão, oferecem proteção ao aço galvanizado pela formação de um filme de La_2O_3 e $\text{La}(\text{OH})_3$ e pequenas quantidades de $\text{Zn}(\text{OH})_2$ e ZnO **(10) (23)**. As reações apresentadas a seguir sugerem o mecanismo de formação da camada de conversão de La para o aço galvanizado.



Nas áreas catódicas, devido ao aumento local do pH produzido pela reação de redução da água com oxigênio, ocorre a deposição dos hidróxidos de La, conforme a reação:



O nitrato de cério, segundo estudos, também apresenta boas propriedades contra corrosão quando utilizado como revestimento de conversão ou como inibidor de corrosão em água para o aço galvanizado. A precipitação de uma camada de óxidos e/ou hidróxidos de cério dificulta as reações corrosivas na superfície metálica. Os íons de cério atuam como inibidores de corrosão pela inibição das reações catódicas reagindo com as hidroxilas (OH^-) formadas na reação catódica **(9)**, conforme as reações abaixo.



Palanivel, Van Ooij e colaboradores estudaram **(24)** os efeitos da adição de alguns inibidores ao filme silano bis-amino/VTAS sobre amostras de alumínio (AA2024-T3). Foram avaliados os inibidores orgânicos benzotriazole e tolytriazole e o inibidor inorgânico nitrato de cério. Estes inibidores suprimem a corrosão pela formação de uma camada passiva na superfície ou pela formação de complexos com os metais da liga. Estes compostos não são tóxicos e são ambientalmente aceitos quando comparados aos cromatos **(24)**. Neste trabalho, os autores avaliaram a resistência a corrosão das amostras com diferentes concentrações de inibidor e a capacidade do inibidor de promover o efeito *self-healing*. A eficiência dos inibidores no revestimento silano depende da solubilidade do inibidor, da lixiviabilidade do inibidor, da permeabilidade do revestimento silano e da

compatibilidade entre o silano e o inibidor **(24)**. A figura 24 mostra os resultados de polarização obtidos para as amostras revestidas com os silanos e o inibidor nitrato de cério. Para as amostras com 1000 e 2000 ppm de nitrato de cério é observado um deslocamento do potencial de corrosão (E_{corr}) na direção catódica. Também observa-se uma redução no valor de densidade de corrente da reação catódica. Isto significa que o inibidor produz um efeito eletroquímico. O nitrato de cério atua bloqueando as áreas catódicas da superfície metálica e, conseqüentemente, reduzindo a taxa de corrosão. O decréscimo de ambos, I_{corr} e E_{corr} , indica que o inibidor não interage com a rede do silano, podendo assim solubilizar quando ocorrer penetração de eletrólito no filme proporcionando um efeito eletroquímico ao revestimento.

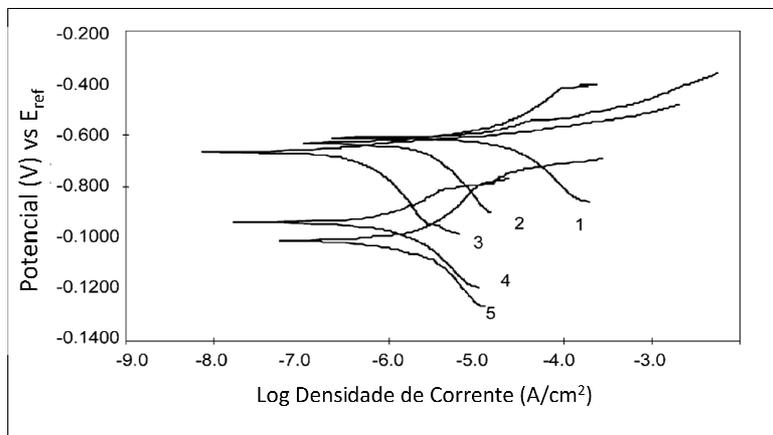


Figura 24 - Curvas de polarização para: (1) Branco; (2) Apenas revestimento silano; (3) Silano com 100ppm de nitrato de cério; (4) Silano com 1000ppm de nitrato de cério; (5) Silano com 2000ppm de nitrato de cério **(24)**.

As amostras revestidas com os silanos e o inibidor tolytriazole apresentaram uma diminuição da densidade de corrente catódica, logo mostraram uma melhora na resistência à corrosão em relação à amostra tratada apenas com os silanos. Como pode ser visto na figura 25, o desempenho aumentou com o aumento da concentração de inibidor. Resultados similares foram obtidos para as amostras revestidas com os silanos e o inibidor benzotriazole. A redução na I_{corr} indica um efeito de bloqueio geométrico dos sítios ativos na superfície metálica. Estes inibidores reagem com a superfície metálica e formam complexos do metal que não são reativos. Logo, o inibidor fica imobilizado na superfície metálica e proporciona uma diminuição no I_{corr} .

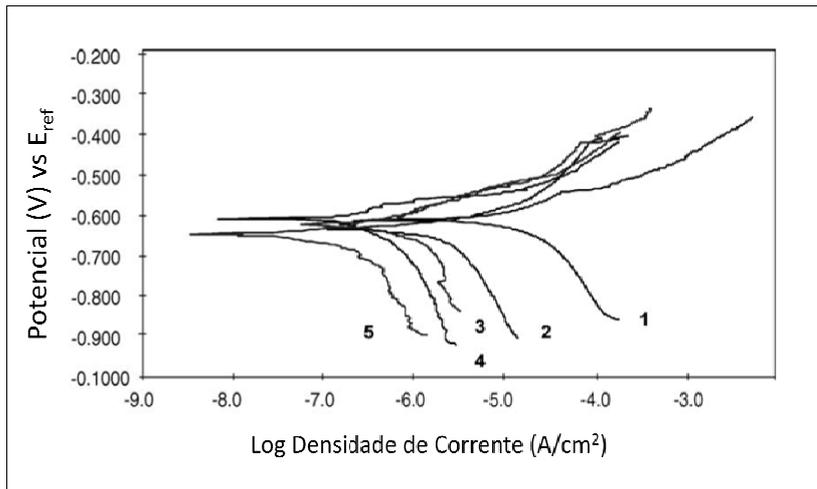


Figura 25 - Curvas de polarização para: (1) Branco; (2) Apenas revestimento silano; (3) Silano com 100ppm de polytriazole; (4) Silano com 1000ppm de polytriazole; (5) Silano com 2000ppm de polytriazole **(24)**.

Para avaliar um possível efeito de *self-healing* do inibidor de nitrato de cério, um arranhão de aproximadamente 100-120 μm foi feito na amostra revestida apenas com os silanos e na amostra revestida com os silanos e o nitrato de cério. Estas amostras foram imersas em solução de 0,5M NaCl por 7 dias e avaliadas por MEV/EDS. A figura 26 mostra as micrografias das amostras arranhadas. Pode-se perceber menor ou quase nenhuma quantidade de produto de corrosão na amostra com nitrato de cério, indicando que o inibidor confere propriedades de *self-healing*. O espectro da amostra com cério, figura 27, confirma a presença de Ce na região do arranhão. Isto indica que os íons de cério lixiviaram do filme silano e precipitaram na região arranhada reduzindo a taxa de corrosão.

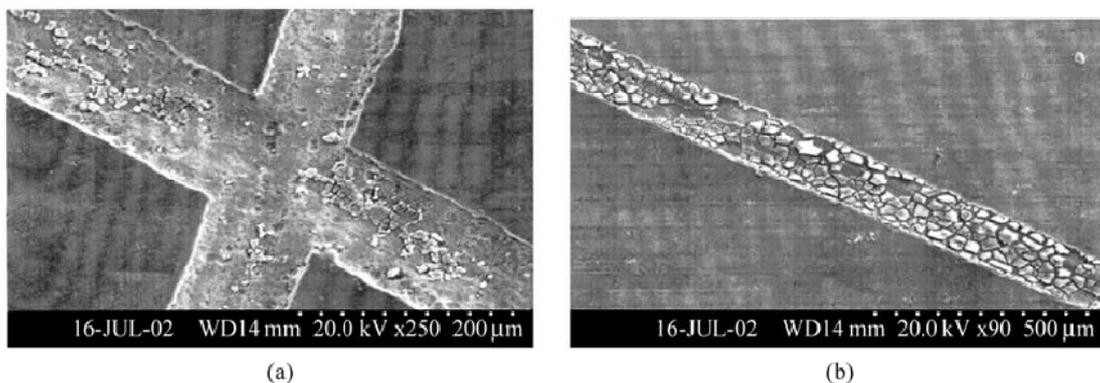


Figura 26 - Imagens de MEV das amostras de alumínio revestidas com: (a) Silanos contendo nitrato de cério e (b) sem nitrato de cério após imersão em solução 0,5M NaCl por 7 dias **(24)**.

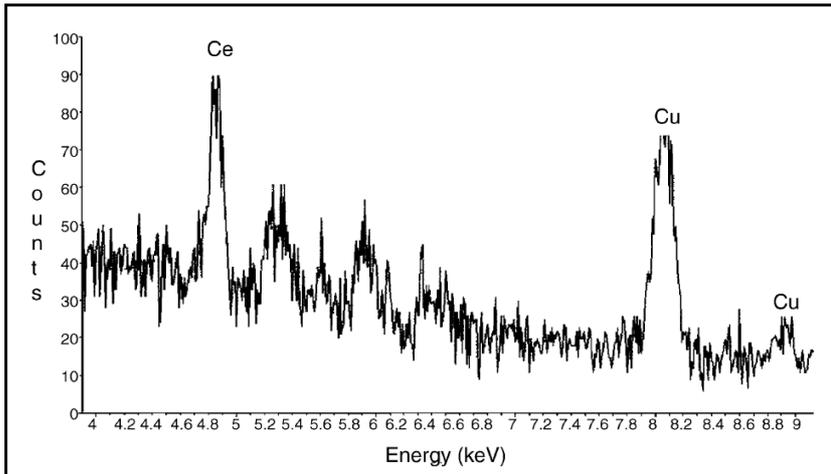


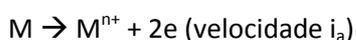
Figura 27 - Análises de MEV/EDS da região arranhada da amostra de alumínio tratada com silanos e nitrato de cério após imersão em solução de 0,5M NaCl por 7 dias (24).

O mecanismo proposto pelos autores para explicação do efeito *self-healing* baseia-se na ocorrência dos dois estados de oxidação dos íons Ce, +4 e +3. O íon +3 é insolúvel, enquanto o íon +4 é moderadamente solúvel. Quando a reação catódica da corrosão inicia, os íons +3 são oxidados para o estado +4 na presença de peróxido de hidrogênio. Os íons Ce^{4+} , que são mais solúveis, são então liberados do filme silano. Estes íons são reduzidos para o estado +3 na superfície metálica onde a corrosão iniciou formando uma camada de hidróxido/óxido de Ce. Um inibidor efetivo só deve ser liberado quando demandado, ou seja, o inibidor não pode ser arrastado quando exposto a água. Ainda, segundo estes estudos, o inibidor nitrato de cério na rede silano é liberado apenas quando a reação catódica ocorre. Logo, o armazenamento e a durabilidade do inibidor no filme silano depende da severidade do ambiente corrosivo.

3.7 Ensaios Eletroquímicos

3.7.1 Polarização Potenciostática

O potencial reversível de um eletrodo é o potencial que um metal puro apresenta quando imerso em uma solução homogênea não-oxidante. Supondo-se que um metal (M), que não contém qualquer heterogeneidade física ou química, é imerso em uma solução de seus sais (MCl ou MSO_4), isenta de poluentes, íons de M^{n+} irão passar para a solução e a superfície metálica ficará com cargas elétricas negativas (25):



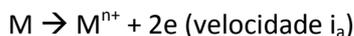
A velocidade i_a da reação é limitada no tempo, pois, para deixar o metal, os íons devem vencer a repulsão dos íons já existentes na solução e a atração dos elétrons em excesso que carregam o metal. A partir de um determinado instante, íons metálicos podem se redepositar:



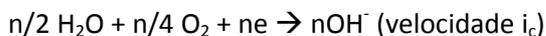
Quando as velocidades de dissolução e deposição se igualam, o potencial de eletrodo atinge um valor estacionário chamado de potencial reversível **(25)**.

O potencial reversível de um eletrodo somente é obtido em laboratório. Na prática os eletrólitos podem conter diversos íons e gases oxidantes dissolvidos e não existe material metálico isento de heterogeneidades físicas e químicas (materiais de alta pureza são confeccionados apenas para uso em laboratório ou para situações que exigem propriedades muito específicas). Nesse caso, o potencial medido será o potencial de corrosão, ou seja, o potencial que determina as intensidades de corrente responsáveis pela corrosão. Quando se deseja avaliar um revestimento para superfícies metálicas, o importante é encontrar o potencial de corrosão, já que peças metálicas utilizadas em aplicações reais possuem heterogeneidades intrínsecas e estão sujeitas a diferentes eletrólitos **(25)**.

Se no exemplo anterior do metal M imerso em uma solução de seus sais fosse introduzido um poluente na solução (O_2 , por exemplo), o metal começaria a se oxidar continuamente:



A interface eletrodo/eletrólito mudaria com o tempo por causa da reação de redução do oxigênio sobre o mesmo eletrodo:



O potencial de eletrodo, que antes da introdução do oxigênio era o potencial reversível, passa a variar com o tempo, após a introdução do oxigênio, até atingir um valor estacionário, chamado de potencial de corrosão (E_{corr}). Nesse potencial, a corrente elétrica que circula entre a área anódica e a área catódica do eletrodo é chamada de corrente de corrosão (I_{corr}). O potencial medido no voltímetro (com circuito aberto) é o potencial de corrosão. A densidade de corrente de corrosão (i_{corr}) que circula no eletrodo é igual a $i_{corr}=i_a=-i_c$, sendo a densidade de corrente total igual a zero, $i_a+i_c=0$, no equilíbrio cinético **(25)**.

Como dito anteriormente, a corrente de corrosão é igual à corrente anódica que circula no metal no potencial de corrosão (E_{corr}). Essa corrente não pode ser medida diretamente porque, no potencial de

corrosão, circula também pelo metal uma corrente catódica que tem valor igual ao da corrente anódica, porém de sentido oposto. Deste modo, se for ligado um amperímetro ao metal, o valor de corrente será zero, embora o metal esteja se corroendo. Logo, a corrente de corrosão só pode ser determinada por métodos indiretos. Um método aplicado para esse fim baseia-se na extrapolação das retas de Tafel nas curvas de polarização **(1)**.

Quando o potencial de um eletrodo varia com relação ao potencial no equilíbrio, diz-se que o eletrodo se polarizou. Isso significa que uma corrente elétrica, anódica ou catódica, atravessa a interface eletrodo/eletrólito. Esse aumento ou diminuição do potencial é chamado sobretensão **(25)**.

Quando o equilíbrio da reação de corrosão for deslocado para a reação de redução ocorre a polarização catódica e para a reação de oxidação ocorre a polarização anódica. Em ambos os casos surge uma diferença de potencial “ η ”, ou sobretensão.

$$\eta = \text{Diferença de potencial} = \text{Sobretensão} = E_{\text{pol}} - E_{\text{corr}}$$

$$\eta < 0 \rightarrow \text{polarização catódica } \eta_c$$

$$\eta > 0 \rightarrow \text{polarização anódica } \eta_a$$

As curvas de polarização catódica e anódica são obtidas medindo-se a densidade de corrente em função do potencial, ou vice-versa. De acordo com o método utilizado, controle do potencial ou controle da corrente, obtém-se respectivamente, as curvas de polarização potencioestática ($i = f(E)$) ou de polarização galvanostática ($E = f(i)$). A figura 28 apresenta um exemplo das curvas de polarização potencioestática catódica e anódica obtida para uma amostra de aço em solução de NaCl.

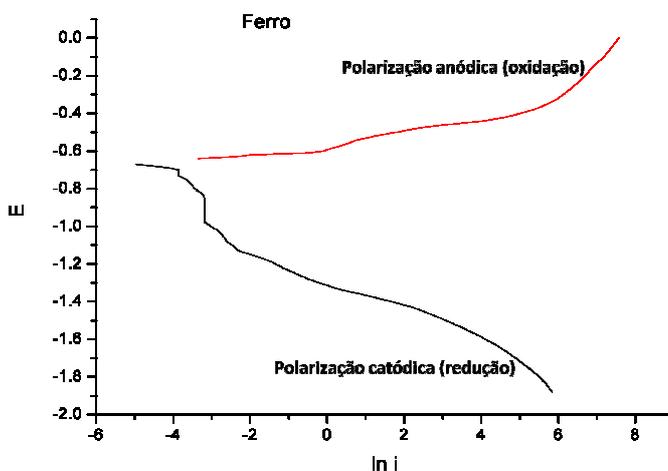


Figura 28 - Curvas de polarização potencioestática anódica e catódica para uma amostra de aço em solução de NaCl **(12)**.

Para traçar uma curva de polarização potencioestática aplica-se diferentes potenciais entre o eletrodo de trabalho (metal a ser estudado) e um eletrodo de referência. Mede-se a corrente estacionária que se estabelece após um certo tempo no circuito elétrico entre o eletrodo de trabalho e um eletrodo inerte auxiliar (contra-eletrodo). A figura 29 esquematiza o dispositivo de medição de curvas de polarização potencioestática e o tipo de célula eletroquímica (25).

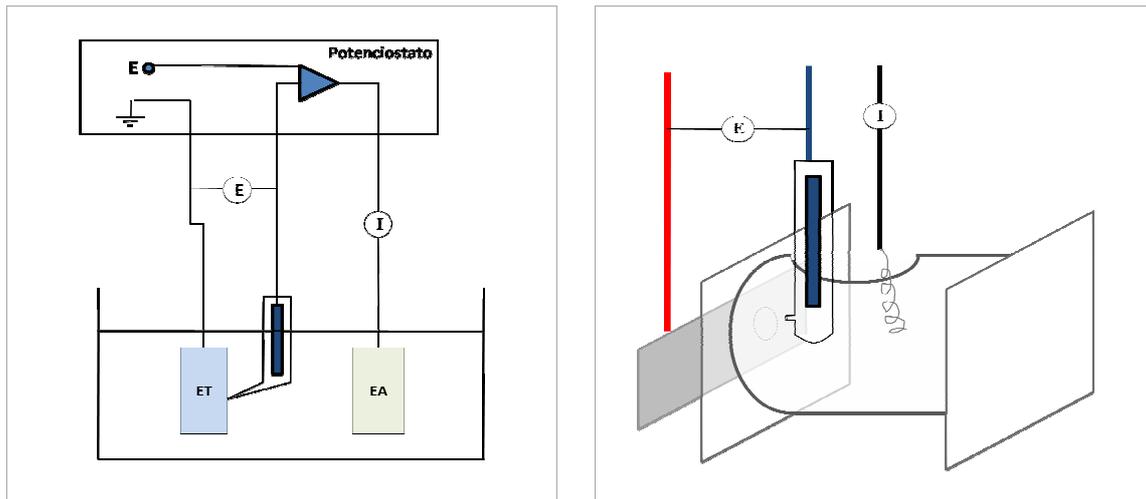


Figura 29 - Dispositivo de medida de curvas de polarização potencioestática (ET = Eletrodo de Trabalho; ER = Eletrodo de Referência; EA = Eletrodo Auxiliar (25).

A lei de Tafel, verificada empiricamente para casos de corrosão, diz que (1) (25) (12):

$$\eta = a_{a \text{ ou } c} * + b_{a \text{ ou } c} * \log i_{a \text{ ou } c} *$$

*"a" para polarização anódica e "c" para polarização catódica

A representação gráfica da lei de Tafel pode ser feita em um diagrama E vs. log i, conforme pode ser visto na figura 30. A medida que a polarização avança, os dois fenômenos (catódico e anódico) tornam-se independentes e aproximam-se das retas de Tafel previstas pela equação. A extrapolação dessas retas ao potencial de corrosão possibilita a obtenção da corrente de corrosão (1).

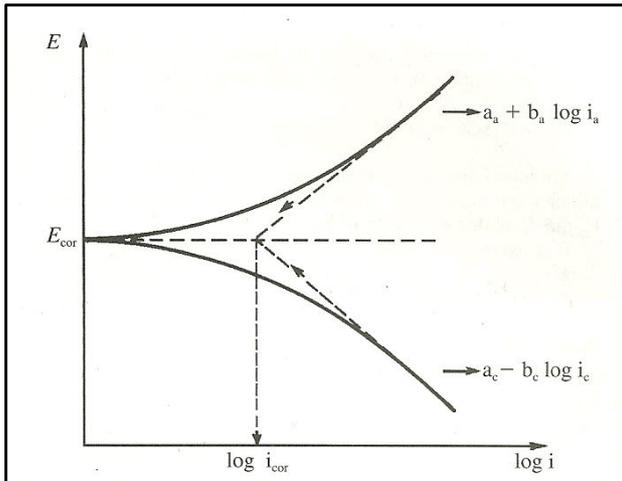


Figura 30 - Representação gráfica da lei de Tafel (1).

3.7.2 Espectroscopia de Impedância Eletroquímica (EIE)

Na espectroscopia de impedância eletroquímica (EIE), em lugar de se aplicar um potencial de eletrodo de corrente contínua, como acontece no método de polarização potencioestática, se aplica um potencial de corrente alternada com diferentes valores de freqüência. Por isso, este método também é conhecido como método de impedância AC. Neste método, a resistência de polarização e a capacitância da dupla camada podem ser determinadas numa mesma medida (26).

Para o entendimento da técnica, é necessária a revisão de alguns conceitos de eletromagnetismo descritos a seguir.

Em um circuito de corrente alternada, o potencial elétrico $E(t)$ varia com o tempo t de acordo com a expressão (26):

$E(t) = A \cos \omega t$, onde $\omega = 2\pi f$ (radianos) e f é a freqüência com que a corrente alternada oscila em Hz.

A resposta da corrente elétrica $I(t)$ a esta oscilação do potencial varia com o tempo t de acordo com a expressão (26):

$I(t) = B \sin (\omega t + \phi)$, onde ϕ é a defasagem da corrente com relação ao potencial e é conhecido como ângulo de fase.

A relação entre o potencial e a corrente pode ser expressa por uma expressão semelhante a lei de Ohm (26):

$E(t) = Z I(t)$, onde Z é chamado de impedância.

A impedância Z pode ser expressa por:

$Z = Z' + jZ''$, onde j é um número complexo ($j^2 = -1$) e $|Z|$, Z' e Z'' representam o módulo, a parte real e a parte imaginária do número complexo Z , respectivamente.

$|Z|$, Z' , Z'' e ϕ podem ser calculados por (26):

$$|Z|^2 = Z'^2 + Z''^2$$

$$Z' = |Z| \cos \phi$$

$$Z'' = |Z| \sin \phi$$

$$\Phi = \arctg \frac{Z'}{Z''}$$

Genericamente, a interface metal/eletrólito pode ser representada por um circuito elétrico equivalente, como mostrado na figura 32. Este circuito simples é representativo quando as reações envolvidas são de natureza simples, mas na prática o circuito elétrico equivalente envolve mais variáveis como indutores, capacitores e resistores.

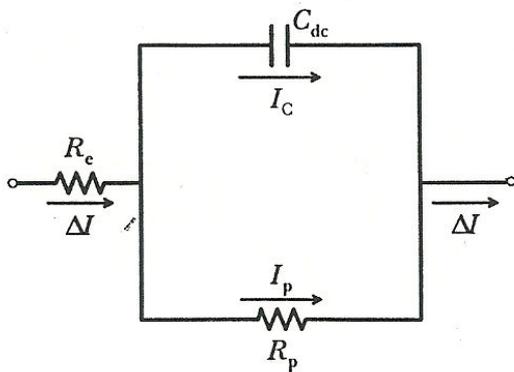


Figura 31 - Circuito elétrico equivalente a uma interface metal/eletrólito (26).

Na técnica de impedância eletroquímica, a aplicação da corrente alternada pode ser feita no modo potenciostático ou no galvanostático. No primeiro caso, é aplicado um potencial alternado ao eletrodo de trabalho e a resposta recebida pelo detector é a corrente. No segundo caso é o contrário (26). A célula eletroquímica utilizada para as medições é idêntica a descrita no item 3.7.1.

Nas medidas de EIE são obtidos os valores de Z (em Ω) em função da varredura de freqüências ($Z(f)$). Para visualização e análise dos resultados são utilizados dois principais tipos de representações gráficas de $Z(f)$: Representação de Nyquist e Representação de Bode.

Na representação de Nyquist, os valores experimentais de Z' e Z'' são representados diretamente em um gráfico complexo de $-Z''$ versus Z' . A figura 32 mostra um gráfico da representação de Nyquist para um processo corrosivo que satisfaz o circuito equivalente da figura 31 (26).

A representação da figura 32 é um semicírculo de raio $0,5R_p$ e centro em $R_e+0,5R_p$. Os pontos correspondentes aos baixos valores de ω estão no lado direito do semicírculo, sendo que o ponto correspondente a $\omega = 0$ está sobre o eixo Z' e é igual a R_e+R_p . À medida que ω cresce, os pontos se deslocam para a esquerda, passam pelo ponto indicado por $\omega_{m\acute{a}x}$ e, para valores tendendo a infinito, voltam a se aproximar do eixo Z' no ponto indicado por R_e (26).

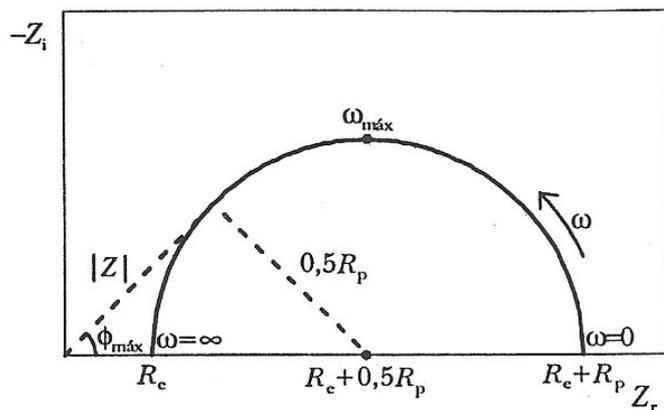


Figura 32 - Diagrama de Nyquist de um processo corrosivo cujo circuito equivalente é indicado na figura 36 (26).

É possível demonstrar que (26):

$$\omega_{m\acute{a}x} = \frac{1}{C_{dc}R_p}$$

O valor de R_p pode ser determinado também a partir do máximo valor do ângulo de fase $\phi_{m\acute{a}x}$ e o correspondente valor de $|Z|$ através da equação abaixo, porém o processo não é preciso (26).

$$R_p = 2 |Z| \operatorname{tg} \phi_{m\acute{a}x}$$

As representações de Bode consistem em um gráfico de $\log|Z|$ versus $\log \omega$ e de $-\phi$ versus $\log \omega$, como os diagramas da figura 33.

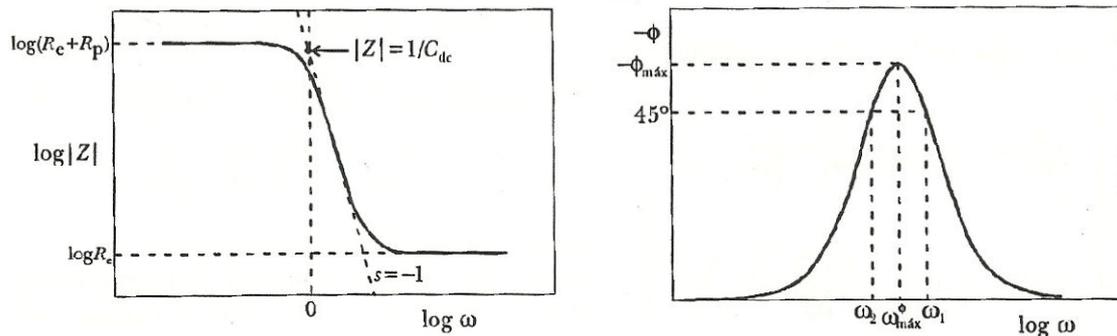


Figura 33 - Diagramas de Bode de um processo corrosivo cujo circuito equivalente está representado na figura 36 (26).

A figura 34 apresenta um diagrama de Bode esquemático para um revestimento polimérico sobre uma superfície metálica. Dois distintos passos (constantes de tempo ou RC) são observados no gráfico de impedância e dois picos são observados no gráfico do ângulo de fase. Acredita-se que o pico presente em altas frequências contém informações sobre o revestimento, e o pico de baixas frequências estaria relacionado à corrosão ocorrendo na superfície metálica embaixo do revestimento (4).

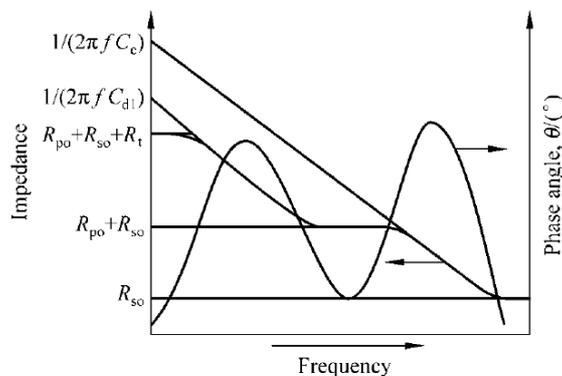


Figura 34 - Diagrama de Bode esquemático para um revestimento polimérico sobre uma superfície metálica (4).

A impedância eletroquímica tem sido muito utilizada para avaliação do comportamento de revestimentos poliméricos frente à corrosão. Na figura 35 podem ser vistos os diagramas de Nyquist do aço pintado com epóxi óxido de ferro após diferentes tempos de imersão em solução NaCl 1M, segundo estudos de Câmara *et alli*, 1987, apresentados no livro de Wolynec.

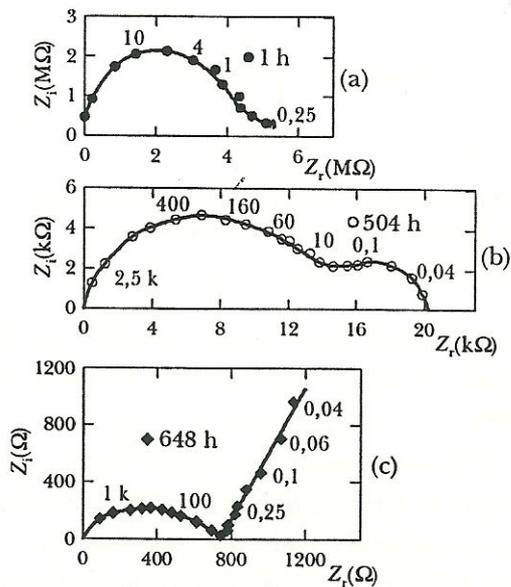


Figura 35 - Diagrama de Nyquist para o aço pintado com epóxi óxido de ferro após diferentes tempos de imersão em NaCl 1M (26).

Segundo análise de Wolyneç, para 1h de imersão, o diagrama apresenta um único arco capacitivo, tendo um valor limite de resistência em 4,4MΩ. Para 504h, o diagrama mostra dois arcos capacitivos, um em torno de 400Hz, cuja extrapolação fornece 12kΩ, e outro em 0,1Hz. Para 648h de imersão, tem-se um arco capacitivo para mais altas freqüências (1kHz), cuja extrapolação fornece um valor resistivo de apenas 800Ω. Para baixas freqüências tem-se uma reta, o que sugere um processo controlado por transporte de massa. Neste espaço de tempo já são visíveis os pontos de corrosão na amostra.

O circuito equivalente geral proposto para a conversão (Mansfeld, 1988) para a corrosão de um metal revestido de polímero é apresentado na figura 36. Nesta figura, C_c é a capacitância do revestimento, R_{po} é a resistência do poro e Z_{int} é a impedância da interface. O valor de C_c depende de ϵ/d , onde ϵ é a constante dielétrica e d é a espessura do revestimento. C_c varia com o tempo de exposição no meio corrosivo devido à penetração de eletrólito no revestimento (26).

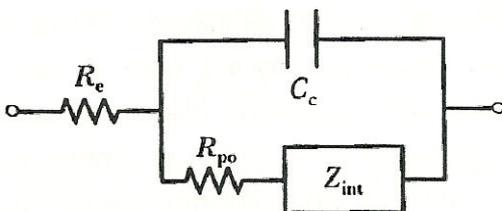


Figura 36 - Circuito equivalente proposto para a corrosão de um metal revestido com um polímero (26).

Ainda segundo Wolyneć, o parâmetro R_{po} estaria, em princípio, associado com as falhas no revestimento dentro das quais estaria ocorrendo corrosão do metal.

As técnicas de EIE também são utilizadas para caracterização de revestimentos de conversão. Wolyneć apresenta, em seu livro, o exemplo para uma liga de alumínio anodizada, figura 37 (Barcia *et alii*, 1987). O diagrama normalmente apresenta dois arcos capacitivos, apresentados separadamente na figura 37. Um dos arcos aparece em frequências mais altas do que 10Hz e sua extrapolação para o eixo real define um valor resistivo R_{HF} que está relacionado com a camada porosa. O outro arco aparece em frequências menores que 1Hz e sua extrapolação define o valor resistivo R_{BF} que estaria relacionada com a camada tipo barreira anodizada. Para materiais não selados, o arco capacitivo de alta frequência não é observado, o que implica em um valor R_{HF} desprezível. A qualidade do revestimento pode ser avaliada através do acompanhamento da variação $R_{HF}+R_{BF}$ com o tempo.

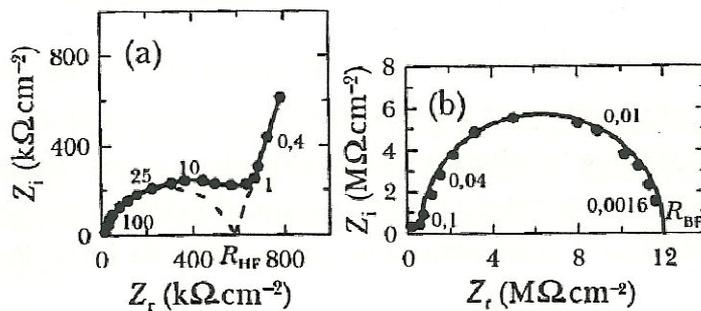


Figura 37 - Diagrama de Nyquist para liga de alumínio anodizada e selada após 24h de imersão em Na_2SO_4 0,17M (26).

Segundo estudos, um bom revestimento apresenta capacitâncias baixas que são detectadas em altas frequências. Isto faz com que a curva de Nyquist característica desse sistema seja uma reta paralela ao eixo imaginário $-Z''$, cujo ponto de intersecção com o eixo real é a resistência do eletrólito R_e . Esta reta é o início de um imenso arco que fecharia em frequências muito baixas. A medida que o sistema passa a ter características resistivas, o arco intersecciona o eixo real Z' em R_e+R_{po} , onde R_{po} corresponde a resistência devido a impermeabilidade decorrente do nível de porosidade da película, como descrito anteriormente (5) (26). Quando isto ocorre, significa que o filme está perdendo suas características protetoras.

4 MATERIAIS E MÉTODOS

4.1 Materiais

Para confecção das amostras, foram utilizados os seguintes materiais:

- ❖ Painéis de aço galvanizado por imersão a quente com área de 50 cm²;
- ❖ Silano BTSE [Bis-1,2-(trietoxisilil)etano] fornecido pela Aldrich Chemistry do Brasil;
- ❖ Inibidor nitrato de cério da Sigma-aldrich;
- ❖ Inibidor nitrato de lantânio da Sigma-aldrich;
- ❖ Desengraxante Saloclean 667N da Klintex;
- ❖ Alcool etílico 99,5% P.A. da Cromato Produtos Químicos LTDA.

4.2 Método de confecção das amostras

4.2.1 Preparação da Superfície

Os painéis de aço galvanizado foram lavados com detergente comercial e água corrente. Em seguida, foram imersos na solução diluída de desengraxante por 10 minutos à 60°C. Após, foram lavadas com água deionizada. Neste momento, verificou-se a efetividade do desengraxe pelo teste da quebra d'água. Por fim, os painéis foram secos com secador manual por 2 min e armazenados em um dessecador.

4.2.2 Preparação da solução de silano com adição de inibidor

O silano BTSE foi hidrolisado em solução de água deionizada e etanol. A concentração silano/água/etanol foi de 2%/49%/49% em volume e o pH da solução final foi 6,5 para todas as amostras. Para preparação da solução de silano com inibidores, primeiramente, dissolveu-se o nitrato de cério ou nitrato de lantânio no volume de água com auxílio de agitação magnética por 10min, e, em seguida, procedeu-se a mistura dos outros componentes (etanol e silano). As concentrações de inibidor utilizadas foram: 0,01M e 0,03M que, neste trabalho, serão nomeadas 1% (Ce ou La) e 3% (Ce ou La). Ressalta-se que as concentrações de inibidor 0,01M e 0,03M referem-se à concentração de nitrato de cério (ou nitrato de lantânio) na solução, e não a concentração do íon Ce ou La. Após a mistura de todos os componentes, aplicou-se agitação magnética por 1h. O tempo de hidrólise foi de 24h.

4.2.3 Aplicação e cura do revestimento

O revestimento foi aplicado aos painéis de aço galvanizados por imersão (dip-coating) na solução de silano após as 24h de hidrólise. Para o processo de imersão utilizou-se o equipamento: Elevador de

Discos MA 765 Marconi. O tempo de imersão foi de 2min. Segundo a literatura, este tempo é suficiente para a formação da camada e não tem influência na espessura (5) (4). Foram utilizadas duas velocidades de retirada para as amostras: 5 e 42cm/min. Após o processo de imersão, o revestimento foi curado em estufa à 100°C por 1 hora, em seguida as amostras foram armazenadas em um dessecador.

4.2.4 Cromatização

O revestimento cromatizado foi obtido por imersão dos painéis em solução cromatizante amarela por 40s à temperatura ambiente. A solução cromatizante aquosa utilizada é a solução nº 83 cedida pelo Laboratório de Corrosão, Proteção e Reciclagem de Materiais (LACOR) da Universidade Federal do Rio Grande do Sul (UFRGS) e possui a seguinte formulação: 3g/L Na₂SO₄, 5g/L CrO₃ e 7g/L NaCl.

4.2.5 Tipos de amostras

A tabela abaixo resume os tipos de amostras confeccionadas. As variações do tipo de inibidor e da concentração de inibidor na solução de silano e as variações de velocidade de retirada da amostra durante aplicação do revestimento foram combinadas para análise da influência e efetividade na proteção contra corrosão.

Tabela 3 - Tipos de amostras

Amostra	Revestimento	Tipo de Inibidor	Concentração de Inibidor*	Velocidade de Retirada
Branco	-	-	-	-
Cromatizada	Cromatizado	-	-	-
BTSE 5cm-min	BTSE	-	-	5cm/min
BTSE 42cm-min	BTSE	-	-	42cm/min
1%Ce 5cm-min	BTSE	Ce	0,01M	5cm/min
1%Ce 42cm-min	BTSE	Ce	0,01M	42cm/min
3%Ce 5cm-min	BTSE	Ce	0,03M	5cm/min
3%Ce 42cm-min	BTSE	Ce	0,03M	42cm/min
1%La 5cm-min	BTSE	La	0,01M	5cm/min
1%La 42cm-min	BTSE	La	0,01M	42cm/min
3%La 5cm-min	BTSE	La	0,03M	5cm/min
3%La 42cm-min	BTSE	La	0,03M	42cm/min

* Concentração do nitrato de cério ou nitrato de lantânio na solução silano/água/etanol.

4.3 Métodos de análises

4.3.1 Ensaios Eletroquímicos

Foram realizados três ensaios eletroquímicos: Potencial de Circuito Aberto (OCP), Polarização Potenciostática e Espectroscopia de Impedância Eletroquímica. Os ensaios eletroquímicos foram realizados com um equipamento AUTOLAB PGSTAT 302 e uma célula convencional de três eletrodos, sendo o eletrodo de referência de calomelano saturado (ECS) e o contra-eletrodo de platina. Todas as medidas foram realizadas em solução aerada de NaCl 0,1M (pH 6,0) sendo 0,63cm² a área exposta do eletrodo.

O Potencial de Circuito Aberto (OCP) foi medido durante 1 hora de imersão com intervalo de medida de 1s. O ensaio de polarização potenciostática foi realizado após o ensaio de OCP, ou seja, após 1h de imersão na solução para estabilização do potencial. O intervalo de varredura foi de -500 mV abaixo do potencial de circuito aberto até 1000 mV acima desse potencial, com velocidade de varredura de 1mV.s⁻¹ e incremento de potencial de 0,3mV.

As medidas de espectroscopia de impedância eletroquímica (EIE) foram realizadas no potencial de circuito aberto, à temperatura ambiente, na faixa de frequência de 10⁻³ a 10⁵ Hz. O sinal senoidal utilizado foi de 10 mV. Os sistemas foram monitorados durante 72 horas.

4.3.2 Microscopia eletrônica de varredura

A morfologia e composição dos revestimentos foram avaliadas por Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) com EDS. Foi utilizado o microscópio JEOL 5800 acoplado a um equipamento de análise por energia dispersiva de raios-X (EDS), marca Noran.

4.3.3 Ensaio de corrosão acelerada – Câmara Úmida

Os ensaios de corrosão acelerada são realizados em atmosferas que simulam as condições reais que se deseja analisar. Entretanto a atmosfera do ensaio possui altas concentrações de eletrólito e altas temperaturas para acelerar a resposta corrosiva, possibilitando assim, apenas a comparação entre a resistência de diferentes revestimentos. Os ensaios de câmara úmida são realizados em uma atmosfera com 100% de umidade e em temperatura de 45°C.

Os ensaios de câmara úmida foram realizados no Laboratório de Corrosão, Proteção e Reciclagem de Materiais (LACOR) da Universidade Federal do Rio Grande do Sul (UFRGS), segundo norma ABNT NBR 8095:1983. As amostras foram acompanhadas durante 7 dias (168h).

Critérios LACOR para avaliação da corrosão: B0 – Perfeito; B1 – Pontos em áreas localizadas; B2 – Pontos em geral; B3 – Áreas localizadas; B4 – Parcial: pontos e áreas; B5 – Total.

5 RESULTADOS E DISCUSSÕES DOS RESULTADOS

5.1 Avaliação do revestimento BTSE dopado com inibidor Cério

Na seqüência serão descritos os resultados obtidos pelas técnicas de EIE, polarização potencioestática, MEV/EDS e Câmara Úmida para as amostras revestidas com BTSE dopado com inibidor cério. Para cada técnica, primeiramente, serão apresentados os resultados para as amostras confeccionadas com velocidade de retirada $42\text{cm}\cdot\text{min}^{-1}$ para as diferentes concentrações de inibidor. Em seguida, serão apresentados os resultados da velocidade de $5\text{cm}\cdot\text{min}^{-1}$, e por último uma comparação dos melhores desempenhos em cada velocidade com a amostra cromatizada.

5.1.1 Ensaios de EIE

A figura 38 apresenta os diagramas de Nyquist obtidos para as amostras revestidas com BTSE dopado com inibidor cério para a velocidade de retirada $42\text{cm}\cdot\text{min}^{-1}$. Pode-se afirmar que a amostra com 1%Ce obteve resultados expressivamente melhores que as amostras sem inibidor (BTSE) e com 3%Ce.

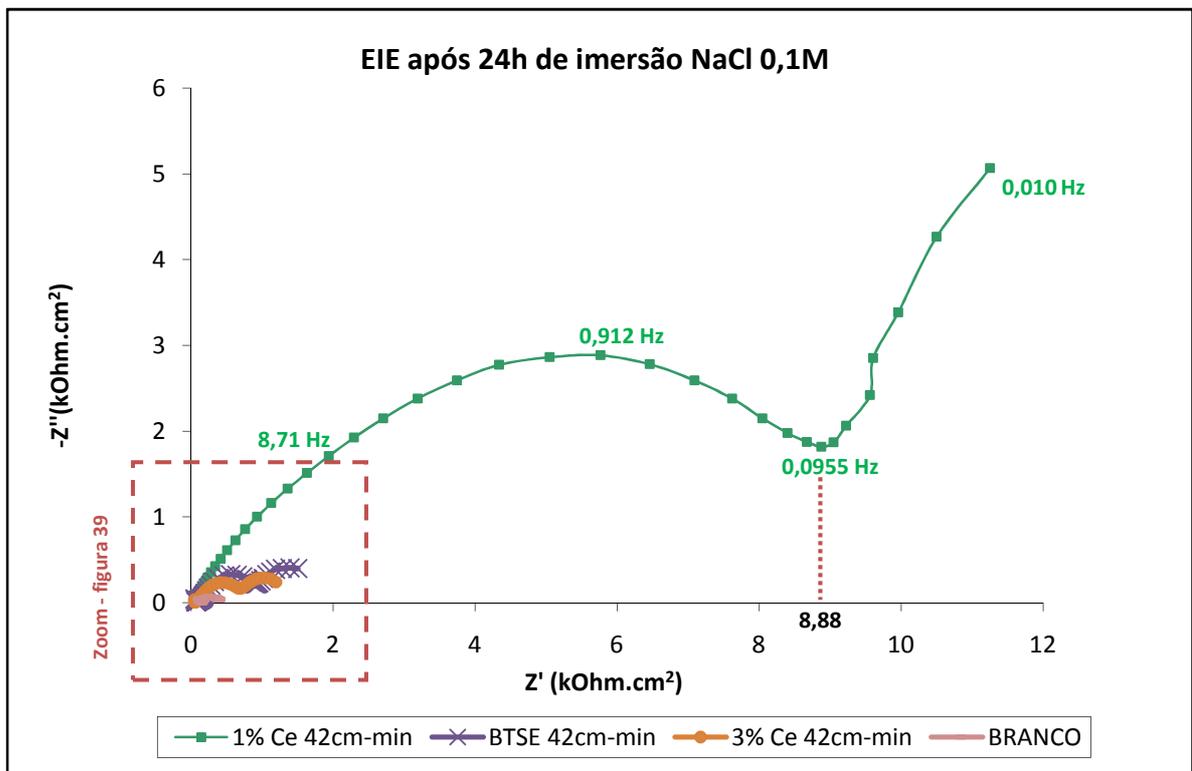


Figura 38 - Curvas de Nyquist para as amostras revestidas com BTSE dopado com diferentes concentrações de Ce para velocidade de retirada de $42\text{cm}\cdot\text{min}^{-1}$ após 24h de imersão em solução NaCl (0,1M).

A figura 39 mostra uma ampliação do detalhe em destaque na figura 38. Com o aumento, pode-se observar com maior clareza as curvas das amostras BTSE, 3%Ce e Branco. A partir da extrapolação do

arco formado em altas frequências é possível estimar uma resistência de aproximadamente $8,9\text{k}\Omega\cdot\text{cm}^2$ para a amostra 1%Ce, e de aproximadamente $0,9$ e $0,7\text{k}\Omega\cdot\text{cm}^2$ para BTSE e 3%Ce, respectivamente. As amostras BTSE e 3%Ce obtiveram resultados muito próximos de resistência, com uma pequena vantagem para a amostra sem inibidor. Todas as três amostras tiveram um desempenho superior ao da amostra Branco (sem revestimento).

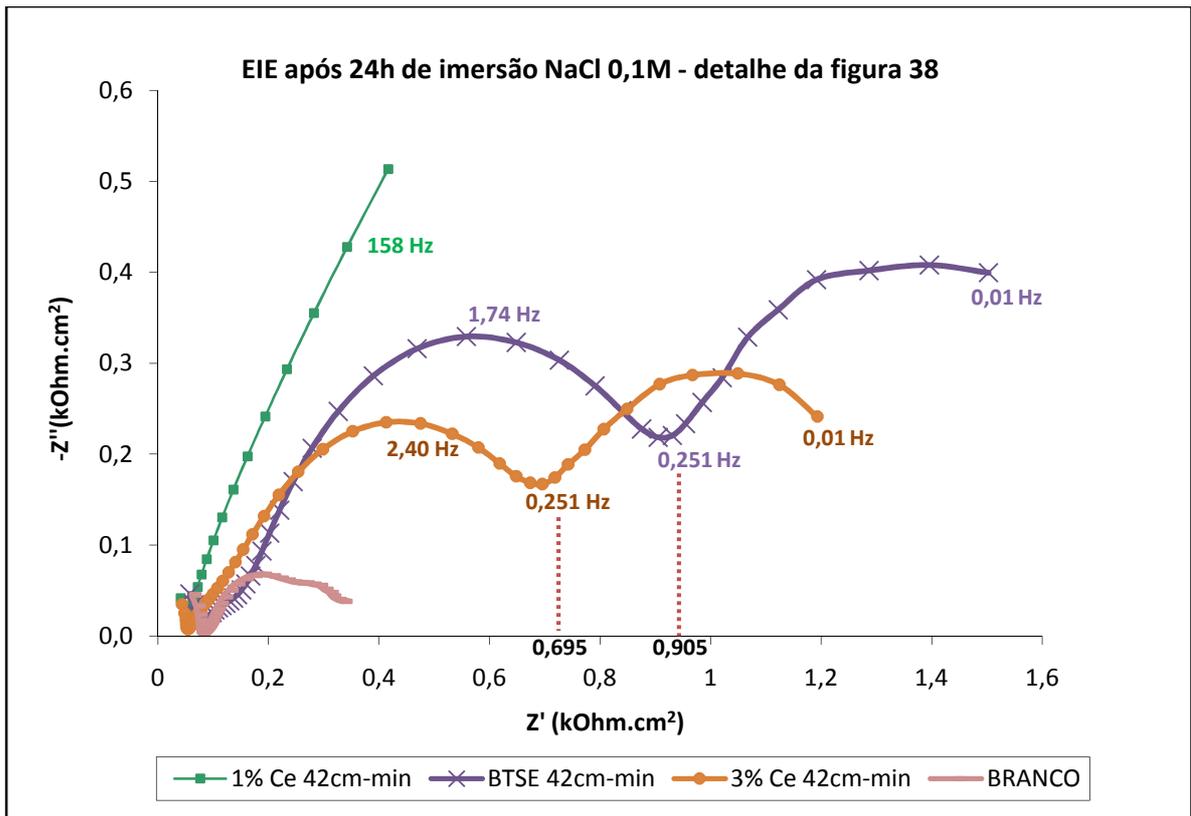


Figura 39 – (Zoom da região em destaque na figura anterior). Curvas de Nyquist para as amostras revestidas com BTSE dopado com diferentes concentrações de Ce para velocidade de retirada de $42\text{cm}\cdot\text{min}^{-1}$ após 24h de imersão em solução NaCl (0,1M).

Na figura 40, estão os diagramas de Bode para as mesmas amostras anteriores. Para algumas amostras, observa-se a presença de dois distintos picos no gráfico do ângulo de fase. O pico em baixas frequências está associado à oxidação da superfície metálica e o pico em altas frequências ao revestimento **(11) (4) (10)**. O pico de baixas frequências, para este tempo de imersão, só é observado para as amostras 3%Ce e BTSE. A amostra Branco só apresenta o pico de baixas frequências associado ao processo corrosivo. Pelo gráfico de $|Z|$ é possível confirmar que o revestimento 1%Ce apresentou maior valor de resistência, com uma impedância total 10 vezes maior que as outras amostras. A amostra branco obteve o menor valor de impedância total.

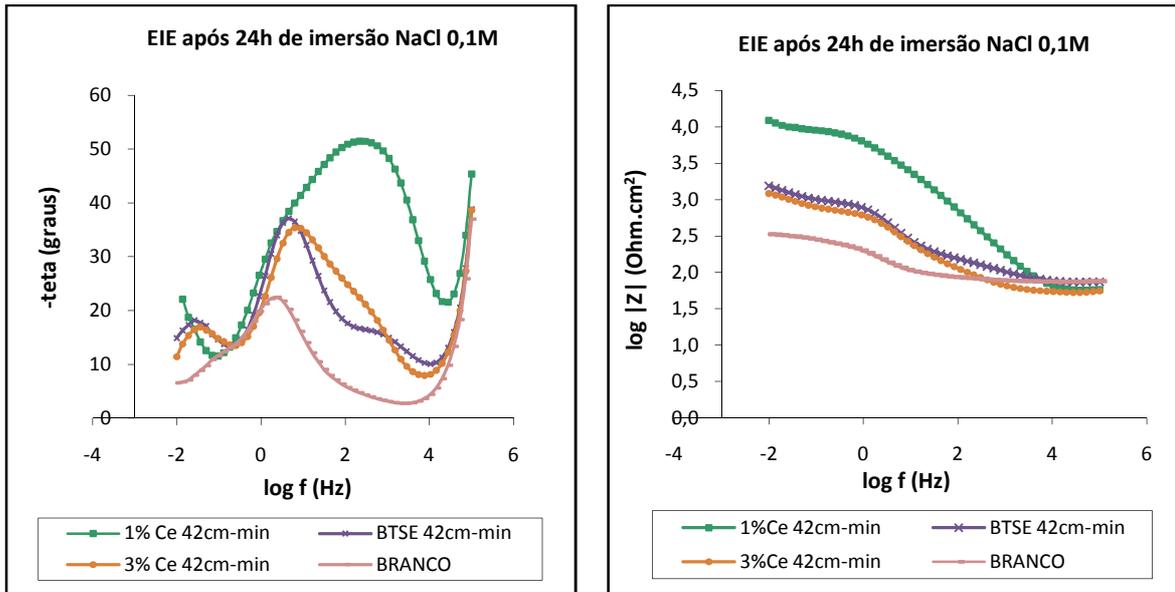


Figura 40 - Curvas de Bode para as amostras revestidas com BTSE dopado com diferentes concentrações de Ce para velocidade de retirada de 42cm.min⁻¹ após 24h de imersão em solução NaCl (0,1M).

A figura 41 apresenta os diagramas de Nyquist obtidos para as amostras revestidas com BTSE dopado com inibidor Ce para a velocidade de retirada 5cm.min⁻¹. Pode-se perceber que a amostra com 1%Ce obteve resultados um pouco melhores que as amostras sem inibidor (BTSE) e com 3%Ce, ficando as duas últimas com resultados muito próximos. Assim como para a velocidade de 42cm.min⁻¹, neste caso também todas as amostras apresentaram melhores resultados que a amostra Branco.

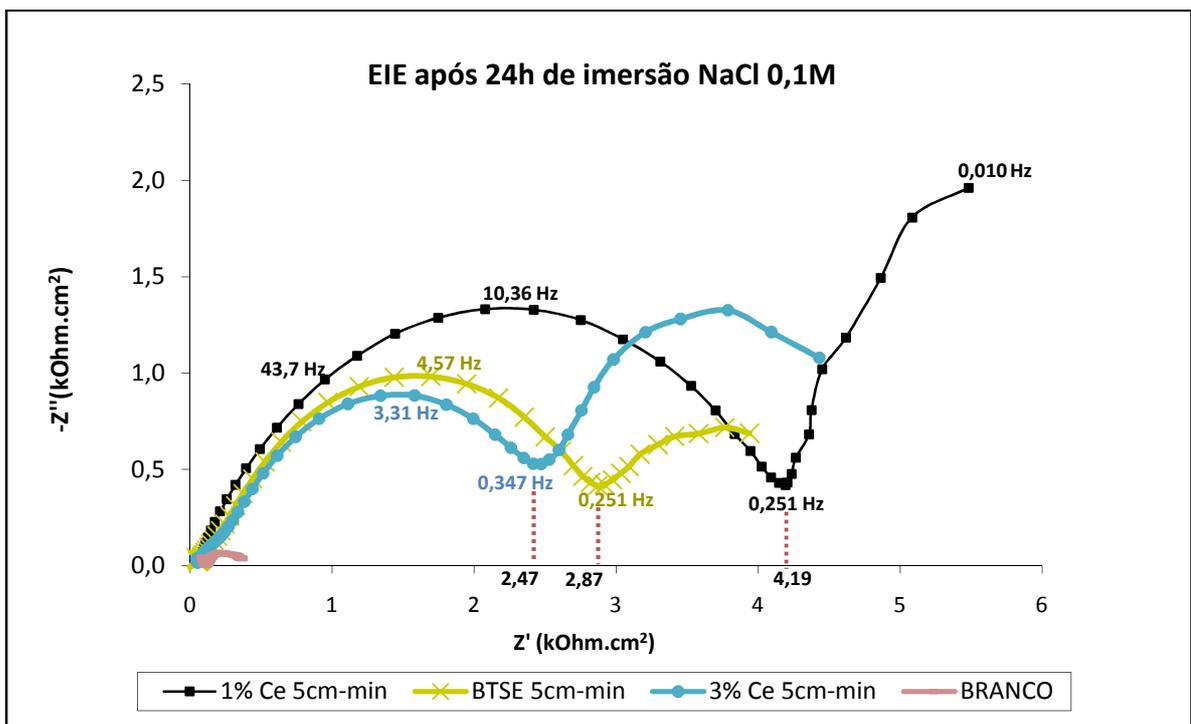


Figura 41 - Curvas de Nyquist para as amostras revestidas com BTSE dopado com diferentes concentrações de Ce para velocidade de retirada de 5cm.min⁻¹ após 24h de imersão em solução NaCl (0,1M).

Na figura 42 abaixo, estão os diagramas de Bode para a velocidade de retirada $5\text{cm}\cdot\text{min}^{-1}$. Também observa-se a presença de dois distintos picos no gráfico do ângulo de fase para as amostras BTSE e 3%Ce, embora os picos de baixa frequência relacionados ao processo corrosivo sejam menos definidos em comparação com as mesmas amostras na velocidade de $42\text{cm}\cdot\text{min}^{-1}$. A impedância total da amostra 1%Ce, diferentemente do caso anterior, é levemente maior que a impedância das amostras 3%Ce e BTSE.

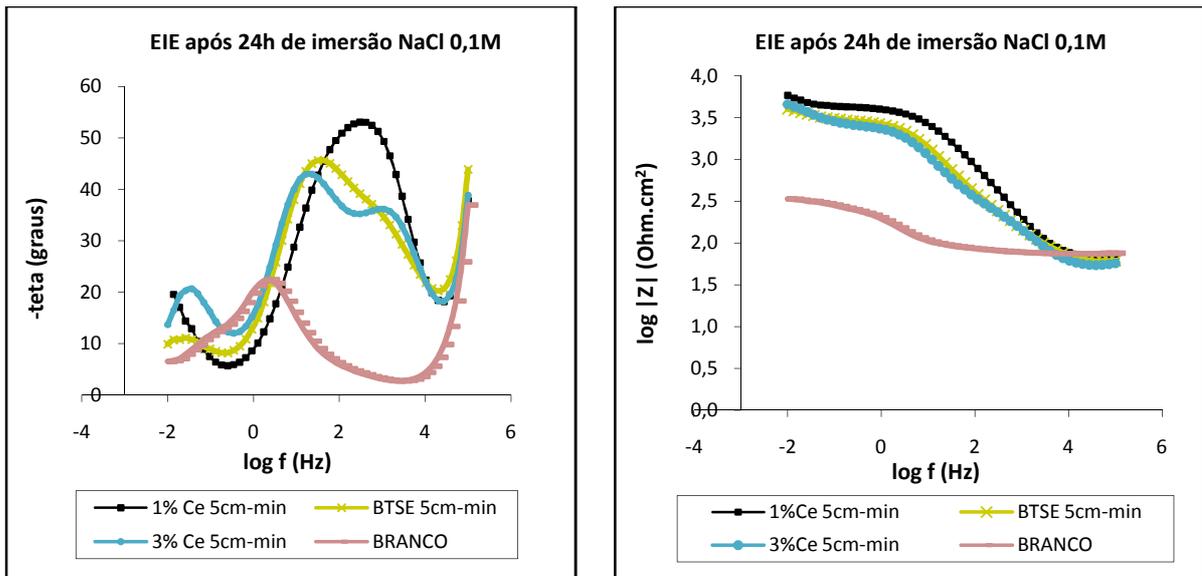


Figura 42 - Curvas de Bode para as amostras revestidas com BTSE dopado com diferentes concentrações de Ce para velocidade de retirada de $5\text{cm}\cdot\text{min}^{-1}$ após 24h de imersão em solução NaCl (0,1M).

Na análise de EIE para as duas velocidades pode-se constatar que as amostras com 1%Ce apresentaram os melhores resultados. Isto indica que a presença do inibidor no revestimento silano é positiva e melhora a ação protetora. Segundo trabalhos de Suegama *et colaboradores* (11), a presença de pequenas quantidades de nitrato de cério melhora as propriedades de barreira do revestimento silano reduzindo a porosidade do revestimento e aumentando a espessura final. Ainda segundo este trabalho, os íons de Ce teriam um efeito catalítico na reticulação da camada de silano. Em outro estudo (27), baseado em análises por espectroscopia fotoeletrônica de raios X (XPS) de amostras de alumínio revestidas com BTSE dopado com Ce, Palomino *et colaboradores* também sugerem que os íons de Ce promovem a reticulação da camada de silano durante sua formação, resultando em um aumento do conteúdo de silício e uma diminuição do conteúdo de grupos ésteres não hidrolisados.

Como mencionado, os resultados para 1%Ce mostraram-se positivos em relação ao silano sem inibidor, no entanto, as amostras com 3%Ce ficaram com resultados piores ou muito próximos aos resultados das amostras sem inibidor (apenas com BTSE). Isto indica que existe uma concentração

ótima que melhora o desempenho do revestimento. Montemor *et* colaboradores (9) demonstram em seu trabalho que os íons de Ce estão localizados nas camadas inferiores do revestimentos e que o inibidor, quando presente em concentrações ótimas, leva a precipitação de hidróxidos/óxidos de Ce que diminuem a porosidade e a condutividade do revestimento. No entanto, o aumento da concentração de inibidor promove a formação de defeitos no filme silano afetando negativamente as propriedades de barreira do revestimento.

No diagrama de Nyquist da figura 43, estão plotadas as curvas das amostras revestidas com BTSE dopado com inibidor Ce para ambas as velocidades. Observa-se que o melhor resultado foi obtido para as amostras com 1%Ce 42cm.min⁻¹. Pode-se concluir então, que a velocidade de retirada também tem influência nas propriedades do revestimento. Embora a amostra 1%Ce 42cm.min⁻¹ tenha apresentado os melhores resultados, percebe-se que as outras concentrações de inibidor (0% e 3%) nesta velocidade apresentaram resultados inferiores às amostras correspondentes na velocidade de 5cm.min⁻¹. Tudo indica que existe uma combinação ótima de concentração de inibidor/ velocidade de retirada para maximização das propriedades. Estudos mais detalhados precisam ser conduzidos para determinar exatamente qual a influência da velocidade de retirada na formação do filme e o efeito combinado de variação de concentração de inibidor e velocidade de retirada.

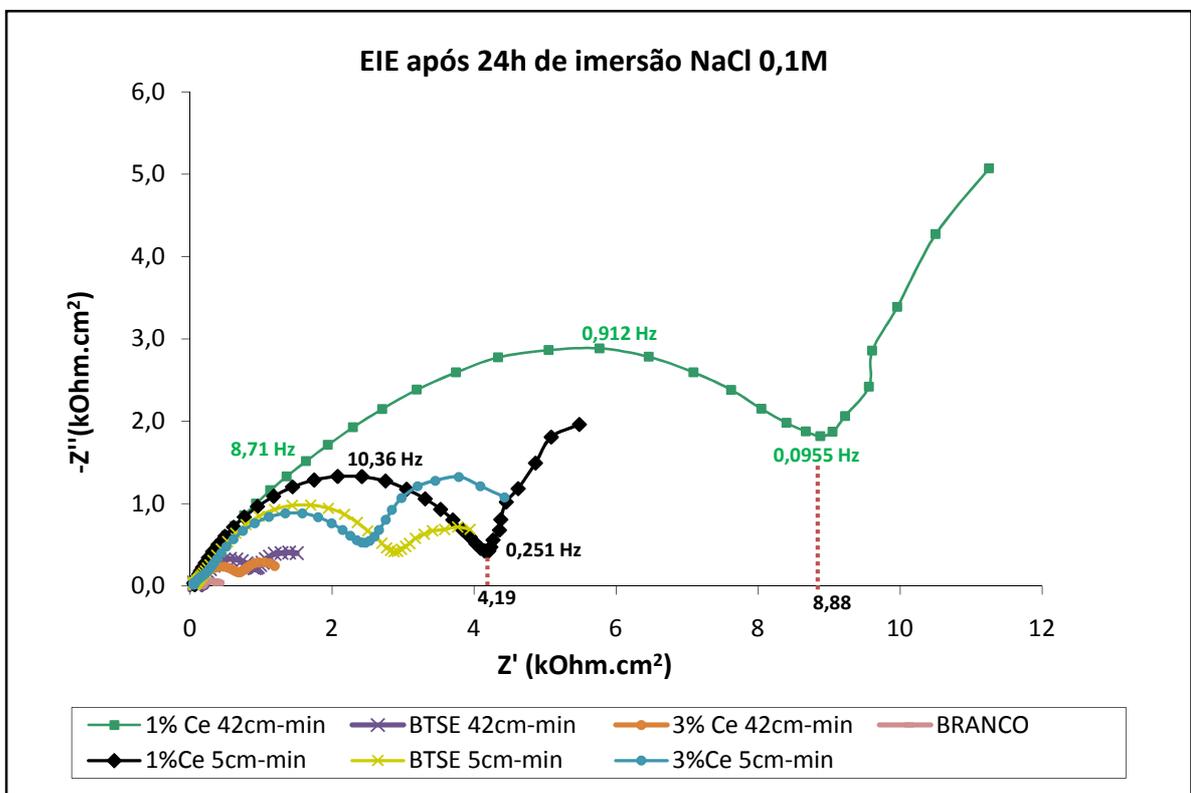


Figura 43 - Curvas de Nyquist para as amostras revestidas com BTSE dopado com diferentes concentrações de Ce para velocidade de retirada de 5cm.min⁻¹ e 42cm.min⁻¹ após 24h de imersão em solução NaCl (0,1M).

Na figura 44 estão as curvas de Nyquist para as amostras com 1%Ce nas duas velocidades e para a amostra cromatizada. Comparando os resultados das amostras 1%Ce (que apresentaram os melhores desempenhos) com o revestimento cromatizado, observa-se que, embora o revestimento silano com inibidor tenha melhorado consideravelmente a resistência à corrosão em relação ao aço galvanizado sem revestimento (Branco) e também em relação ao silano sem inibidor, seu desempenho ainda é inferior ao cromatizado. A curva da amostra cromatizada apresenta caráter capacitivo mais pronunciado. Isto evidencia que o revestimento cromatizado não apresentou perda de suas propriedades protetoras com penetração de eletrólito. Fato confirmado pelo não aparecimento de produtos de corrosão após as 72h de ensaio de EIE.

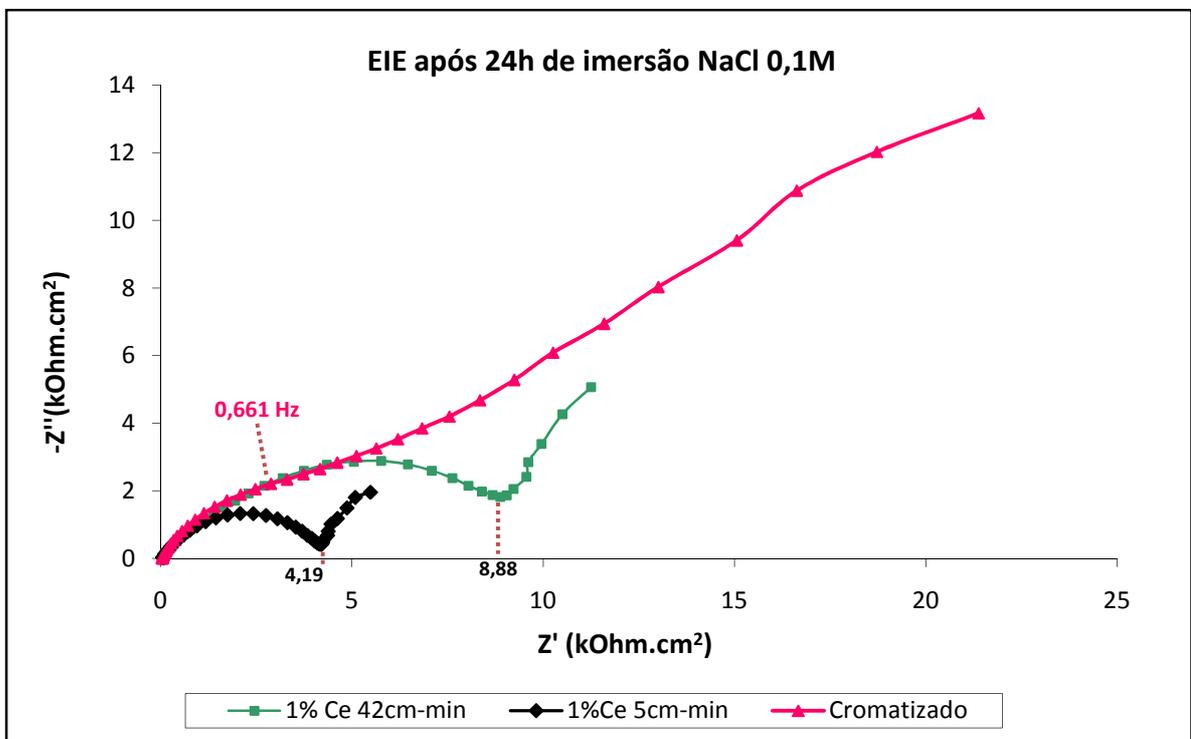


Figura 44 - Curvas de Nyquist para as amostras revestidas com BTSE dopado com 1%Ce para velocidade de retirada de $5\text{cm}\cdot\text{min}^{-1}$ e $42\text{cm}\cdot\text{min}^{-1}$ em comparação com a amostra cromatizada após 24h de imersão em solução NaCl (0,1M).

A figura 45 apresenta os diagramas de Bode para as mesmas amostras. Para este tempo de imersão, nenhuma das amostras apresenta o pico de baixas frequências. A amostra cromatizada apresenta maior ângulo de fase e impedância total.

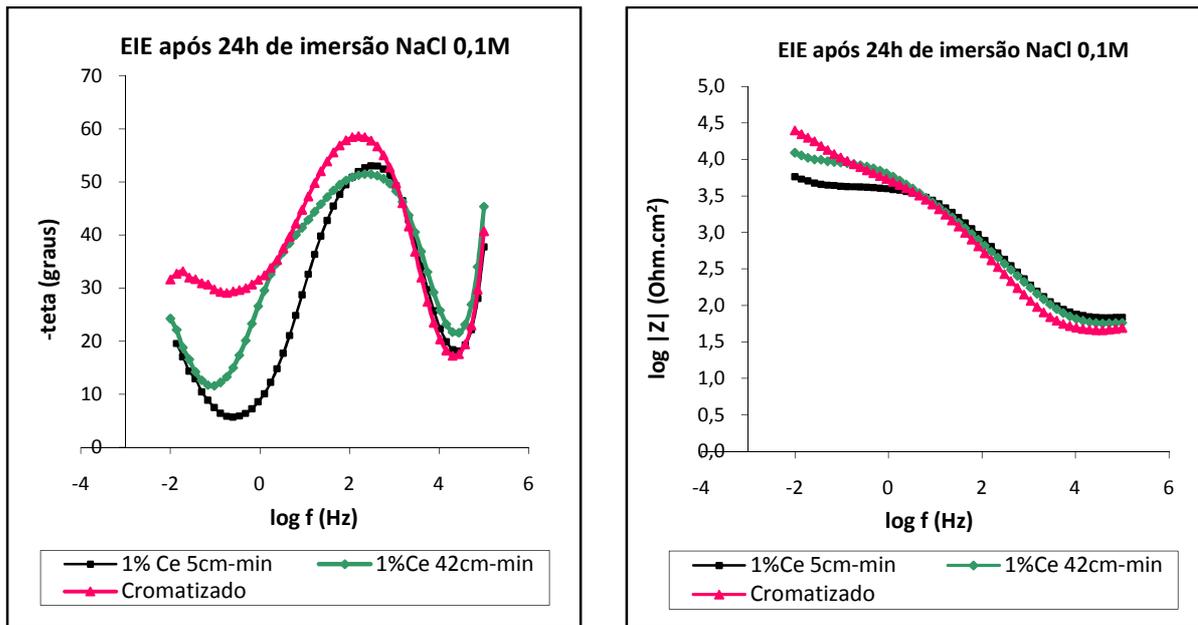


Figura 45 - Curvas de Bode para as amostras revestidas com BTSE dopado com 1%Ce para velocidade de retirada de $5\text{cm}\cdot\text{min}^{-1}$ e $42\text{cm}\cdot\text{min}^{-1}$ em comparação com a amostra cromatizada após 24h de imersão em solução NaCl (0,1M).

Deve-se ressaltar que neste trabalho avaliou-se o revestimento silano sem um pós-tratamento de pintura com tinta orgânica. Alguns estudos indicam que para uso como camada única (sem pós-tratamento com revestimento orgânico), deve-se utilizar concentrações maiores de silano, em torno de 5%, que resultam em camadas mais espessas **(3) (14)**. Neste trabalho, a concentração utilizada foi de 2% que é indicada para utilização quando as amostras receberão posterior revestimento orgânico. Como o silano é bastante sensível a hidrólise em água, sua resistência é consideravelmente melhorada com aplicação de revestimento orgânico. A próxima etapa deste trabalho será avaliar a resistência à corrosão e a afinidade do sistema silano com inibidor mais revestimento orgânico em comparação com o mesmo sistema utilizando tratamento base cromatizado.

Nos diagramas de Nyquist e Bode apresentados na seqüência serão avaliadas as variações de impedância em função do tempo de imersão em solução NaCl 0,1M. Pretende-se, com isso, verificar a tendência de perda de propriedades dos revestimentos. A análise será apresentada para as amostras com melhores resultados: Cromatizada, $1\% \text{Ce } 42\text{cm}\cdot\text{min}^{-1}$ e $1\% \text{Ce } 5\text{cm}\cdot\text{min}^{-1}$.

As figuras 46 e 47 apresentam a evolução dos diagramas de Nyquist e Bode para a amostra $1\% \text{Ce } 42\text{cm}\cdot\text{min}^{-1}$ para os diferentes tempos de imersão em solução de NaCl. Durante as 72h de ensaio, o revestimento não apresentou intensa perda de propriedades o que evidencia uma boa resistência ao meio corrosivo.

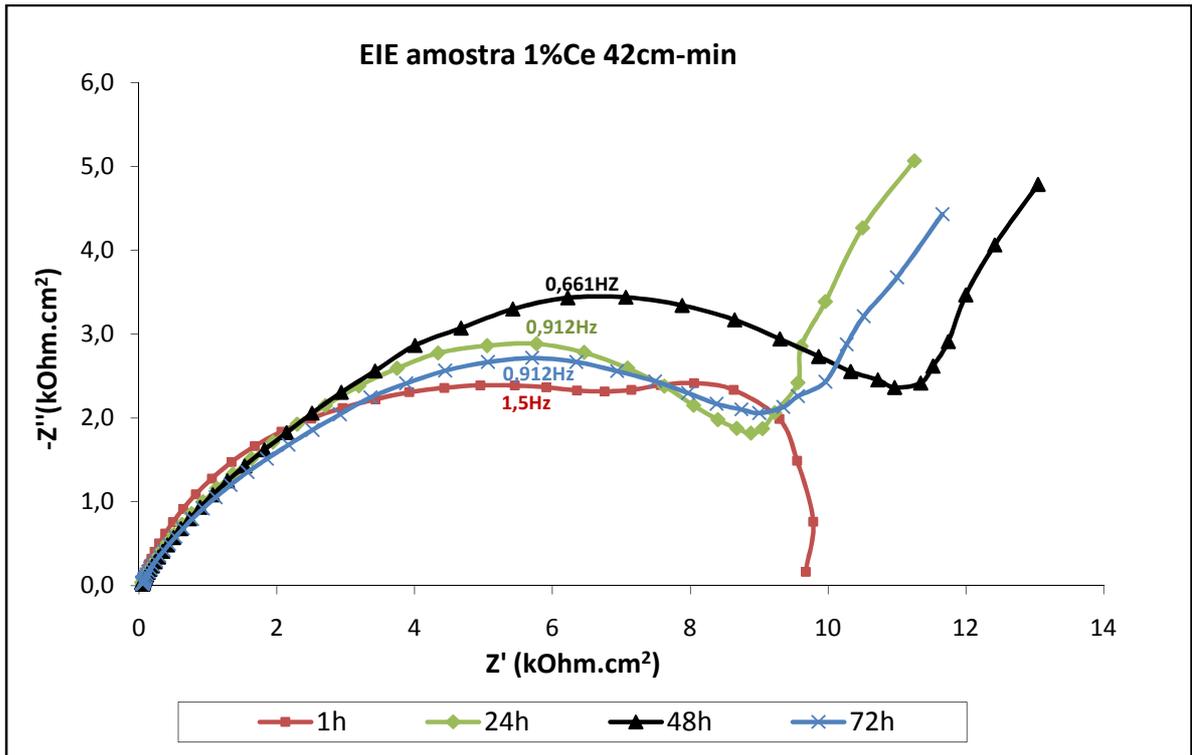


Figura 46 - Curvas de Nyquist para a amostra revestida com BTSE dopado com 1%Ce para velocidade de retirada de $42\text{cm}\cdot\text{min}^{-1}$ para os diferentes tempos de imersão em solução NaCl (0,1M).

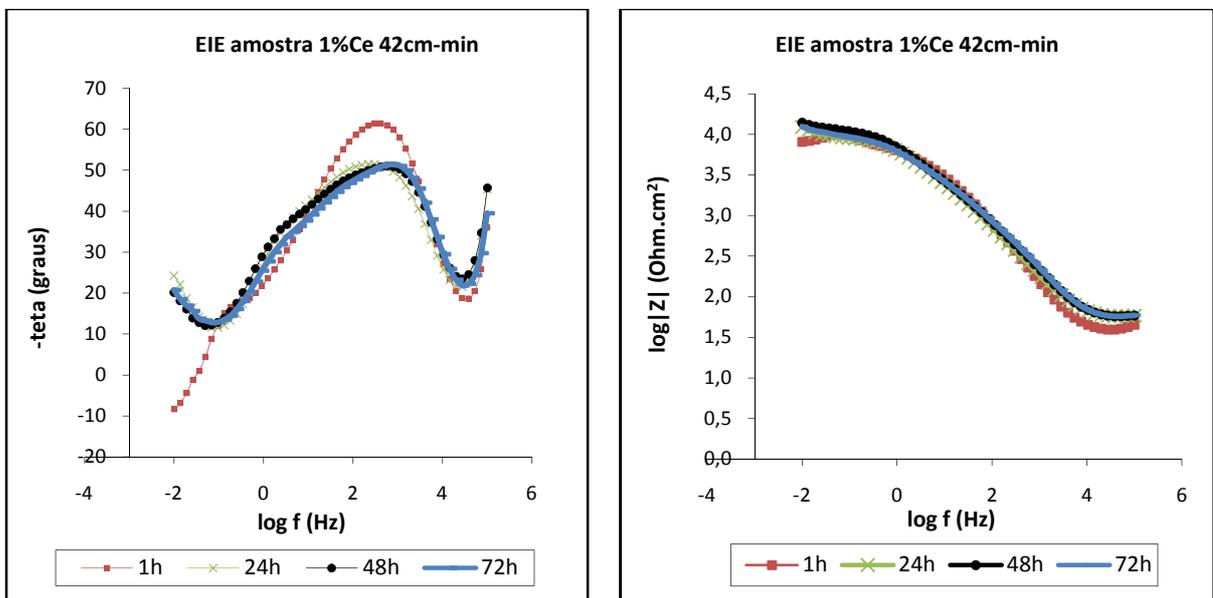


Figura 47 - Curvas de Bode para a amostra revestida com BTSE dopado com 1%Ce para velocidade de retirada de $42\text{cm}\cdot\text{min}^{-1}$ para os diferentes tempos de imersão em solução NaCl (0,1M).

Já o revestimento com 1%Ce para a velocidade de $5\text{cm}\cdot\text{min}^{-1}$, apresentou uma significativa perda de propriedades com a evolução do tempo de imersão em NaCl, como mostram as figuras 48 e 49. Entre 1 e 72h de imersão verifica-se uma perda de impedância total de uma ordem de grandeza. Com a

evolução do tempo, pode-se observar claramente o aparecimento do pico de baixas frequências no diagrama do ângulo de fase relacionado ao processo corrosivo.

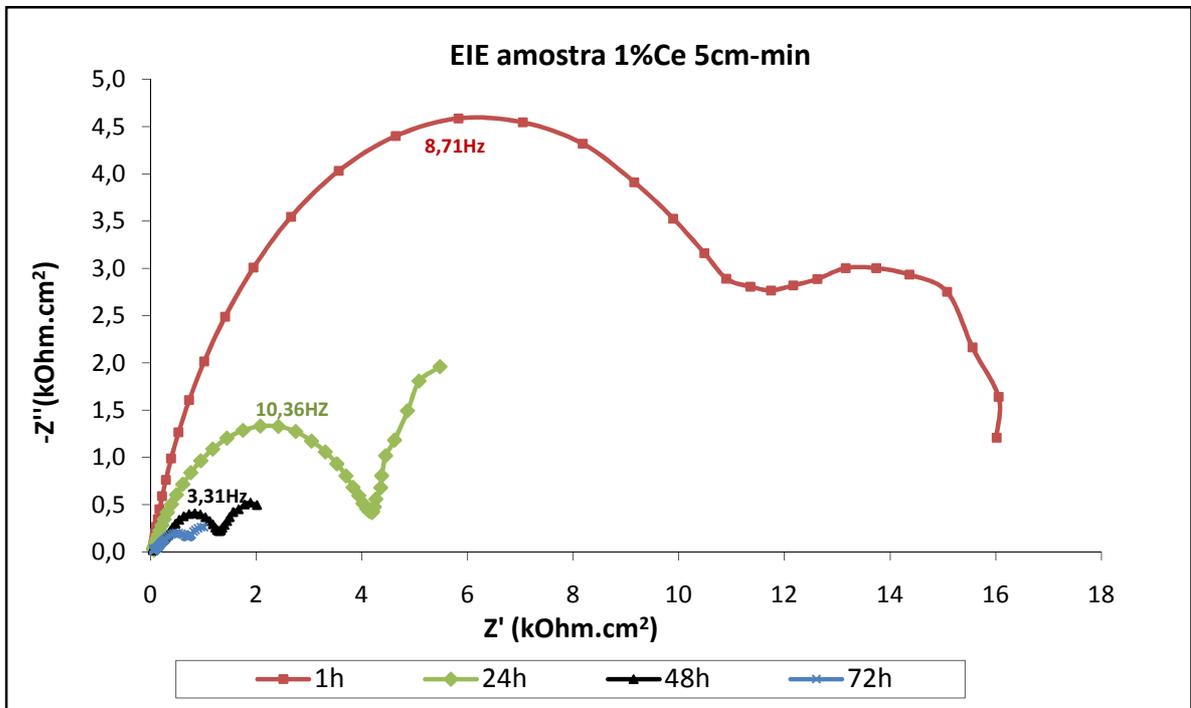


Figura 48 - Curvas de Nyquist para a amostra revestida com BTSE dopado com 1%Ce para velocidade de retirada de 5cm.min⁻¹ para os diferentes tempos de imersão em solução NaCl (0,1M).

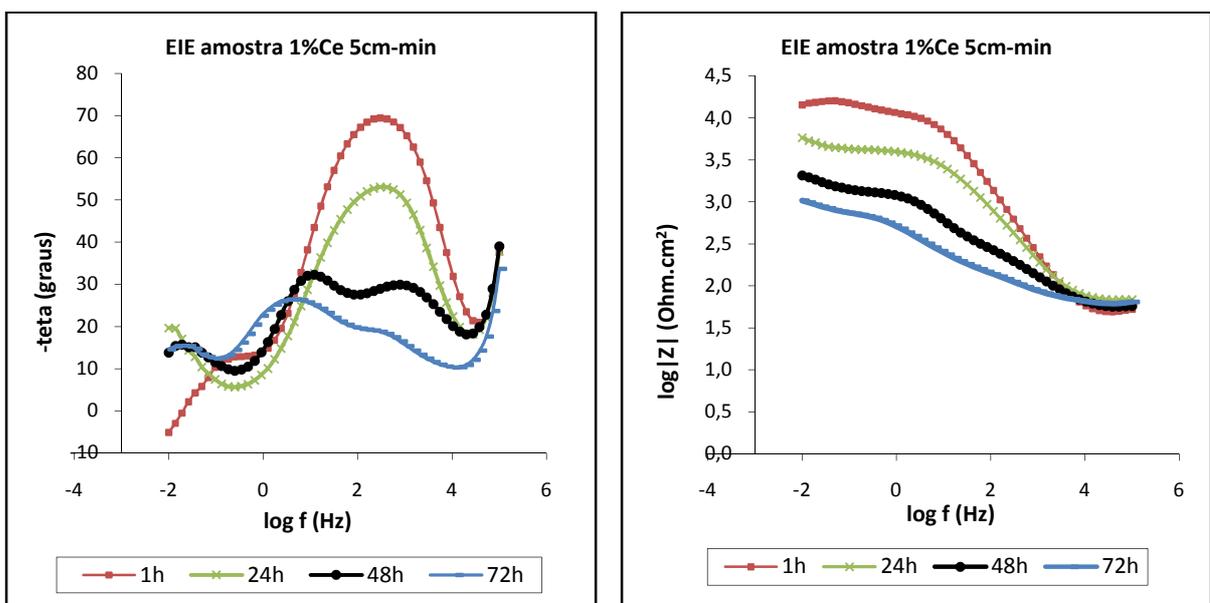


Figura 49 - Curvas de Bode para a amostra revestida com BTSE dopado com 1%Ce para velocidade de retirada de 5cm.min⁻¹ para os diferentes tempos de imersão em solução NaCl (0,1M).

O maior tempo de vida do revestimento com 1%Ce para a velocidade de retirada de $42\text{cm}\cdot\text{min}^{-1}$ pode estar relacionado à espessura do revestimento formado e também à presença de íons Ce e sua mobilidade na matriz de silano. A eficiência dos inibidores no revestimento silano depende da solubilidade do inibidor, da lixiviabilidade do inibidor, da permeabilidade do revestimento silano e da compatibilidade entre o silano e o inibidor **(24)**. Como mencionado anteriormente, estudos mais detalhados precisam ser desenvolvidos para compreender a influência da velocidade de retirada na formação da camada de silano e inibidor.

Todas as outras combinações de velocidade de retirada e concentração de inibidor Ce mostraram diminuição nas propriedades durante as 72h de ensaio.

Montemor *et* colaboradores **(28)** avaliaram o revestimento Bis-sulfur dopado com inibidor Ce aplicado sobre aço galvanizado por técnicas de EIE, XPS e AFM. Para a amostra tratada com silano dopado e imersa em solução diluída de NaCl (0,005M), o processo corrosivo não foi detectado durante todo o tempo de análise de EIE (7 dias). Isto demonstra que, embora tenha ocorrido a penetração de eletrólito (evidenciada pela presença de comportamento resistivo), a corrosão do substrato não se desenvolveu. Para a amostra imersa em solução de NaCl mais concentrada (0,5M), a resistência apresentou uma queda maior com aparecimento de corrosão. No entanto, a atividade corrosiva não progrediu durante os 7 dias de ensaio e a impedância total do revestimento permaneceu estável em torno de $2,5 \times 10^6 \Omega \cdot \text{cm}^2$. Segundo o autor, este comportamento sugere que o filme de silano dopado com Ce possui propriedades de inibição de corrosão. Esta propriedade deve-se a presença dos íons Ce, que podem ser liberados do interior da matriz de silano, precipitando como óxidos/hidróxidos proporcionando o efeito *self-healing* das áreas anódicas e/ou catódicas.

Em outro trabalho **(22)**, Ferreira *et* colaboradores, também relatam terem obtido bons resultados para maiores tempos de imersão com o revestimento de bis-sulfur dopado com nitrato de cério.

Segundo este trabalho, o comportamento inicial dos filmes parece ser controlado pelo efeito de barreira da camada de silano. O efeito barreira é melhorado com a adição do inibidor pela formação de filmes mais espessos. A durabilidade do revestimento dopado, para longos tempos de imersão, parece estar associada ao efeito de inibição de corrosão devido à presença dos íons Ce. Durante a imersão, o revestimento é gradualmente deteriorado. Com isso, os íons de Ce incorporados na matriz siloxano são liberados e podem formar precipitados de óxidos/hidróxidos de Ce.

As figuras 50 e 51 apresentam os diagramas de Nyquist e Bode para a amostra cromatizada durante as 72h de ensaio. A perda de propriedades do revestimento cromatizado com o tempo de imersão em NaCl é mínima, apresentando uma pequena diminuição entre 1h e 24h, mantendo-se praticamente constante no restante do tempo de ensaio. O revestimento cromatizado apresentou os melhores desempenhos e, ainda, manteve estáveis suas propriedades durante as 72h de ensaio.

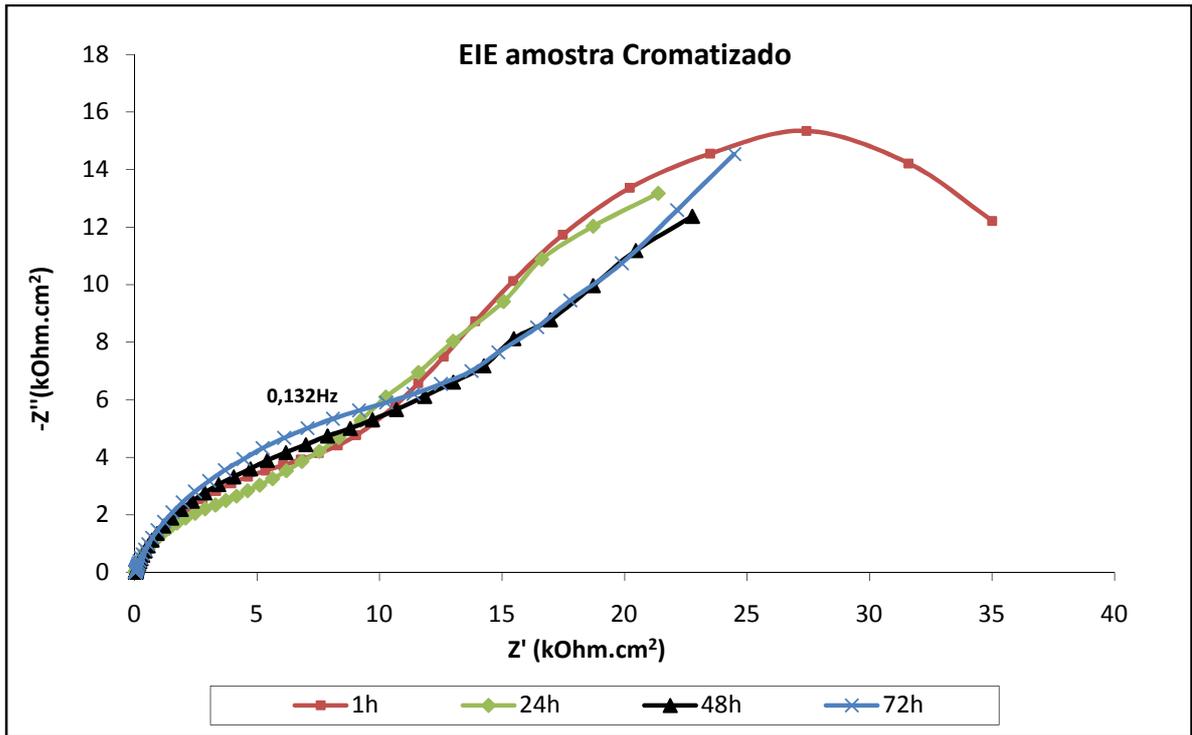


Figura 50 - Curvas de Nyquist para a amostra cromatizada para os diferentes tempos de imersão em solução NaCl (0,1M).

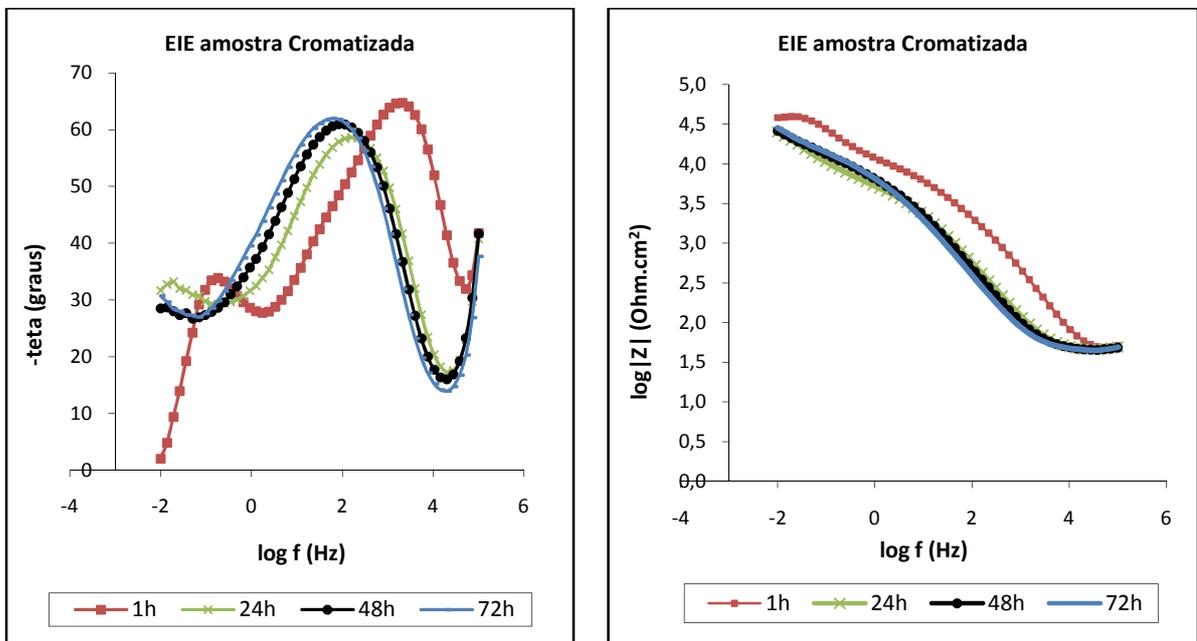


Figura 51 - Curvas de Bode para a amostra cromatizada para os diferentes tempos de imersão em solução NaCl (0,1M).

5.1.2 Ensaio de Polarização

A figura 52 apresenta as curvas de polarização potencioestática para as amostras tratadas com velocidade de retirada de $42\text{cm}\cdot\text{min}^{-1}$. Pode-se observar que as amostras BTSE sem inibidor e branco apresentam potencial de corrosão e formatos de curva semelhantes. Segundo estudos de Van Ooij *et colaboradores* (4), isto indica que o silano sem inibidor atua basicamente como barreira física contra corrosão. No entanto a densidade de corrente anódica assim como a densidade de corrente catódica da amostra BTSE não apresentaram diminuição em relação à amostra branco. Logo, a proteção por barreira do BTSE sem inibidor não é significativa para este tempo de imersão em NaCl.

Na curva anódica da amostra branco e também da amostra BTSE, a densidade de corrente cresce rapidamente, seguida de uma região onde a corrente é praticamente independente do potencial atingindo um valor de aproximadamente $5 \times 10^{-2} \text{ A/cm}^2$. Segundo literatura (20), o Zn do revestimento galvanizado experimenta alta taxa de dissolução que diminui após 10^{-2} A/cm^2 devido ao efeito da acumulação dos produtos de corrosão.

A curva da amostra 3%Ce, embora também não apresente significativa diminuição da densidade de corrente, tanto anódica como catódica, apresenta o potencial de corrosão deslocado no sentido catódico. Segundo estudos (24), isto é um indício da presença de efeito eletroquímico no revestimento devido à presença do inibidor, ou seja, o nitrato de cério atua bloqueando as áreas catódicas da superfície metálica. É consenso na literatura a atuação do cério como inibidor catódico.

Para 1h de imersão em solução 0,1M de NaCl, as amostras mencionadas não apresentaram desempenho superior ao aço galvanizado sem tratamento. No entanto, novas medidas de polarização precisam ser realizadas para maiores tempos de imersão que garantam a estabilidade do potencial de circuito aberto (ou de corrosão). Segundo trabalhos de Van Ooij *et colaboradores* (24) (20), algumas horas são necessárias para atingir o potencial de equilíbrio. Para o aço galvanizado, este tempo seria em torno de 3h (20).

A amostra 1%Ce, ao contrário, apresentou significativa diminuição da densidade de corrente anódica e também diminuição da densidade de corrente catódica. Esta diminuição está relacionada tanto ao efeito catalítico dos íons Ce na reticulação da camada de silano, que leva à redução da porosidade do revestimento, quanto a precipitação de hidróxidos/óxidos de Ce nas camadas inferiores do revestimento e ao efeito *self-healing*, como discutido anteriormente.

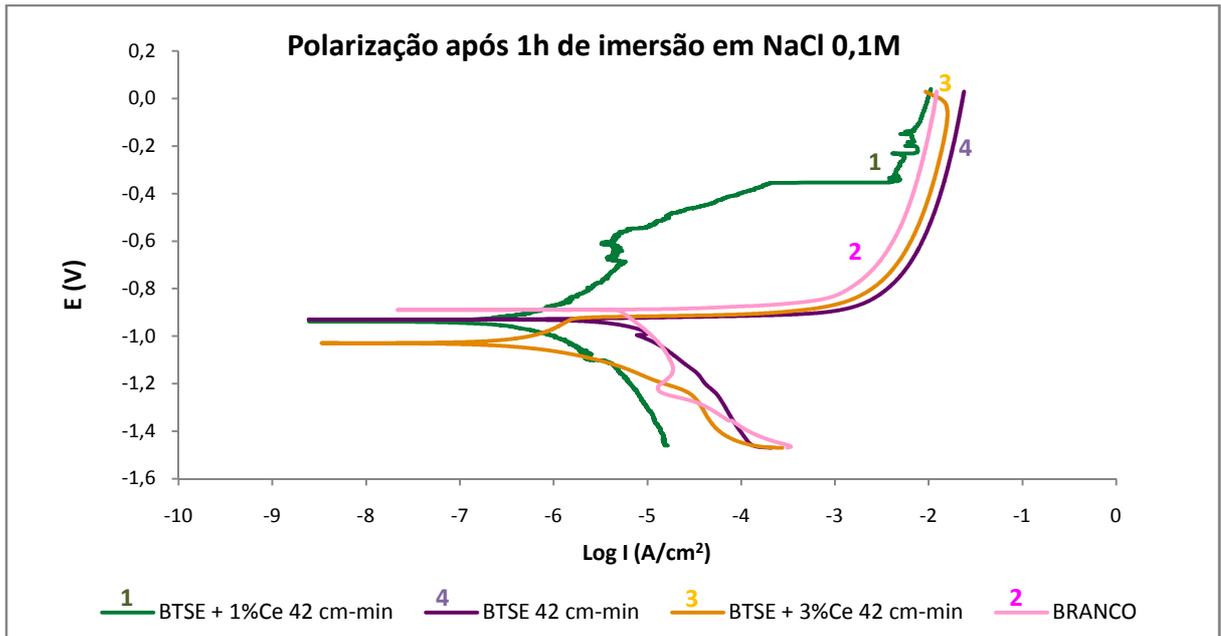


Figura 52 - Curvas de polarização potencioestática para as amostras revestidas com BTSE dopado com diferentes concentrações de Ce para velocidade de retirada de $42\text{cm}\cdot\text{min}^{-1}$ após 1h de imersão em NaCl 0,1M.

A figura 53 apresenta as curvas de polarização potencioestática para as amostras tratadas com velocidade de retirada de $5\text{cm}\cdot\text{min}^{-1}$. Assim como no caso anterior, aqui também as amostras BTSE e branco apresentam potencial de corrosão e formatos de curva semelhantes, confirmando a discussão anterior. As amostras 1%Ce e 3%Ce apresentaram diminuição da densidade de corrente anódica e catódica. Complementando a discussão anterior para a amostra 1%Ce $42\text{cm}\cdot\text{min}^{-1}$, fica evidente que o inibidor confere melhores propriedades para o revestimento silano.

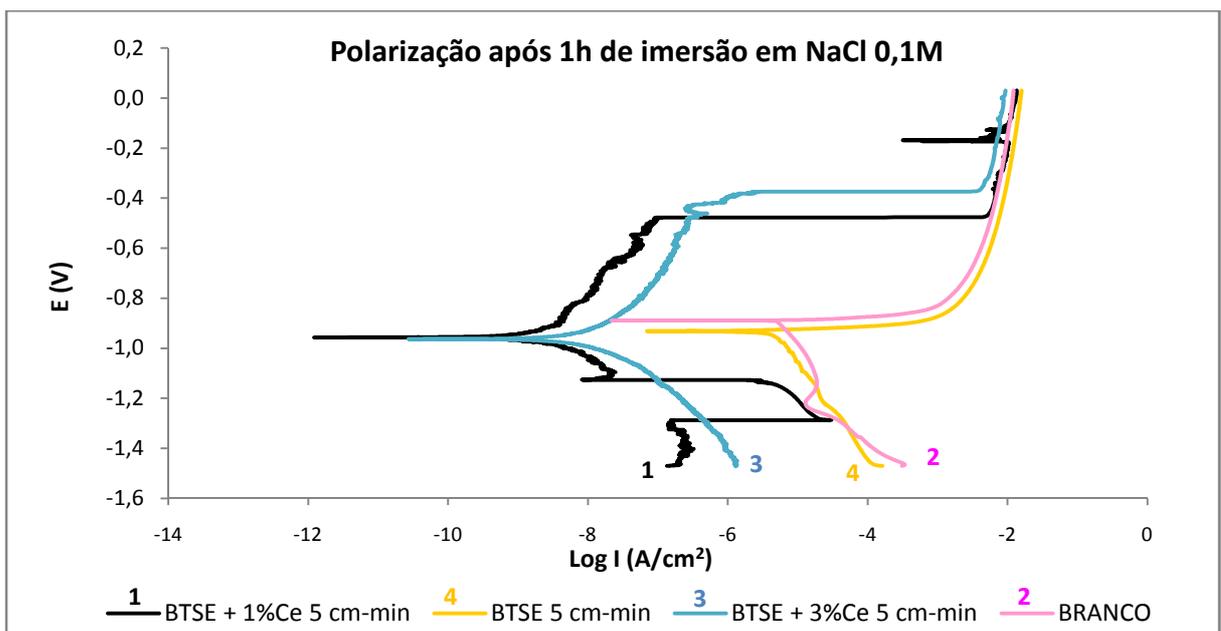


Figura 53 - Curvas de polarização potencioestática para as amostras revestidas com BTSE dopado com diferentes concentrações de Ce para velocidade de retirada de $5\text{cm}\cdot\text{min}^{-1}$ após 1h de imersão em NaCl 0,1M.

A figura 54 apresenta as curvas de polarização potencioestática para as amostras 1%Ce 42cm.min⁻¹, 1%Ce e 3%Ce 5cm.min⁻¹ e cromatizada. Embora a curva da amostra cromatizada não tenha apresentado grande diminuição das densidades de corrente, comparando com a amostra branco, o potencial de corrosão foi deslocado para potenciais mais catódicos indicando uma possível inibição catódica.

Outro fato que pode ser observado é que, para este tempo de imersão, a amostra 1%Ce 5cm.min⁻¹ apresentou os melhores resultados entre os revestimentos testados. Nos ensaios de EIE, após 24h de imersão, a amostra 1%Ce 42cm.min⁻¹ apresentou os melhores resultados. No entanto, como observado nos ensaios de EIE, a amostra 1%Ce 5cm.min⁻¹, assim como a amostra 3%Ce 5cm.min⁻¹, apresentam redução acentuada de suas propriedades com o tempo de imersão.

Os ensaios de polarização devem ser analisados com muito cuidado quando se trata de amostras com revestimento. A influência do substrato, sobretudo para revestimentos de baixa espessura, como os aqui estudados, pode interferir nos resultados. Os resultados de EIE são mais conclusivos.

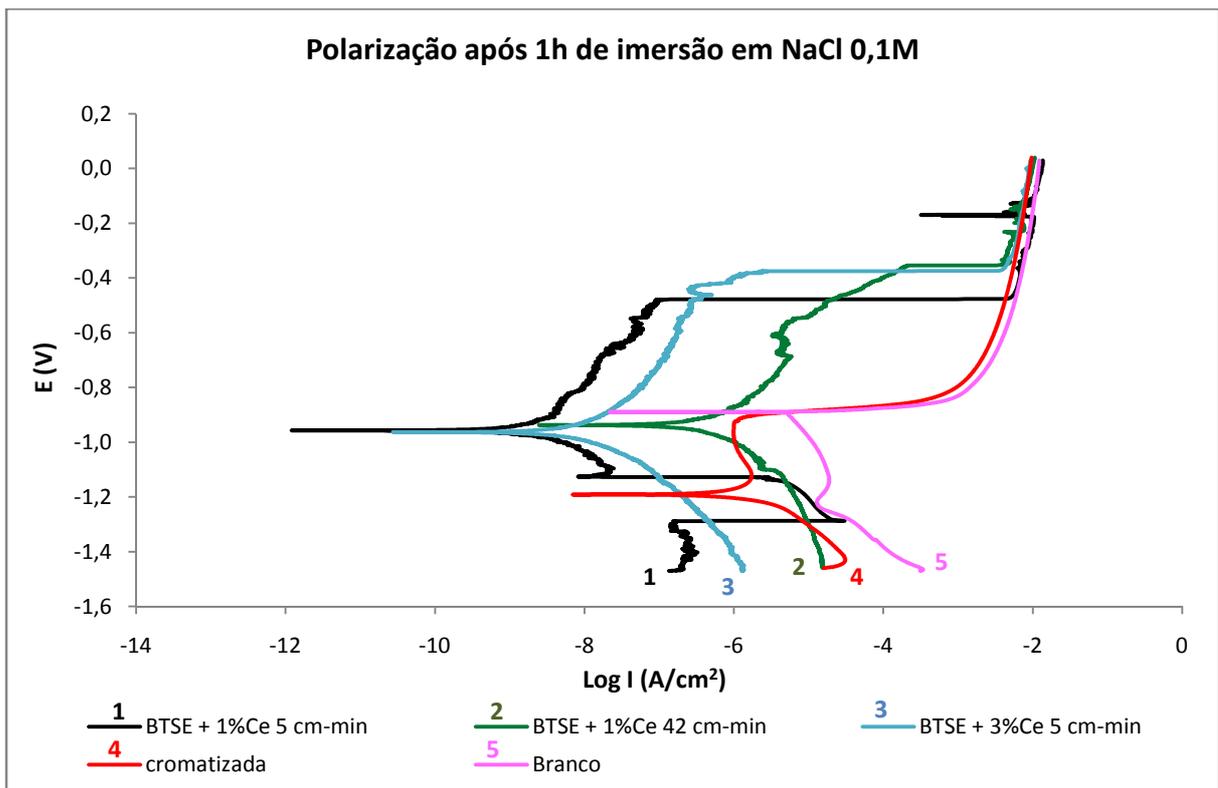


Figura 54 - Curvas de polarização potencioestática para as amostras revestidas com BTSE dopado com 1%Ce para velocidade de retirada de 42cm.min⁻¹, 1 e 3%Ce para velocidade de 5cm.min⁻¹ e cromatizada após 1h de imersão em NaCl 0,1M.

5.1.3 Ensaios de MEV/EDS

A seguir serão apresentadas as micrografias obtidas por microscopia eletrônica de varredura (MEV) e os espectros de EDS para as regiões delimitadas na micrografia. Seguindo a mesma lógica anterior,

primeiro serão apresentados os resultados das amostras com velocidade de $42\text{cm}\cdot\text{min}^{-1}$, depois das amostras com velocidade de $5\text{cm}\cdot\text{min}^{-1}$, seguidos de uma análise geral.

A figura 55 apresenta a micrografia da amostra $1\%\text{Ce } 42\text{cm}\cdot\text{min}^{-1}$ e o espectro de EDS para as regiões número 1 e 2 em destaque. A região número 3 apresenta um espectro similar ao da região 2 e por este motivo o espectro não está apresentado aqui. Pode-se perceber que nas regiões 2 e 3, a intensidade do pico de Si é muito maior que na região 1, onde observa-se apenas traços da presença de Si. Estes resultados indicam que nas regiões escuras (2 e 3) da micrografia, a espessura do revestimento é maior ou ocorreu maior densificação da rede. Nestas regiões escuras, o espectro aponta a presença de Ce, o qual não é identificado na região 1. Embora o revestimento não seja completamente homogêneo em toda a superfície, os resultados de MEV/EDS confirmam a formação do filme silano e a presença do inibidor, o que suporta os bons resultados obtidos nas análises de EIE e polarização para esta amostra.

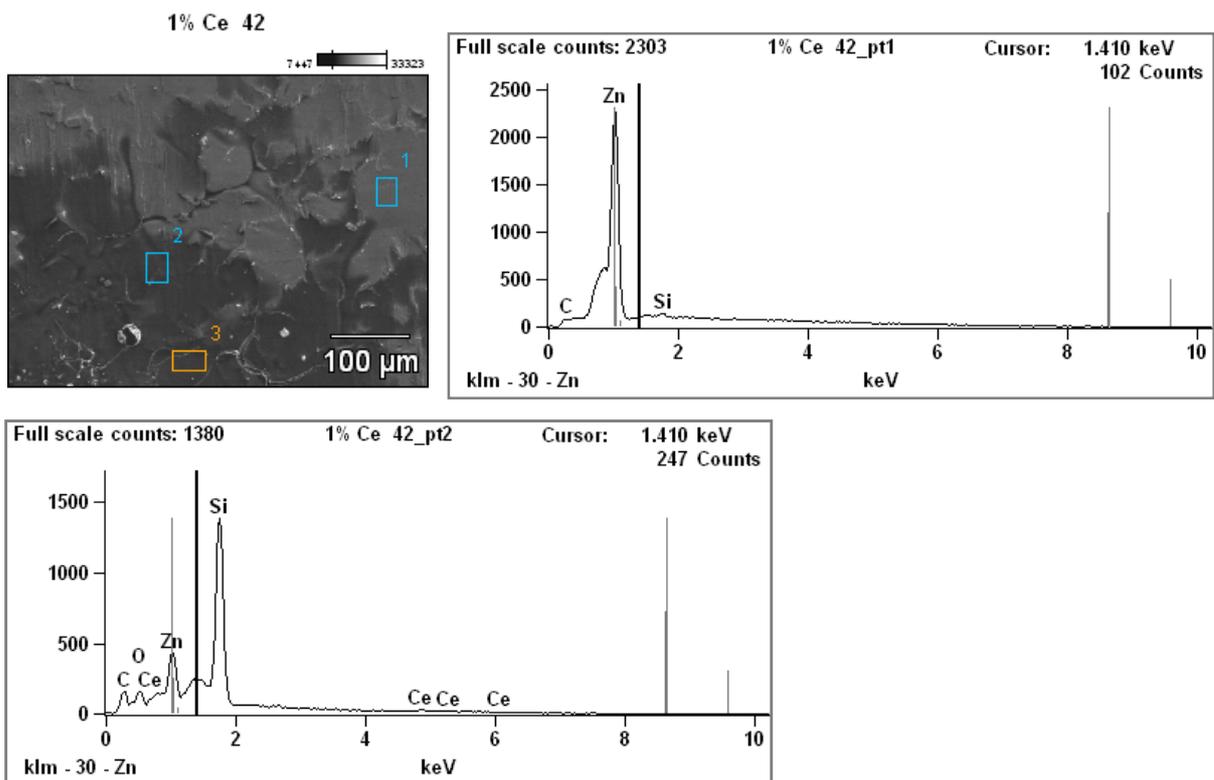


Figura 55 - Micrografia obtida por MEV e espectros de EDS para as regiões 1 e 2 demarcadas na micrografia para a amostra $1\%\text{Ce } 42\text{cm}\cdot\text{min}^{-1}$.

Nas figuras 56 e 57 estão as micrografias das amostras $3\%\text{Ce}$ e BTSE para a velocidade de $42\text{cm}\cdot\text{min}^{-1}$ com os respectivos espectros de EDS para as regiões em destaque. Para ambas amostras, observa-se o pico de silício, embora com baixíssima intensidade tanto na região 1 quanto na região 2. Não foram encontradas regiões com alta intensidade de Si ou a presença de Ce.

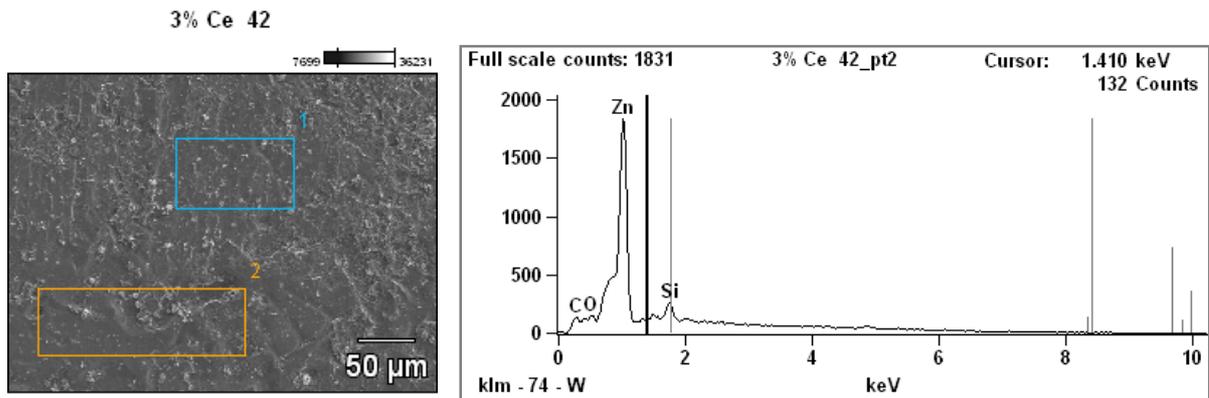


Figura 56 - Micrografia obtida por MEV e espectros de EDS para a região 2 demarcada na micrografia para a amostra 3%Ce 42cm.min⁻¹.

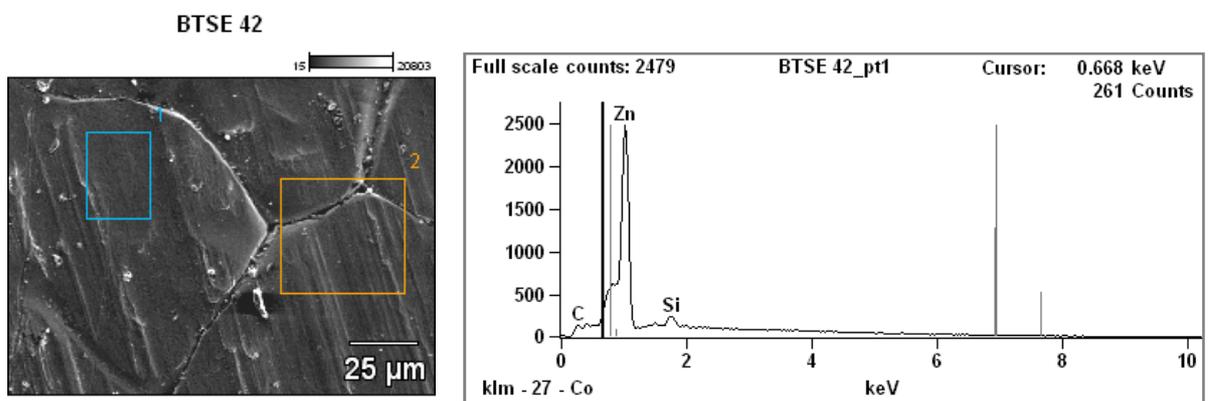


Figura 57 - Micrografia obtida por MEV e espectros de EDS para a região 1 demarcada na micrografia para a amostra BTSE sem inibidor 42cm.min⁻¹.

Para as amostras com velocidade 5cm.min⁻¹, o mesmo comportamento anterior foi observado. As micrografias e os espectros podem ser vistos nas figuras 58, 59 e 60. Os picos de silício são de baixíssima intensidade e não se identifica a presença de Ce. Possivelmente, as baixas intensidades estão relacionadas com a espessura do filme silano ou com a baixa reticulação e conseqüente baixa densificação da rede. Estudos indicam que filmes de BTSE com concentração de 2%, teriam uma espessura de aproximadamente 50nm (14). As intensidades dos picos devido a presença de Ce provavelmente estão abaixo do limite de detecção do equipamento.

Com os resultados das análises de EDS não é possível uma comparação qualitativa da microestrutura dos revestimentos obtidos, devido da baixa intensidade de Si detectada em todas as amostras. À exceção da amostra 1%Ce 42cm.min⁻¹ que, como discutido anteriormente, apresentou regiões com maior espessura ou maior densificação, o que reforça os resultados obtidos para este revestimento.

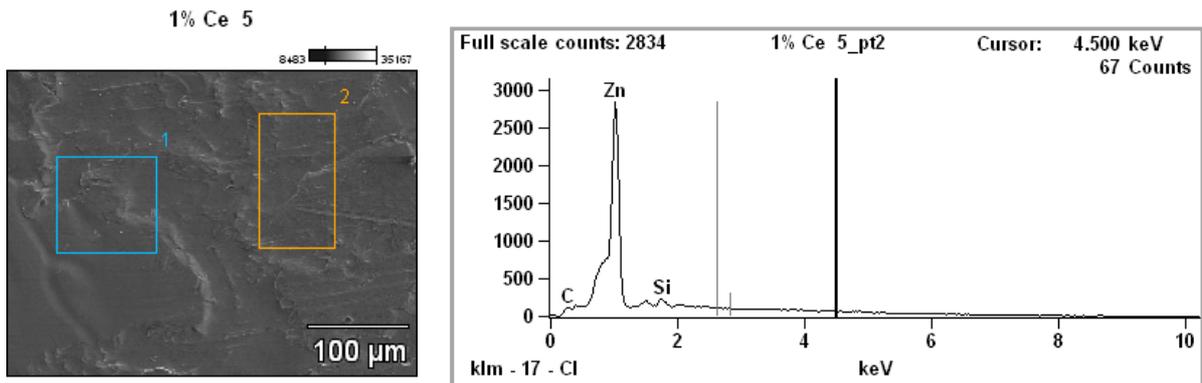


Figura 58 - Micrografia obtida por MEV e espectros de EDS para a região 2 demarcada na micrografia para a amostra 1%Ce 5cm.min⁻¹.

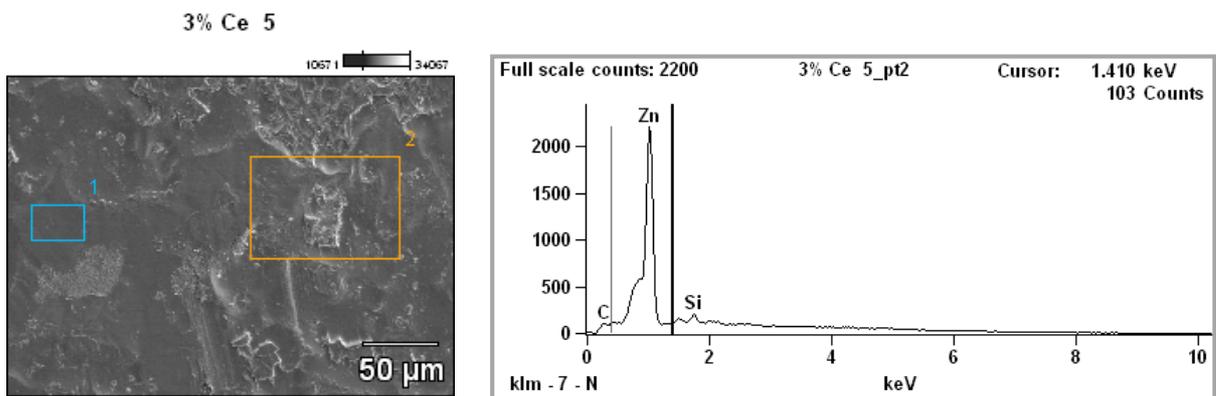


Figura 59 - Micrografia obtida por MEV e espectros de EDS para a região 2 demarcada na micrografia para a amostra 3%Ce 5cm.min⁻¹.

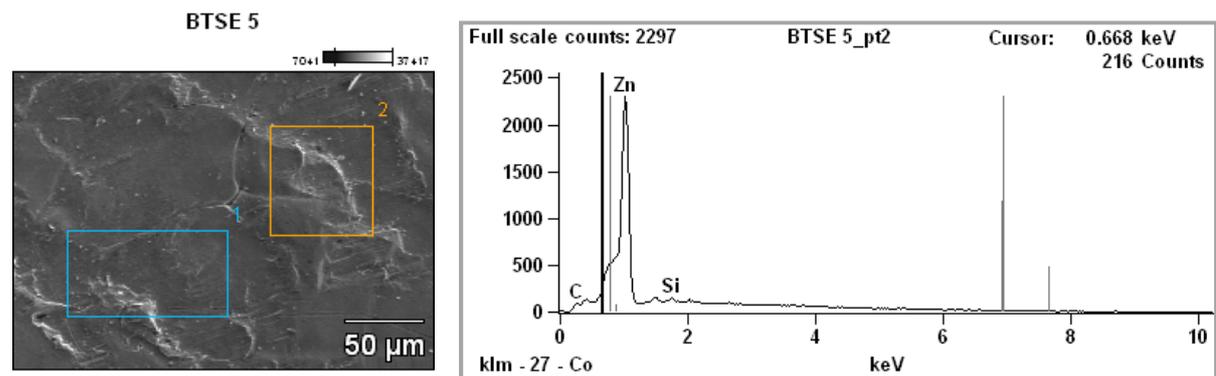


Figura 60 - Micrografia obtida por MEV e espectros de EDS para a região 2 demarcada na micrografia para a amostra BTSE sem inibidor 5cm.min⁻¹.

A figura 61 apresenta a micrografia e o espectro da região 1 em destaque para a amostra cromatizada. Tanto no espectro da região 1 como da região 2, observa-se a presença de Cr. As intensidades são pequenas também devido às baixas espessuras do revestimento. A espessura do revestimento cromatizado amarelo, segundo a literatura, está entre 0,3 a 2µm (1).

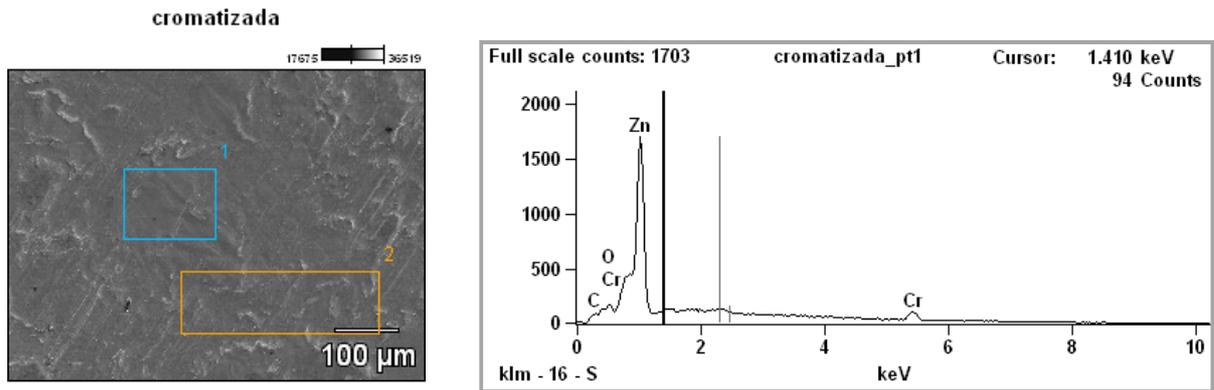


Figura 61 - Micrografia obtida por MEV e espectros de EDS para a região 1 demarcada na micrografia para a amostra cromatizada.

5.1.4 Ensaio de Câmara Úmida

Os resultados do ensaio de câmara úmida para as amostras de silano dopado com inibidor Ce podem ser visto na tabela 4, em ordem de desempenho. Nenhuma amostra apresentou corrosão do metal base, ou seja, do ferro. Os valores B0, B1, B2, B3, B4 e B5 são referentes à corrosão branca do zinco. Quanto maior o número, maior a intensidade da corrosão, conforme explicação no item 4.3.3 deste trabalho. A amostra cromatizada não apresentou qualquer ponto de corrosão branca durante as 168h de ensaio. A amostra 1%Ce 42cm.min⁻¹ permaneceu sem corrosão branca até 48h de ensaio. Para as outras amostras foram observados pontos de corrosão já nas primeiras 24h. Com 72h, foi observada corrosão parcial da amostra branco, e ao final do ensaio, corrosão total. A amostra BTSE 42cm.min⁻¹ também apresentou corrosão total ao final do ensaio. A composição do revestimento silano com melhor desempenho foi 1%Ce e velocidade de retirada de 42cm.min⁻¹. O resultado do ensaio de câmara úmida corrobora com os resultados obtidos anteriormente.

Tabela 4 - Resultados do ensaio de câmara úmida.

	Amostra	24h	48h	72h	96h	168h
	Cromatizada	B0	B0	B0	B0	B0
Grupo com resultados iguais	1%Ce 42cm.min⁻¹	B0	B0	B3	B3	B3
	1%Ce 5cm.min⁻¹	B3	B3	B3	B3	B3
	BTSE 5cm.min⁻¹	B3	B3	B3	B3	B3
	3%Ce 5cm.min⁻¹	B3	B3	B3	B3	B3
	3%Ce 42cm.min⁻¹	B3	B3	B3	B3	B3
	BTSE 42cm.min⁻¹	B3	B3	B3	B4	B5
	Branco	B3	B3	B4	B4	B5

Na figura 62 estão as fotos das amostras após as 168h de câmara úmida. Pode-se ver que a amostra cromatizada realmente não exibe qualquer princípio de corrosão e as amostras branco e BTSE $42\text{cm}\cdot\text{min}^{-1}$, apresentam corrosão total. Analisando as fotos, é possível notar uma corrosão bastante desuniforme para as amostras 3%Ce de ambas as velocidades, com faixas de corrosão bem definidas. Como os revestimentos silanos são transparentes, não é possível verificar visualmente se o filme formado na superfície metálica é homogêneo. A corrosão não uniforme das amostras pode ser decorrência da formação de um revestimento não homogêneo sobre a superfície.



Figura 62 - Fotografia das amostras BTSE dopado com diferentes concentrações de Ce após 168h em câmara úmida.

5.2 Avaliação do revestimento BTSE dopado com inibidor Lântanio

Na seqüência serão descritos os resultados obtidos pelas técnicas de EIE, Polarização Potenciostática, MEV/EDS, Câmara Úmida para as amostras revestidas com BTSE dopado com inibidor Lântanio. Seguindo a mesma seqüência anterior, para cada técnica, primeiramente, serão apresentados os resultados para as amostras confeccionadas com velocidade de retirada $42\text{cm}\cdot\text{min}^{-1}$. Em seguida,

serão apresentados os resultados da velocidade de $5\text{cm}\cdot\text{min}^{-1}$, e por último uma comparação dos melhores desempenhos em cada velocidade com a amostra cromatizada.

5.2.1 Ensaios de EIE

A figura 63 apresenta os diagramas de Nyquist para as amostras dopadas com inibidor La e velocidade de retirada $42\text{cm}\cdot\text{min}^{-1}$. Em ordem de desempenho, tem-se: $1\%La > \text{BTSE sem inibidor} > 3\%La > \text{Branco}$. Observa-se que, assim como para o caso do inibidor Ce, existe uma concentração ideal que otimiza as propriedades do revestimento. Concentrações mais elevadas, neste caso 3%, resultam em efeitos negativos para o filme silano e como consequência, piores propriedades em relação à amostra sem inibidor.

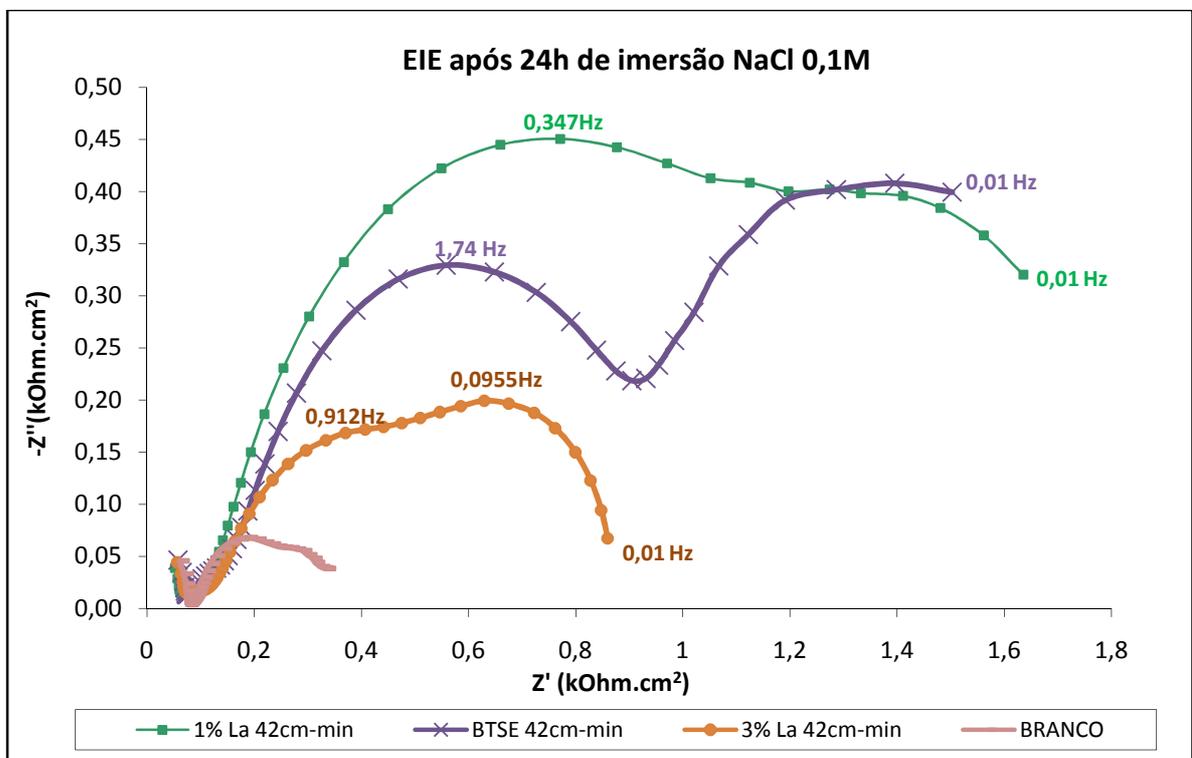


Figura 63 - Curvas de Nyquist para as amostras revestidas com BTSE dopado com diferentes concentrações de inibidor La para velocidade de retirada de $42\text{cm}\cdot\text{min}^{-1}$ após 24h imersão em NaCl 0,1M.

Na figura 64 estão os diagramas de Bode para as mesmas amostras. Observa-se o pico de baixas frequências associado à presença de um mecanismo controlado por difusão devido ao desenvolvimento de processo corrosivo em todas as amostras. As amostras 1%La e BTSE apresentam maiores valores de impedância total.

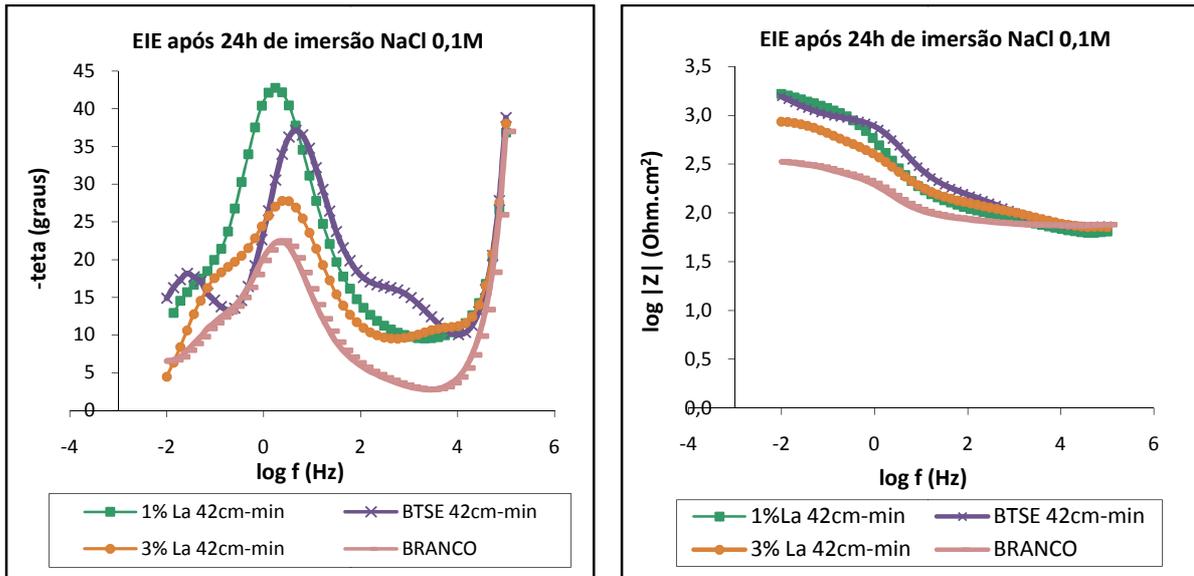


Figura 64 - Curvas de Bode para as amostras revestidas com BTSE dopado com diferentes concentrações de inibidor La para velocidade de retirada de $42\text{cm}\cdot\text{min}^{-1}$ após 24h imersão em NaCl 0,1M.

Os diagramas de Nyquist para as amostras revestidas com BTSE e dopadas com inibidor La para a velocidade de retirada de $5\text{cm}\cdot\text{min}^{-1}$ são apresentados na figura 65. A amostra com 1%La obteve um desempenho bastante superior às outras amostras.

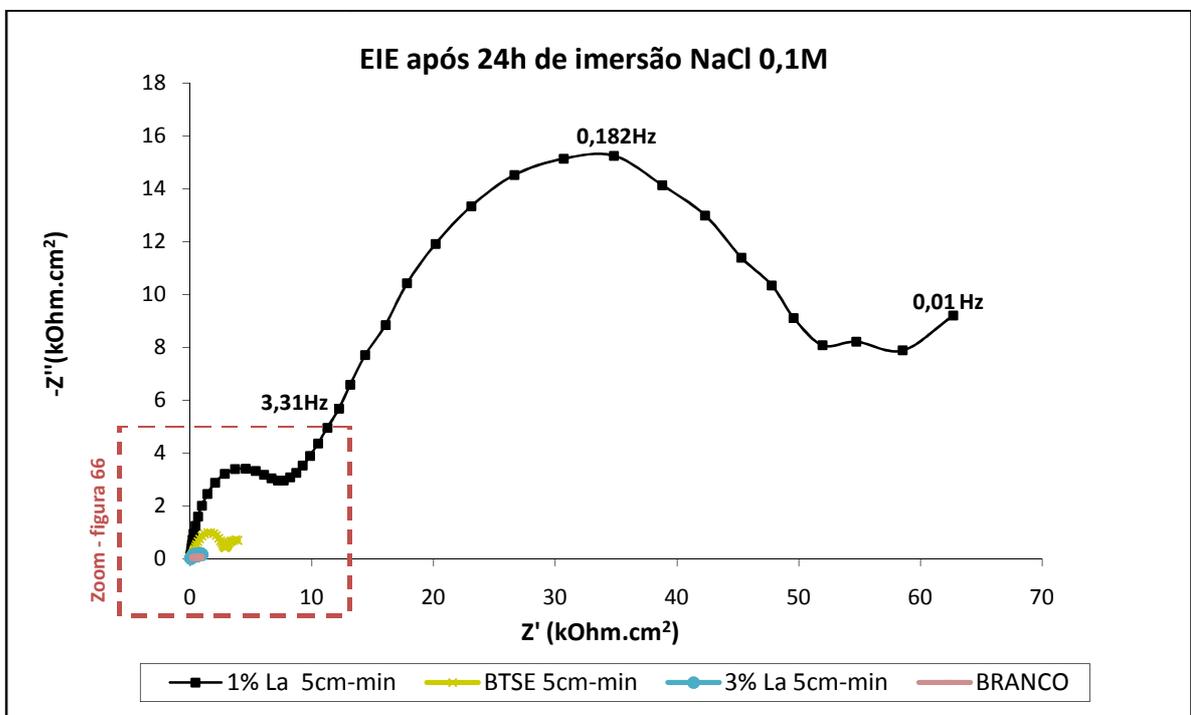


Figura 65 - Curvas de Nyquist para as amostras revestidas com BTSE dopado com diferentes concentrações de inibidor La para velocidade de retirada de $5\text{cm}\cdot\text{min}^{-1}$ após 24h imersão em NaCl 0,1M.

Na figura 66 observa-se a ampliação da região em destaque da figura anterior. No detalhe, é possível verificar que também para a velocidade de $5\text{cm}\cdot\text{min}^{-1}$, a amostra BTSE sem inibidor possui melhores propriedades que a amostra 3%La, confirmando a existência de uma concentração ótima de inibidor.

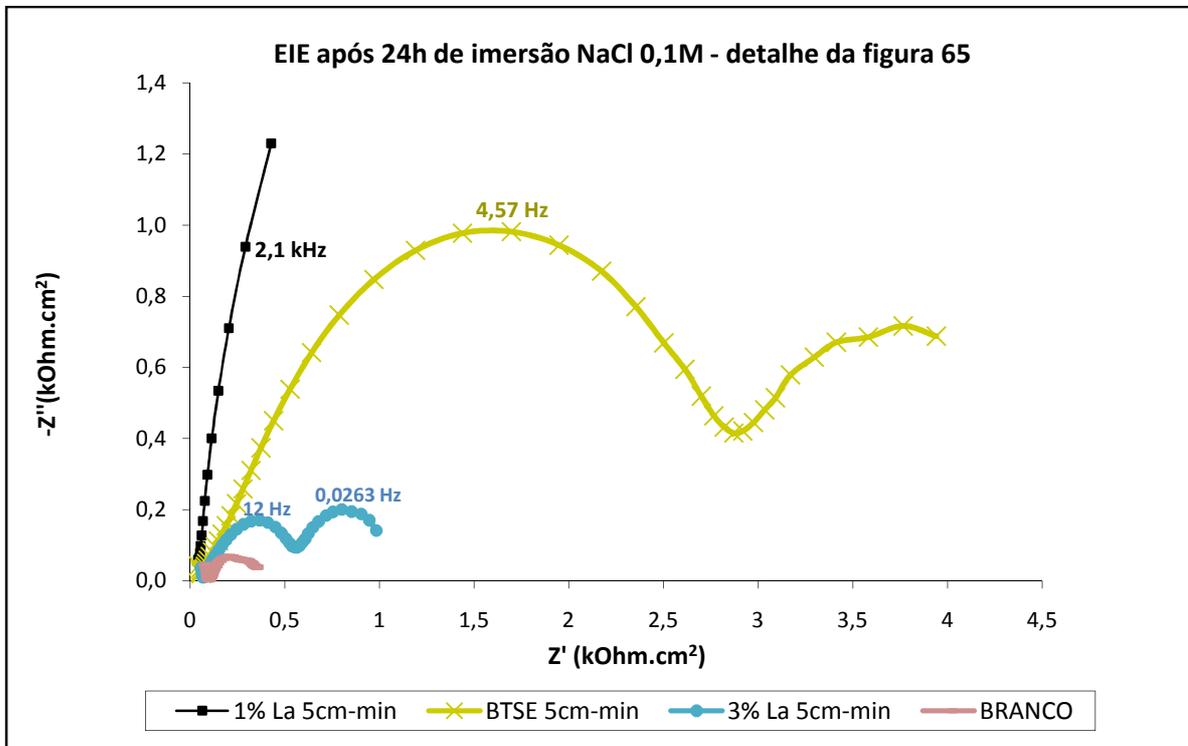


Figura 66 – (Ampliação da região em destaque na figura anterior). Curvas de Nyquist para as amostras revestidas com BTSE dopado com diferentes concentrações de inibidor La para velocidade de retirada de $5\text{cm}\cdot\text{min}^{-1}$ após 24h imersão em NaCl 0,1M.

Os diagramas de Bode para as mesmas amostras estão apresentados na figura 67. Observa-se que a amostra com 1%La apresenta um intenso pico em altas frequências associado ao revestimento e impedância total duas ordens de magnitude maior que a amostra branco. Em estudos, Montemor *et al.* (10), mencionam terem obtido bons resultados para amostras de aço galvanizado revestidas com BTSE dopado com nitrato de lantânio. Ainda segundo estes estudos, o La estaria presente nas camadas mais externas do revestimento silano, ao contrário do Ce que estaria presente em camadas mais internas.

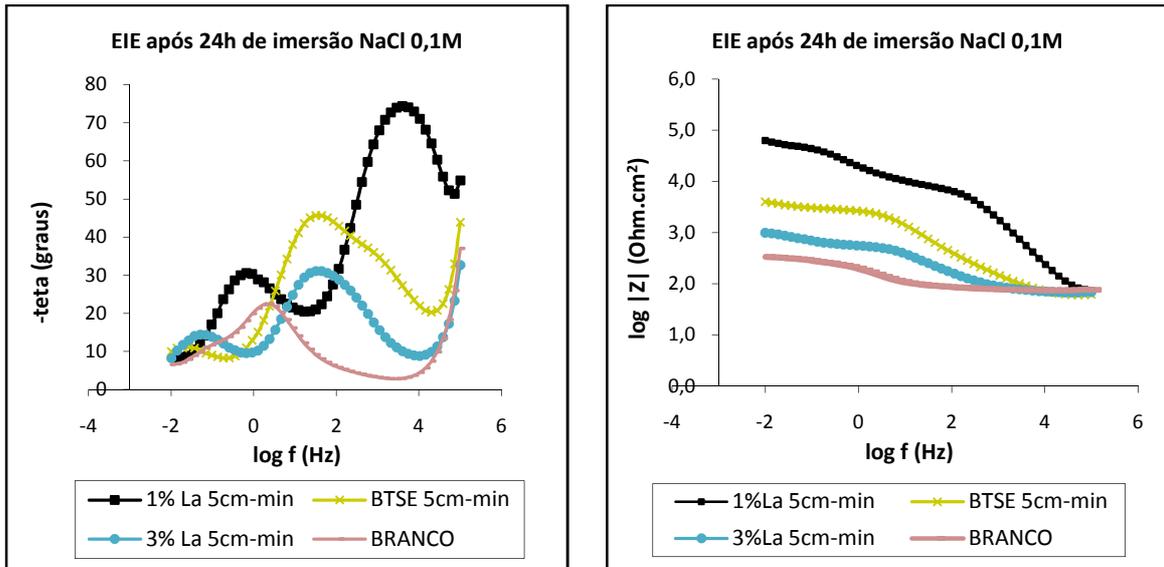


Figura 67 - Curvas de Bode para as amostras revestidas com BTSE dopado com diferentes concentrações de inibidor La para velocidade de retirada de $5\text{cm}\cdot\text{min}^{-1}$ após 24h imersão em NaCl 0,1M.

A figura 68 apresenta os diagramas de Nyquist para a amostra cromatizada e para as amostras com 1%La para ambas velocidades. O desempenho da amostra 1%La $5\text{cm}\cdot\text{min}^{-1}$ é muito superior ao apresentado pelo amostra 1%La $42\text{cm}\cdot\text{min}^{-1}$. Estudos mais detalhados precisam ser realizados para compreensão da influência da velocidade de retirada. Os resultados obtidos neste trabalho indicam que a velocidade de retirada afeta consideravelmente a formação do filme silano, principalmente quando há presença de inibidor na solução.

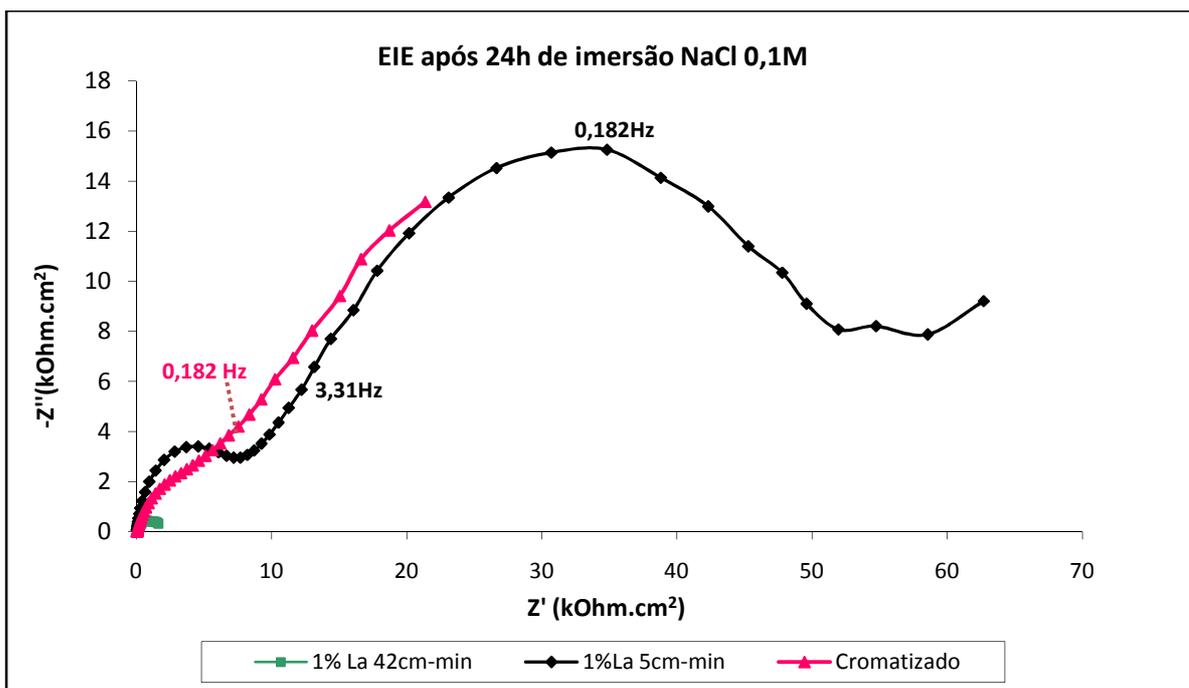


Figura 68 - Curvas de Nyquist para as amostras revestidas com BTSE dopado com 1%La para as velocidades de retirada de $5\text{cm}\cdot\text{min}^{-1}$ e $42\text{cm}\cdot\text{min}^{-1}$ e para a amostra cromatizada após 24h imersão em NaCl 0,1M.

Na figura 69 estão os diagramas de Bode. Para este tempo de imersão, 24h, o revestimento 1%La 5cm.min⁻¹ obteve resultados comparáveis a amostra cromatizada. A impedância total da amostra é superior a obtida para a peça cromatizada. Confirmando este resultado, na figura 70 estão as fotos das amostras 1%La e cromatizada após 24h em câmara úmida. Nota-se que nenhuma das peças apresenta sinais de corrosão ou opacidade do metal. Apenas estes dois revestimentos apresentaram tal comportamento.

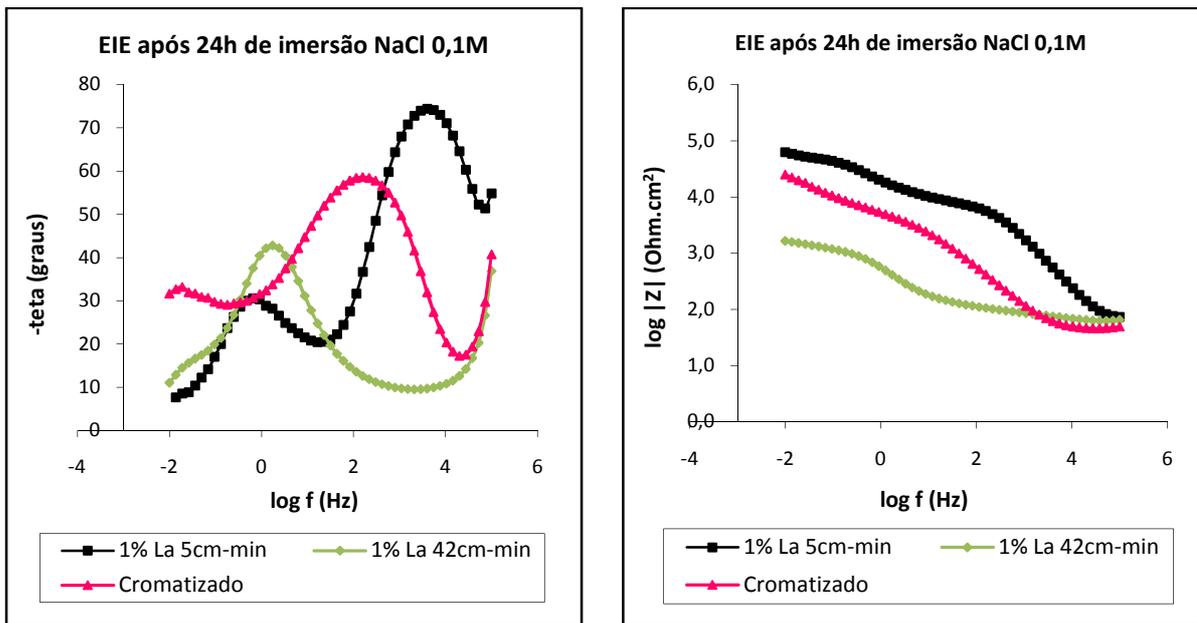


Figura 69 - Curvas de Bode para as amostras revestidas com BTSE dopado com 1%La para as velocidades de retirada de 5cm.min⁻¹ e 42cm.min⁻¹ e para a amostra cromatizada após 24h imersão em NaCl 0,1M.



Figura 70 - Amostra revestida com BTSE dopado com 1%La para velocidade de retirada 5cm.min⁻¹ (esquerda) e cromatizada (direita) após 24h em câmara úmida.

A figura 71 traz os diagramas de Nyquist para a amostra cromatizada e 1%La 5cm.min⁻¹ após 48h de imersão em NaCl 0,1M. Verifica-se uma diminuição da resistência da amostra silanizada, mas seu desempenho mantém-se comparável ao da peça cromatizada.

No estudo de Montemor *et* colaboradores mencionado anteriormente (10), embora o autor mencione ter observado efeitos de inibição de corrosão e melhora nas propriedades do revestimento de BTSE com a adição de La, os resultados obtidos com a adição de Ce foram mais efetivos. Para o BTSE dopado com Ce e La imerso em soluções diluídas de NaCl (0,005M), os resultados de EIE obtidos pelo autor foram bastante similares com valores de impedância total bastante próximos. Com o tempo de imersão, tanto as amostras dopadas com Ce quanto com La, apresentaram diminuição da impedância de aproximadamente 10⁶Ω.cm² para 10⁵Ω.cm². Quando as amostras foram imersas em uma solução mais agressiva de NaCl (0,5M), o filme dopado com La apresentou uma queda brusca dos valores de impedância com o tempo de imersão. Ao final do teste, as amostras dopadas com La apresentaram extensivo ataque corrosivo enquanto as amostras dopadas com Ce apresentaram leve corrosão localizada. A explicação sugerida pelo autor é que os íons de dopante adicionados ao silano ficam presos na rede siloxano durante a polimerização. No entanto, os íons de La e Ce aparentemente possuem distribuições diferentes no filme. Os íons de La foram encontrados nas camadas mais externas do filme e por isso podem ser lixiviados mais facilmente com o tempo de imersão em solução agressiva. Logo, sua quantidade diminui e portanto, o efeito benéfico é reduzido com o tempo. Entretanto, foi observado que o efeito de inibição não desaparece totalmente após maiores tempos de imersão, o que sugere que os íons de La também estariam presentes nas camadas interiores mais estáveis.

Os resultados obtidos neste trabalho sugerem que o revestimento 1%La 5cm.min⁻¹ possui melhores propriedades de proteção contra corrosão que o revestimento com 1%Ce 42cm.min⁻¹ (composição da amostra dopado com Ce que apresentou melhor desempenho). No entanto, uma comparação direta entre as amostras não pode ser efetuada devido aos diferentes tempos de armazenamento das amostras. Os ensaios com os revestimentos silano dopado com Ce foram conduzidos após aproximadamente 4,5 meses de preparação das amostras. Os ensaios com os revestimentos silano dopado com La foram realizados 1 mês após a preparação das amostras. Alguns resultados obtidos durante uma pré-análise sobre o envelhecimento do revestimento silano, sem pós-tratamento de pintura, sugerem que suas propriedades são fortemente influenciadas pelo tempo e condições de estocagem. Esta influência é maior quando o revestimento silano não está totalmente reticulado. Outros estudos mencionam temperaturas de cura de 200°C para completa reticulação do BTSE (21) (15). Neste trabalho foram utilizadas temperaturas de 100°C para cura do revestimento. Com isso, espera-se que a influência do envelhecimento seja ainda maior nas propriedades do revestimento.

Em trabalhos futuros serão realizados estudos mais detalhados sobre a redução das propriedades devido ao envelhecimento do revestimento.

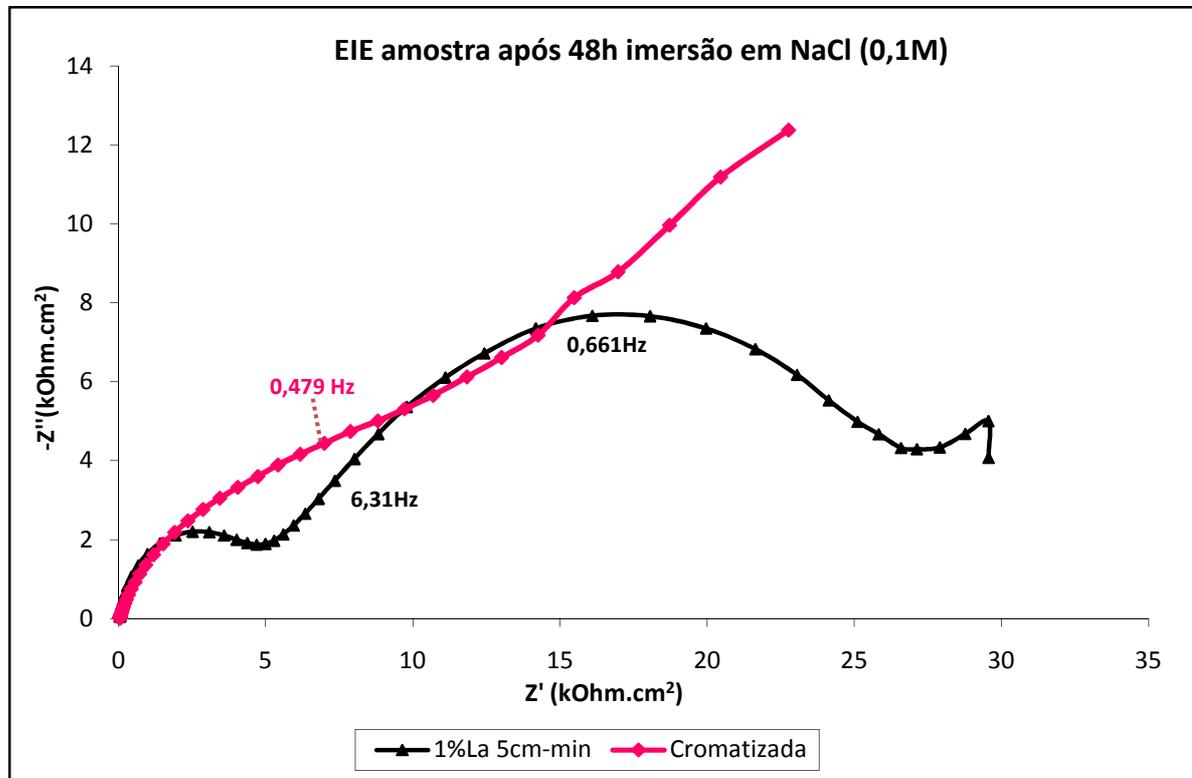


Figura 71 - Curvas de Nyquist para a amostra revestida com BTSE dopado com 1%La para velocidade de retirada de $5\text{cm}\cdot\text{min}^{-1}$ e para a amostra cromatizada após 48h imersão em NaCl 0,1M.

5.2.2 Ensaios de Polarização Potenciostática

As figuras 72, 73 e 74 apresentam as curvas de polarização para as amostras com velocidade de retirada de $42\text{cm}\cdot\text{min}^{-1}$, $5\text{cm}\cdot\text{min}^{-1}$ e uma comparação com a amostra cromatizada, respectivamente. Para 1h de imersão não se percebe grandes diferenças nos resultados obtidos para todas as amostras. A amostra $1\%La\ 5\text{cm}\cdot\text{min}^{-1}$ obteve uma densidade de corrente catódica e anódica um pouco menor em relação as outras amostras. Um fato interessante é que nenhuma das amostras, à exceção da peça cromatizada, apresentou mudanças no formato da curva ou do potencial de corrosão em relação à amostra branco. Isto é um indício de que não ocorreu efeito de inibição de corrosão e todos os revestimentos funcionaram predominantemente como barreiras.

Conforme referência (10), já citada, o La estaria presente mais no exterior da camada de silano. Isso justifica o comportamento apenas por barreira. No estudo mencionado foi utilizada a técnica de TOF-SIMS, *Time of Flight*-Espectroscopia de Massa de Íons Secundários, com profundidade de análise menor que 2nm e área de $150\mu\text{m}^2$. Para as amostras revestidas com BTSE e dopadas com lantânio foi detectada a presença de lantânio nessa profundidade, embora em quantidade reduzida.

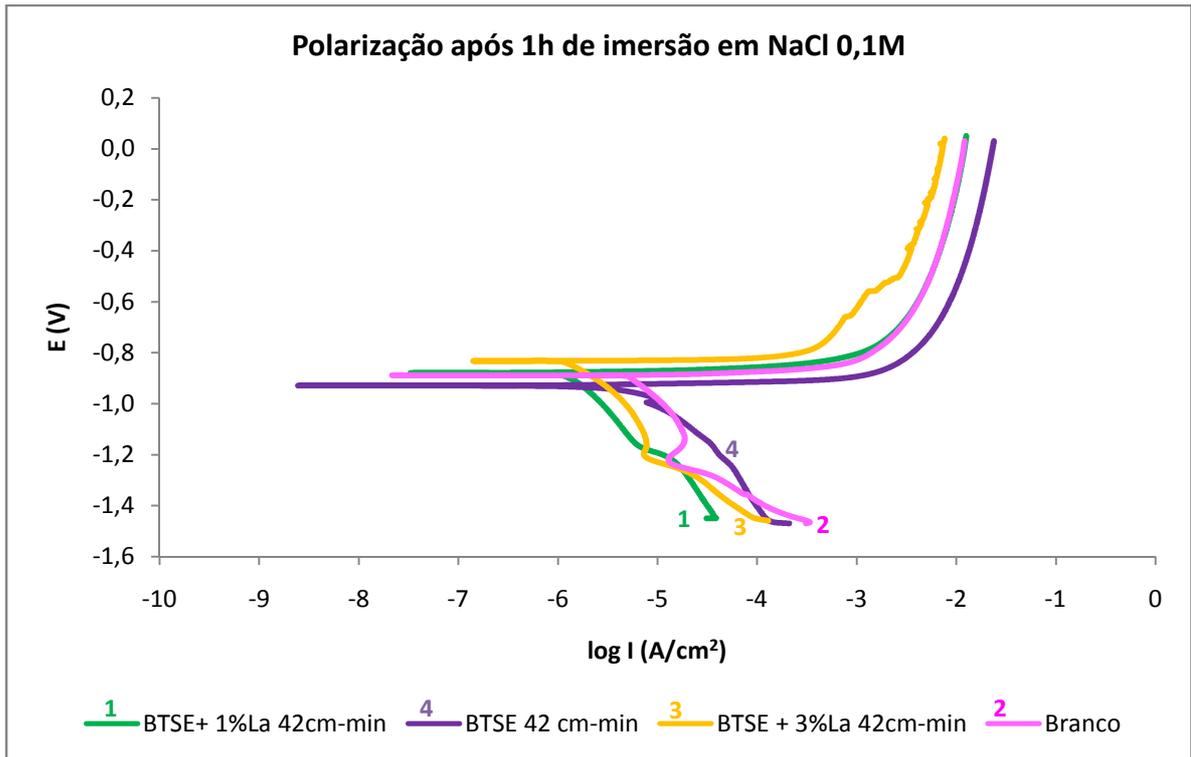


Figura 72 - Curvas de polarização potencioestática para as amostras revestidas com BTSE dopado com diferentes concentrações de La e velocidade de retirada de 42cm.min⁻¹ obtidas após 1h de imersão em NaCl 0,1M.

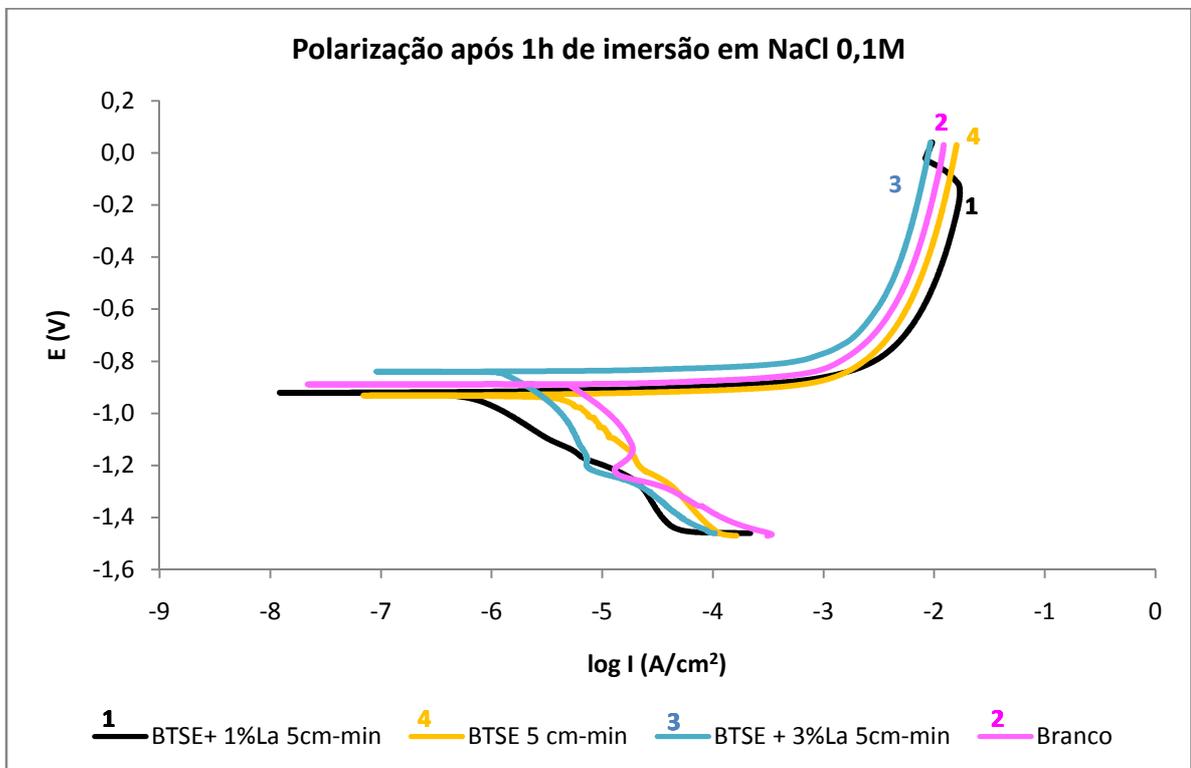


Figura 73 - Curvas de polarização potencioestática para as amostras revestidas com BTSE dopado com diferentes concentrações de La e velocidade de retirada de 5cm.min⁻¹ obtidas após 1h de imersão em NaCl 0,1M.

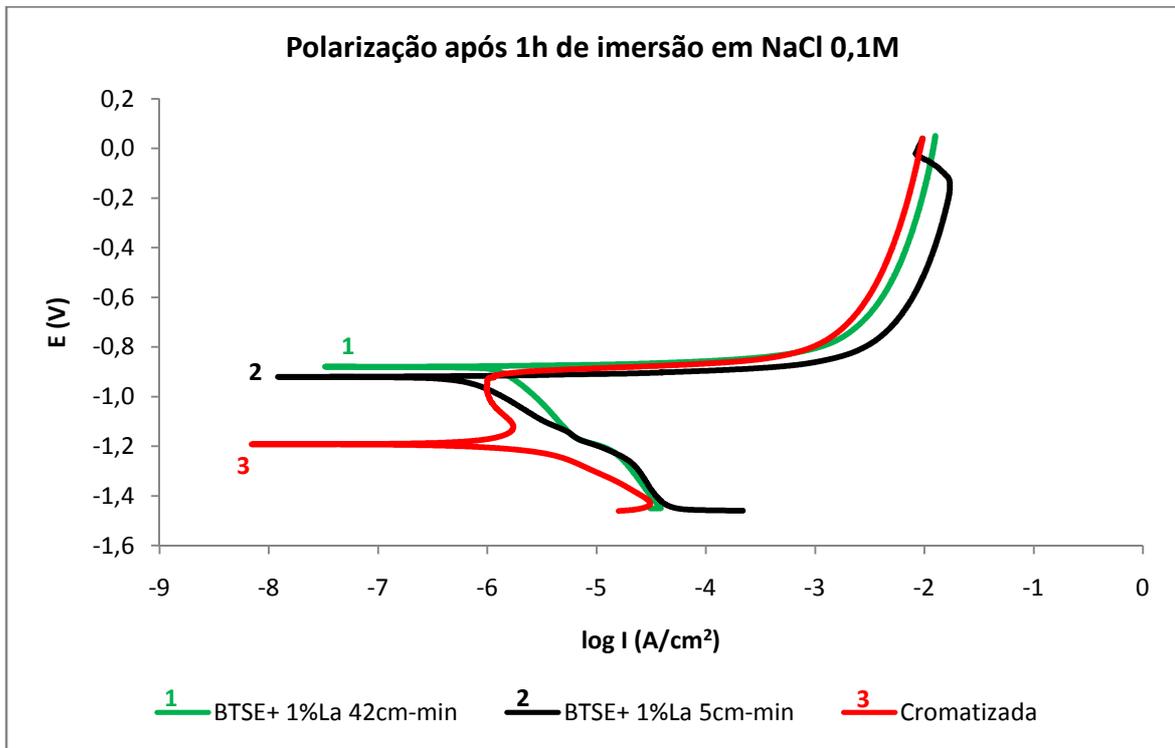


Figura 74 - Curvas de polarização potencioestática para as amostras revestidas com BTSE dopado com La e velocidades de retirada de 42cm.min⁻¹ e 5cm.min⁻¹ e para amostra cromatizada obtidas após 1h de imersão em NaCl 0,1M.

5.2.3 Ensaios de MEV/EDS

A seguir serão apresentadas as micrografias obtidas por microscopia eletrônica de varredura (MEV) e os espectros de EDS para as regiões delimitadas na micrografia. Seguindo a mesma dinâmica, primeiro serão apresentados os resultados das amostras com velocidade de 42cm.min⁻¹, depois das amostras com velocidade de 5cm.min⁻¹, seguidos de uma análise geral.

A figura 75 apresenta a micrografia da amostra 1%La 42cm.min⁻¹ e os espectros de EDS para as regiões 2 e 3 em destaque. Na região 2 observa-se o pico de silício de baixa intensidade e a presença de traços de La. Na região 3, a intensidade de silício é maior, no entanto não é constatada a presença de La. No espectro da região 4, não observa-se o pico de silício, nem a presença de La.

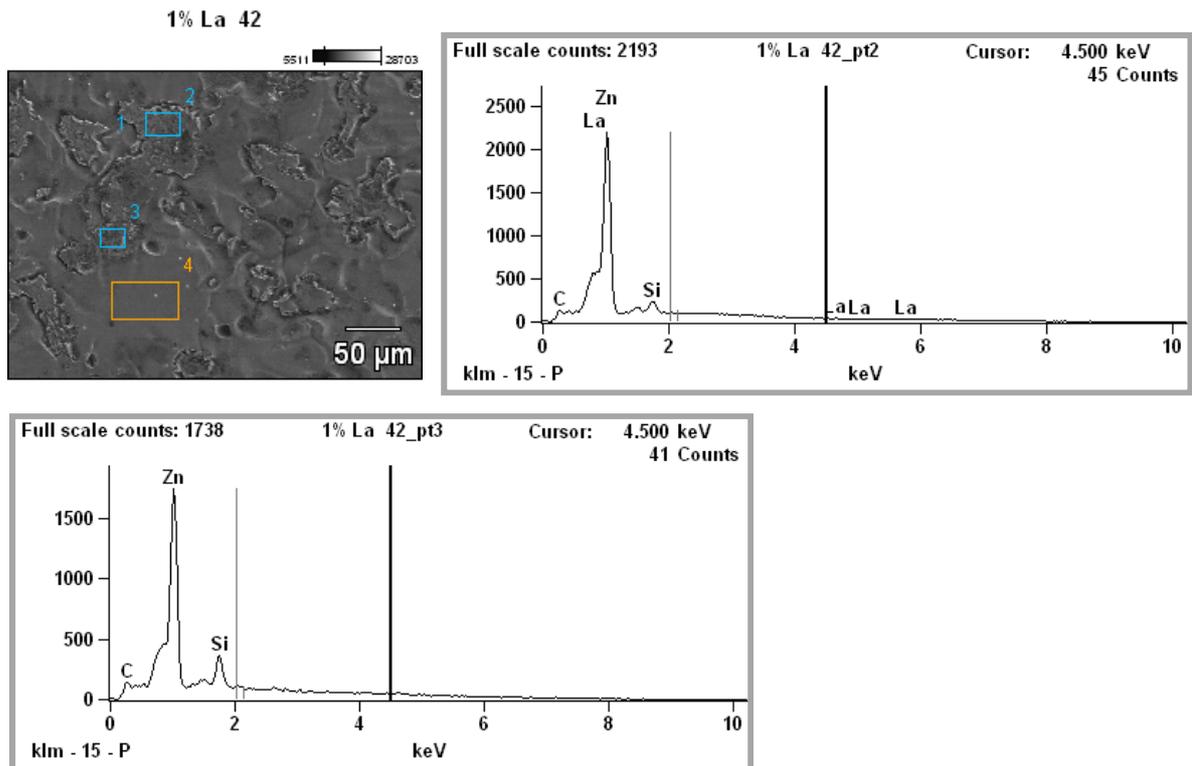


Figura 75 - Micrografia obtida por MEV e espectros de EDS para as regiões 2 e 3 demarcadas na micrografia para a amostra 1%La 42cm.min⁻¹.

Na figura 76 estão a micrografia da amostra 3%La 42cm.min⁻¹ e o espectro de EDS para a região 2 em destaque. Observa-se o pico de silício com baixa intensidade para as regiões 1 e 2. A presença de silício confirma a formação do revestimento.

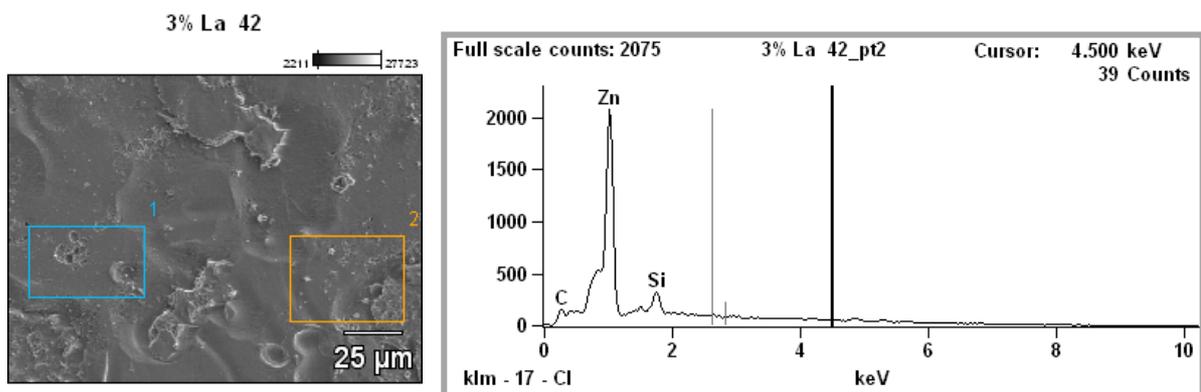


Figura 76 - Micrografia obtida por MEV e espectro de EDS para a região 2 demarcada na micrografia para a amostra 3%La 42cm.min⁻¹.

A figura 77 apresenta a micrografia e o espectro da região 1 para a amostra 1%La 5cm.min⁻¹. Não foi constatada a presença de La, no entanto, observa-se um pico de alta intensidade devido a presença

de Si nas regiões 1 e 3. As regiões escuras referem-se a zonas com maior espessura ou maior reticulação. Pode-se perceber que a distribuição dessas zonas com alta intensidade de silício é homogênea o que corrobora com os bons resultados de EIE obtidos para a amostra.

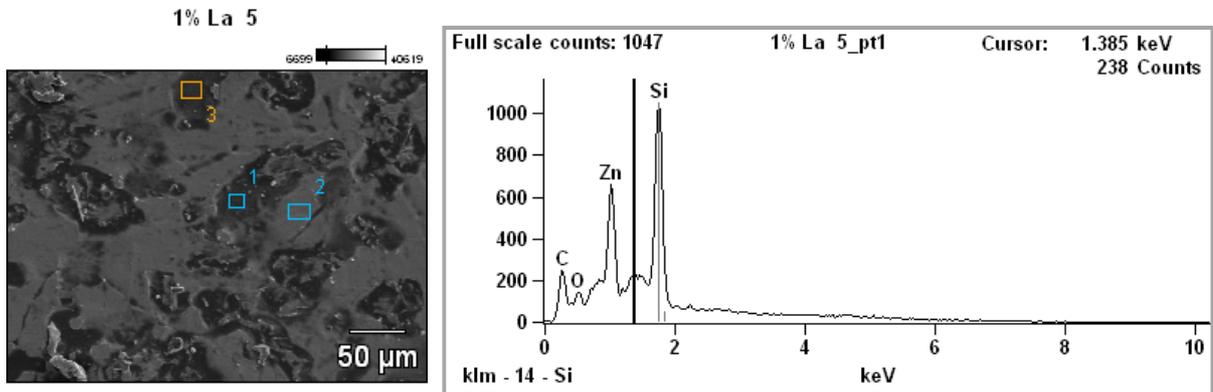


Figura 77 - Micrografia obtida por MEV e espectro de EDS para a região 1 demarcada na micrografia para a amostra 1%La 5cm.min⁻¹.

Na figura 78 estão a micrografia e o espectro da região 1 para a amostra 3%La 5cm.min⁻¹. Observa-se a presença de silício e La nas regiões 1 e 2, confirmando a formação do filme. No entanto, percebe-se que a distribuição das zonas escuras não é homogênea. De fato, concentrações mais elevadas de inibidor afetam negativamente o revestimento introduzindo maior quantidade de defeitos na rede siloxano. A amostra 1%La 42cm.min⁻¹ também apresenta uma distribuição mais homogênea das zonas escuras.

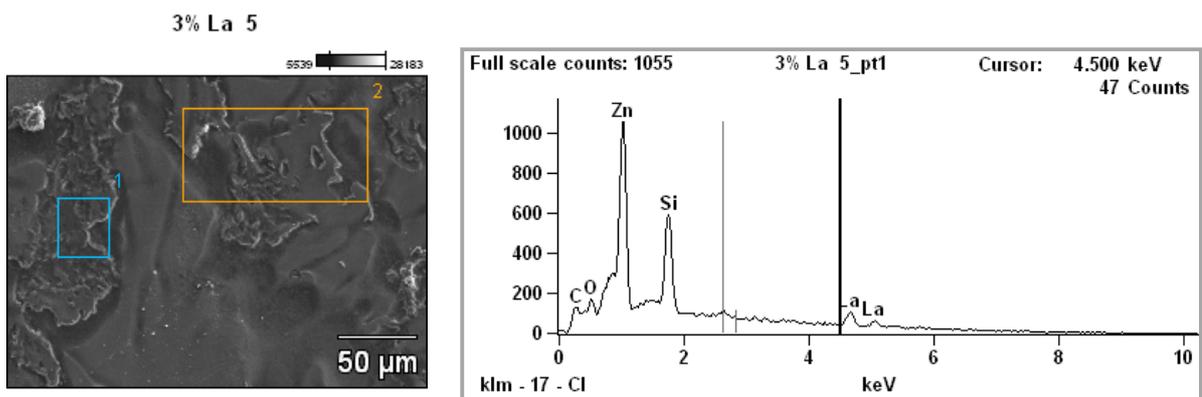


Figura 78 - Micrografia obtida por MEV e espectro de EDS para a região 1 demarcada na micrografia para a amostra 3%La 5cm.min⁻¹.

5.2.4 Ensaios de Câmara Úmida

Os resultados do ensaio de câmara úmida para as amostras de silano dopado com inibidor La podem ser visto na tabela 5, em ordem de desempenho. Nenhuma amostra apresentou corrosão do metal base, ou seja, do ferro. Como comentado anteriormente, a amostra cromatizada não apresentou qualquer ponto de corrosão branca durante as 168h de ensaio. A amostra 1%La 5cm.min⁻¹ não apresentou ponto de corrosão até 72h de ensaio obtendo o melhor desempenho entre os revestimentos silano dopado com La. Este resultado está de acordo com o obtido nos ensaios de EIE. Para as outras amostras foram observados pontos de corrosão já nas primeiras 24h.

Tabela 5 - Resultados de Câmara Úmida para as amostras BTSE dopado com La.

Amostra	24h	48h	72h	96h	168h
Cromatizada	B0	B0	B0	B0	B0
1%La 5cm.min⁻¹	B0	B0	B0	B3	B3
BTSE 5cm.min⁻¹	B3	B3	B3	B3	B3
3%La 42cm.min⁻¹	B3	B3	B3	B4	B4
3%La 5cm.min⁻¹	B3	B3	B3	B4	B5
BTSE 42cm.min⁻¹	B3	B3	B3	B4	B5
1%La 42cm.min⁻¹	B3	B3	B4	B4	B5
Branco	B3	B3	B4	B4	B5

Na figura 79 está a foto das amostras após as 168h de ensaio. A amostra com 3%La 5cm.min⁻¹ apresentou corrosão total ao final do teste, assim como a amostra branco sem revestimento. A amostra 3%La 42cm.min⁻¹ demonstrou desempenho levemente superior. Pode-se notar uma corrosão em áreas localizadas para a amostra 1%La 5cm.min⁻¹. O desempenho superior apresentado pela amostra 1%La 5cm.min⁻¹ pode estar relacionado à formação de uma camada de óxidos/hidróxidos de La, o que levaria a redução da porosidade e aumento da espessura do revestimento. Nenhuma evidência de efeito *self-healing* ou inibição de corrosão foi verificado para as amostras dopadas com La.



Figura 79 - Fotografia das amostras BTSE dopado com diferentes concentrações de inibidor La após 168h de câmara úmida.

6 CONCLUSÕES

A partir dos resultados obtidos para as amostras revestidas com silano BTSE dopado com cério, pode-se concluir que:

- A adição de inibidor é positiva e melhora o desempenho do revestimento silano;
- Existe uma concentração ótima de inibidor que otimiza as propriedades. O aumento da concentração de inibidor promove a formação de defeitos no filme silano afetando negativamente as propriedades de barreira do revestimento;
- A velocidade de retirada também tem influência na estrutura, e conseqüentemente nas propriedades do filme. A amostra com 1%Ce e velocidade de retirada $42\text{cm}\cdot\text{min}^{-1}$ apresentou os melhores resultados nos ensaios de EIE e câmara úmida. Estes resultados foram confirmados pela análise de MEV/EDS da amostra que apontou a presença de regiões escuras com alta intensidade de silício o que indica uma maior espessura ou uma maior reticulação do revestimento;
- Pelos resultados do ensaio de polarização potencioestática, pode-se constatar que as amostras sem inibidor apresentam apenas proteção por barreira, enquanto as amostras dopadas demonstraram a existência de um efeito inibidor;
- Entre todas as combinações de concentração de inibidor cério e velocidade de retirada, a amostra 1%Ce $42\text{cm}\cdot\text{min}^{-1}$, além de apresentar os melhores resultados, também demonstrou maior resistência ao tempo de imersão em NaCl. Durante as 72h de ensaio de EIE, seu desempenho permaneceu estável enquanto todos os outros revestimentos silano apresentaram significativa diminuição da resistência. Este maior tempo de vida pode estar relacionado ao efeito *self-healing* e a mobilidade do cério na matriz siloxano. O desempenho da amostra ainda é inferior em relação à peça cromatizada. Para atuação como revestimento único, sem pós-tratamento de pintura, sugere-se a utilização de maiores concentrações de silano na solução inicial o que proporciona maiores espessuras.

Para os revestimentos BTSE dopados com lantânio:

- Constatou-se a existência de uma concentração ideal de inibidor e a influência da velocidade de retirada. Neste caso, a amostra 1%La $5\text{cm}\cdot\text{min}^{-1}$ apresentou os melhores resultados de EIE e câmara úmida. A análise de MEV/EDS dessa amostra confirmou a presença de zonas escuras com maior intensidade de silício e distribuição homogênea;

- Os ensaios de polarização potencioestática, não constataram a presença de efeito inibidor nas amostras dopadas com lantânio;
- O desempenho da amostra 1%La 5cm.min⁻¹ é comparável ao da peça cromatizada para menores tempos de imersão. No entanto, a amostra apresenta uma tendência de redução das propriedades com o tempo de ensaio.

Uma comparação direta entre os revestimentos silano dopados com o inibidor cério e com o inibidor lantânio não foi realizada devido aos diferentes tempos de armazenamento das amostras antes dos ensaios. Estudos preliminares indicam que o tempo e as condições de armazenamento das peças têm significativa influência nas propriedades do revestimento.

7 SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

Com base nos resultados obtidos neste trabalho, abaixo estão algumas sugestões para trabalhos futuros que darão continuidade ao estudo:

- Avaliação das propriedades de diferentes sistemas - revestimento silano dopado mais pós-tratamento de pintura - e comparação com tratamento base cromatizado;
- Estudos específicos da existência de propriedades *self-healing* para o revestimento dopado com La e com Ce;
- Avaliação da possibilidade de dopagem com os dois inibidores, Ce e La, atuando conjuntamente;
- Avaliação da reticulação do filme BTSE utilizando maiores temperaturas de cura;
- Estudos detalhados da influência da velocidade de retirada da amostra nas propriedades e na microestrutura do revestimento;
- Estudos sobre a perda de propriedades do revestimento silano com o envelhecimento e tempo (e condições) de estocagem.

8 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

1. **Gentil, Vicente.** *Corrosão*. Rio de Janeiro : LTC, 1996.
2. **CC Technologies.** *Cost of Corrosion*. [Online] [Citado em: 08 de 06 de 2011.] <http://corrosioncost.com/>.
3. **Ooij, W.J. Van e Puomi, P.** Environmental and Solubility Issues Related to Novel Corrosion Control. *Thermodynamics, Solubility and Enviromental Issues*. 2007, Chapter 6.
4. **W. J. Van Ooij, D. Zhu, M. Stacy, A. Seth, T. Mugada, J. Gandhi, P. Puomi.** Corrosion Protection Properties of Organofunctional Silanes - An Overview. *Scienc and Technology*. 2005, pp. 639-664.
5. **Oliveira, Marcos Fernandes de.** Estudo da Influência de Organosilanos na Resistência à Corrosão de Aço-Carbono por meio de Técnicas Eletroquímicas. *Tese de Doutorado*. São Paulo : s.n., 2006.
6. **Witucki, Gerald L.** A Silane Primer: Chemistry and Applications of Alkoxy Silanes. *Dow Corning Corporation*. 1992.
7. **A.M. Cabral, R.G. Duarte, M.F. Montemor, M.G.S. Ferreira.** A comparative study on the corrosion resistance of AA2024-T3 substrates pre-treated with different silane solutions - Composition of the films formed. *Progress in Organic Coatings*. 2005.
8. **Luis M. Palomino a, Patrícia H. Suegama, Idalina V. Aoki, M.F. Montemor, Hercílio G. De Melo.** Electrochemical study of modified cerium–silane bi-layer on Al alloy 2024-T3. *Corrosion Scienc* . 2009.
9. **W. Trabelsi, P. Cecilio, M.G.S. Ferreira, M.F. Montemor.** Electrochemical assessment of the self-healing properties of Ce-doped silane solutions for the pre-treatment of galvanised steel substrates. *Progress in Organic Coatings*. 2005.
10. **M.F. Montemora, W. Trabelsi, M. Zheludevich, M.G.S. Ferreira.** Modification of bis-silane solutions with rare-earth cations for improved corrosion protection of galvanized steel substrates. *Progress in Organic Coatings*. 2006.
11. **P.H. Suegama, H.G. de Melo, A.V. Benedetti, I.V. Aokia.** Influence of cerium (IV) ions on the mechanism of organosilane polymerization and on the improvement of its barrier properties. *Electrochimica Acta*. 2009.
12. **Ferreira, Jane Zoppas.** Notas de aula da disciplina de Corrosão II oferecidas pelo DEMAT-UFRGS. 2009.
13. **Meneguzzi, Alvaro.** Notas de aula da disciplina de Revestimentos oferecidas pelo DEMAT-UFRGS. 2010.
14. **Danqing Zhu, Wim J. van Ooij.** Corrosion protection of metals by water-based silane mixtures of bis-[trimethoxysilylpropyl]amine and vinyltriacetoxysilane. *Elsevier*. 2004.
15. *Determination of the thickness of thin silane films on aluminium surfaces by means of spectroscopic ellipsometry.* **A. Franquet, J. De Laet, T. Schram, H. Terryn, V. Subramanian, W.J. van Ooij, J. Vereecken.** s.l. : Elsevier, 2001.

16. **I. De Graeve, J. Vereecken, A. Franquet, T. Van Schaftinghen, H. Terryn.** Silane coating of metal substrates: Complementary use of electrochemical, optical and thermal analysis for the evaluation of film properties. *Progress in Organic Coatings*. 2007.
17. **A. Franquet, C. Le Pen, H. Terryn, J. Vereecken.** Effect of bath concentration and curing time on the structure of non-functional thin organosilane layers on aluminium. *Electrochimica*. 2003.
18. **Danqing Zhu, Wim J. van Ooij.** Corrosion protection of AA 2024-T3 by bis-[3-(triethoxysilyl)propyl]tetrasulfide in sodium chloride solution. Part 2: mechanism for corrosion protection. *Corrosion Scienc.* 2003.
19. **Wei Yuan, Wim J. Van Ooij.** Characterization of Organofunctional Silane Films on Zinc Substrates. *Journal of colloid and interface science*. 185, 1997.
20. **Danqing Zhu, Wim J. van Ooij.** Enhanced corrosion resistance of AA 2024-T3 and hot-dip galvanized steel using a mixture of bis-[triethoxysilylpropyl]tetrasulfide and bis-[trimethoxysilylpropyl]amine. *Elsevier*. 2004.
21. **A. Franquet, H. Terryn, J. Vereecken.** IRSE study on effect of thermal curing on the chemistry and thickness of organosilane films coated on aluminium. *Applied Surface Science*. 2003.
22. **A.M. Cabral, W. Trabelsi, R. Serra, M.F. Montemor, M.L. Zheludkevich, M.G.S. Ferreira.** The corrosion resistance of hot dip galvanised steel and AA2024-T3 pre-treated with bis-[triethoxysilylpropyl] tetrasulfide solutions doped with Ce(NO₃)₃. *Corrosion Scienc.* 2006.
23. **PENG Tianlan, MAN Ruilin.** Rare earth and silane as chromate replacers for corrosion protection on galvanized steel. *Journal of Rare Earths* . 2009.
24. **Vignesh Palanivel, Y. Huang, Wim J. van Ooij.** Effects of addition of corrosion inhibitors to silane films on the performance of AA2024-T3 in a 0.5M NaCl solution. *Progress in Organic Coatings*. 2005.
25. **Gemelli, Eroni.** *Corrosão de Materiais Metálicos e sua Caracterização*. Rio de Janeiro : LTC, 2001.
26. **Wolyne, Stephan.** *Técnicas de Impedância Eletroquímica*. São Paulo : Edusp, 2003.
27. **Luis M. Palomino, Patrícia H. Suegama, Idalina V. Aoki, M. Fatima Montemor, Hercílio G. De Melo.** Electrochemical study of modified non-functional bis-silane layers on Al alloy 2024-T3. *Corrosion Scienc.* 2008.
28. **W. Trabelsi, E. Triki, L. Dhouibi, M.G.S. Ferreira, M.L. Zheludkevich, M.F. Montemor.** The use of pre-treatments based on doped silane solutions for improved corrosion resistance of galvanised steel substrates. *Surface and coatings technology*. 2006.
29. **De Graeve, E. Tourwé, M. Biesemans, R. Willem, H. Terryn.** Silane solution stability and film morphology of water-based bis-1,2-(triethoxysilyl)ethane for thin-film deposition on aluminium. *Progress in Organic Coatings*. 2008.