

MINISTÉRIO DA EDUCAÇÃO

UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO SUL

Escola de Engenharia Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Minas,

Metalúrgica e de Materiais- PPGEM

Revestimentos a base de silanos nanoestruturados para a
proteção contra a corrosão em aço galvanizado

Tiago Lemos Menezes

Porto Alegre

2015

Revestimentos a base de silanos nanoestruturados para a proteção contra a corrosão em aço galvanizado

Este trabalho foi analisado e julgado adequado para obtenção do título de Doutor em Engenharia e aprovado em sua forma final pelo Orientador e pela Banca Examinadora designado pelo Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Minas, Metalúrgica e de Materiais da Universidade Federal do Rio Grande do Sul.

COMISSÃO AVALIADORA

Orientadora: Prof^a. Dra. Jane Zoppas Ferreira

1º Examinador: Prof^a. Dra. Ester Rieder – ULBRA/RS

2º Examinador: Prof^a. Dra. Denise Azambuja – IQ/UFRGS

3º Examinador: Prof^a. Dra. Célia de Fraga Malfatti – PPGEM/UFRGS

Porto Alegre

2015

AGRADECIMENTOS

Gostaria de agradecer muito o apoio dado pela minha esposa Adriana e dedicar esse trabalho a minha filha Elisa.

Agradeço também a minha mãe Jussara e ao meu pai Hélivio (póstuma) por todo apoio desde sempre e também dedico aos dois o meu trabalho.

Gostaria de agradecer também a minha orientadora Prof. Dra. Jane Zoppas Ferreira por toda a sua contribuição à minha tese.

Agradeço também ao Lacor e os “Lacorianos” por todos esses anos de convivência.

Gostaria de agradecer muito a Prof. Dra. Célia de Fraga Malfatti pelo apoio durante meu doutorado e pela amizade. Agradeço também ao pessoal do Lapec pelo apoio.

Trabalhos completos publicados em anais de congressos.

- 1) MENEZES, Tiago Lemos ; ARAÚJO, Renan ; MENEGUZZI, Álvaro ; FERREIRA, Jane Zoppas ; AOKI, Idalina . Desenvolvimento e caracterização de revestimentos híbridos nano-estruturados para proteção contra a corrosão de substratos metálicos. INTERCORR 2010, Fortaleza.
- 2) GABBARDO, A. D.; Araújo, Renan; MENEZES, T. L.; FERREIRA, Jane Zoppas. Revestimento bis-silano (btse) com adição de inibidor lântanio para substituição da cromatização em aço galvanizado. 20 Congresso Brasileiro de Engenharia e Ciência dos Materiais, 2012, Joinville, 2012.

Resumos expandidos publicados em anais de congressos

1) MENEZES, T. L.; FERREIRA, Jane Zoppas; SANCHEZ-TOVAR, R.; LEIVA-GARCIA, R.; GARCIA-ANTON, J. Characterization of silane films formed on galvanized steel by means of electrochemical techniques. In: 10th SYMPOSIUM ON ELECTROCHEMICAL METHODS IN CORROSION RESEARCH, 2012, Maragogi.

2) MENEZES, Tiago Lemos; GABBARDO, A.; Araújo, Renan; FERREIRA, Jane Zoppas. Avaliação do uso de inibidores de corrosão em revestimentos híbridos. In: 18 Simpósio Brasileiro de Eletroquímica e Eletroanalítica - XVIII SIBEE, 2011, Bento Gonçalves.

Artigo completo publicado em periódico

- 1) Kunst, S. R.; Cardoso, Henrique R. P.; Beltrami, L. V. R.; Oliveira, C. T.; Menezes, T. L.; Ferreira, J. Z.; Malfatti, C.F.; “New Sol-gel Formulations to Increase the Barrier Effect of a Protective Coating Against the Corrosion and Wear of Galvanized Steel”. Materials Research, vol.18, n.1, p.138-150, 2015

RESUMO

Os revestimentos à 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 tidos como cancerígenos. Por isso, revestimentos 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. Neste trabalho foi estudada a aplicação sobre o aço galvanizado de um filme híbrido obtido a partir de um sol constituído por dois tipos de sistemas: silano BTSE - Bis-1,2-(trietoxisililetano) e a combinação dos precursores alcoóxidos 3-(trimetoxisililpropil)metacrilato (TMSM) e tetraetoxisilano (TEOS), com e sem adição de inibidor de corrosão a base de Ce^{3+} . Nos sistemas estudados foi analisada a influência da concentração de PEG na formulação do sol. Os filmes, obtidos pelo processo de *dip-coating*, foram caracterizados quanto ao comportamento eletroquímico, morfológico e comportamento mecânico. Foi verificado que a adição de inibidor é positiva e melhora o desempenho do revestimento silano. Além disso, ficou comprovado que a adição do plastificante PEG à solução precursora do filme melhorou ambos os sistemas estudados com relação à proteção quanto à corrosão e também quanto às propriedades tribológicas dos filmes obtidos. Entretanto, a concentração de plastificante é crítica, indicando que uma quantidade excessiva pode danificar o filme causando trincas e poros.

ABSTRACT

The chromate coatings base are widely recognized for their effectiveness as pre-treatment for corrosion protection. However, it is known that the presence ions of Cr^{+6} in the chromate solution are regarded as highly toxic and carcinogenic.

Therefore, substitute coatings have been studied worldwide. Among the alternatives to treatments based on Cr^{+6} , silanes demonstrate some important advantages such as low environmental impact and compatibility with a wide range of inorganic and organic interfaces. This work was conducted on the application in a galvanized steel of the hybrid film obtained from a sol composed of two types of systems: silane BTSE - 1,2-Bis (triethoxysilylethane) and the combination of alkoxides precursors 3- (trimethoxysilylpropyl) methacrylate (TMSM) and tetraethoxysilane (TEOS), with and without addition of a corrosion inhibitor based on Ce^{3+} . The studied systems was analyzed the influence of PEG concentration on sol formulation. The films obtained by dip-coating process were characterized by electrochemical, morphological and mechanical behavior.

It was observed that the addition of inhibitor is positive and improves the performance of the silane coating. Furthermore, it was demonstrated that the addition of plasticizer to the film precursor solution improved both systems studied in relation to protection and corrosion and also as the tribological properties of films obtained. However, the plasticizer concentration is critical, indicating that an excessive amount may cause damage to the film promoting cracks and pores.

Sumário

RESUMO	4
LISTA DE FIGURAS	8
LISTA DE TABELAS	16
1 INTRODUÇÃO.....	19
2 OBJETIVOS	24
3. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA.....	25
3.1 Sistemas de Revestimento para Aço Galvanizado	25
3.2 Revestimentos com Cromatos.....	26
3.3 . Processo Sol-Gel.....	27
3.4 Revestimentos com Silanos	31
3.4.1 Moléculas de Silanos	31
3.4.2 Silanos para revestimentos.....	32
3.4.3 Mecanismo de formação do revestimento.....	33
3.4.4 Influência da limpeza da superfície metálica	38
3.4.5 Espessura do revestimento	39
3.4.6 Cura do revestimento.....	39
3.4.7 Mecanismo de proteção do revestimento silano	40
3.5 Silanos Utilizados na Proteção contra a corrosão	41
3.6 Silanos modificados.....	44
3.6.1 Silanos com Inibidores.....	45
3.6.2 Plastificantes	48
4 MATERIAIS E MÉTODOS.....	52
4.1 Materiais	52
4.1.1 Substrato.....	52
4.1.2 Silanos.....	53
4.1.3 Outros Reagentes	54
4.2 Método de confecção das amostras.....	54

4.2.1	Preparação da Superfície.....	54
4.2.2	Preparação da solução de silano.....	55
4.2.3	Aplicação e cura do revestimento.....	57
4.2.4	Cromatização	59
4.2.5	Tipos de amostras	60
4.3	Métodos de análises	61
4.3.1	Ensaio Eletroquímicos	61
4.3.2	Microscopia eletrônica de varredura	62
4.3.3	Ensaio de Perfilometria.....	62
4.3.4	Ensaio de Molhabilidade	63
4.3.5	Ensaio de Desgaste	64
4.3.6	Ensaio de corrosão acelerada –Câmara Úmida (NBR 8095:1983).....	64
5.	RESULTADOS E DISCUSSÃO	66
5.1	Revestimentos à base de Silano BTSE.....	66
5.1.1	Avaliação da temperatura de cura e da velocidade de retirada das amostras..	66
5.1.2	– Influência da adição do inibidor Cério no filme de BTSE.....	69
5.1.3	Avaliação da influência da adição e concentração de PEG no revestimento com silano BTSE sem inibidor.	110
5.1.4	Avaliação da influência da adição e concentração de PEG no revestimento com silano BTSE contendo inibidor Ce	127
5.1.5	Conclusões parciais	135
5.2.	Revestimentos à base de silanos TEOS + TMSM +Ce: avaliação da influência da adição e concentração de PEG.....	136
5.2.1	Caracterização morfológica	136
5.2.2	Análise Perfilométrica	142
5.2.3	Ângulo de Contato.....	145
5.2.4	Caracterização eletroquímica	147
6	CONCLUSÕES	164

7 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....	166
-----------------------------------	-----

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 - Sistemas de pinturas para aço galvanizado [].	25
Figura 2: Reações de hidrólise e condensação envolvidos na fabricação de materiais de sílica derivados do processo sol-gel [9].	28
Figura 3 - Exemplos de moléculas de silano, silanol e siloxano, respectivamente. (a) Tetrametilsilano; (b) Trimetilsilanol; (c) Hexametildisiloxano.	32
Figura 4 - Variação da taxa de hidrólise e da taxa de condensação de um silano com o pH da solução. [13]	36
Figura 5 - Revestimento silano com duas imersões: 1ª imersão em um bis-silano e 2ª imersão em um mono-silano.	42
Figura 6 - Representação da molécula de BTSE.	43
Figura 7. Etapas da reação de obtenção do PEG [84].	49
Figura 8. Reação de hidrólise do metiltrimetóxisilano (precursor) e o N-(trietóxisililpropil)-O- uretano óxido de polietileno (co-precursor sol-gel com ligações do radical PEG)	50
Figura 9: Micrografia obtida por MEV da seção transversal da camada de zinco do aço galvanizado.	53
Figura 10: Fluxograma de preparação da superfície	55
Figura 11: Parâmetros experimentais utilizados na preparação do sol e processo de obtenção das amostras utilizando silano BTSE + PEG.	58
Figura 12: Parâmetros experimentais utilizados na preparação do sol e processo de obtenção para amostras utilizando os silanos TEOS e TMSM.	59
Figura 13: Representação esquemática para determinar o ângulo de contato.	64
Figura 14: Representação esquemática do sistema de ensaio tribológico.	64
Figura 15: Potencial de circuito aberto (OCP) para amostras tratadas com silano BTSE 2% imersas em NaCl 0,05 M.	67
Figura 16: Curvas de polarização potencioestática realizadas em solução de NaCl 0,05 M (velocidade de varredura 1 mV/s) das amostras tratadas com BTSE.	68
Figura 17 - Curvas de polarização potencioestática para as amostras revestidas com BTSE dopado com diferentes concentrações de Ce para velocidade de retirada de 42 cm.min ⁻¹ após 1h de imersão em NaCl 0,1 M.	71

Figura 18 - Curvas de polarização potencioestática para as amostras revestidas com BTSE dopado com diferentes concentrações de Ce, para velocidade de retirada de 5 cm.min ⁻¹ , após 1h de imersão em NaCl 0,1M.....	73
Figura 19 - Curvas de Nyquist para as amostras revestidas com BTSE 2% dopado com diferentes concentrações de Ce, para velocidade de retirada de 42 cm.min ⁻¹ após 24 h de imersão em solução NaCl (0,05M).....	74
Figura 20 – (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 (0,05M).	75
Figura 21 - Curvas de Bode para as amostras revestidas com BTSE dopado com diferentes concentrações de Ce para velocidade de retirada de 42 cm.min ⁻¹ após 24 h de imersão em solução NaCl (0,05 M).	76
Figura 22 - 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 (0,05M).	77
Figura 23 - Curvas de Bode para as amostras revestidas com BTSE dopado com diferentes concentrações de Ce para velocidade de retirada de 5 cm.min ⁻¹ após 24 h de imersão em solução NaCl (0,05 M).	78
Figura 24 - Curvas de Nyquist para as amostras revestidas com BTSE dopado com diferentes concentrações de Ce para velocidade de retirada de 5 cm.min ⁻¹ e 42 cm.min ⁻¹ após 24 h de imersão em solução NaCl (0,05 M).	80
Figura 25 - Curvas de Nyquist para as amostras revestidas com BTSE dopado com 0,01 M de Ce para velocidade de retirada de 5 cm.min ⁻¹ e 42 cm.min ⁻¹ em comparação com a amostra cromatizada após 24 h de imersão em solução NaCl (0,05 M).	81
Figura 26 - Curvas de Bode para as amostras revestidas com BTSE dopado com 0,01 M de Ce para velocidade de retirada de 5 cm.min ⁻¹ e 42 cm.min ⁻¹ em comparação com a amostra cromatizada após 24 h de imersão em solução NaCl (0,05 M).	82
Figura 27 - Curvas de Nyquist para a amostra revestida com BTSE dopado com 0,01 M de Ce para velocidade de retirada de 42 cm.min ⁻¹ para os diferentes tempos de imersão em solução NaCl (0,05 M).	83
Figura 28 - Curvas de Bode para a amostra revestida com BTSE dopado com 0,01 M de Ce para velocidade de retirada de 42 cm.min ⁻¹ para os diferentes tempos de imersão em solução NaCl (0,05 M).	83

Figura 29 - Curvas de Nyquist para a amostra revestida com BTSE dopado com 0,01 M de Ce para velocidade de retirada de 5 cm.min ⁻¹ para os diferentes tempos de imersão em solução NaCl (0,05 M).	84
Figura 30 - Curvas de Bode para a amostra revestida com BTSE dopado com 0,01 M de Ce para velocidade de retirada de 5 cm.min ⁻¹ para os diferentes tempos de imersão em solução NaCl (0,05 M).	85
Figura 31 - Curvas de Nyquist para a amostra cromatizada para os diferentes tempos de imersão em solução NaCl (0,05 M).	86
Figura 32 - Curvas de Bode para a amostra cromatizada para os diferentes tempos de imersão em solução NaCl (0,05 M).	87
Figura 33: Circuito Equivalente para as amostras de aço galvanizado, cromatizado e aço galvanizado tratado com silano BTSE e suas variações de concentração e velocidade de retirada.....	88
Figura 34: Evolução da resistência dos filmes híbridos para as amostras 2B5, 2B42, 2B5Ce1, 2B42Ce1, 2B5Ce3, 2B42Ce3, aço galvanizado cromatizado e branco em solução de 0.05M NaCl com o tempo de imersão.	92
Figura 35: Evolução dos elementos de fase constante dos filmes híbridos para as amostras 2B5, 2B42, 2B5Ce1, 2B42Ce1, 2B5Ce3, 2B42Ce3, aço galvanizado cromatizado e branco em solução de 0.05M NaCl com o tempo de imersão.	92
Figura 36 - Micrografia obtida por MEV e espectros de EDS para as regiões 1 e 2 demarcadas na micrografia para a amostra 2B42Ce1 (BTSE 2%).....	94
Figura 37 - Micrografia obtida por MEV e espectros de EDS para as regiões 1 e 2 demarcadas na micrografia para a amostra 2B42Ce3.....	95
Figura 38 - Micrografia obtida por MEV e espectros de EDS para a regiões 1 e 2 demarcadas na micrografia para a amostra 2B42.....	96
Figura 39 - Micrografia obtida por MEV e espectros de EDS para as regiões 1 e 2 demarcadas na micrografia para a amostra 0,01 M de Ce 5 cm.min ⁻¹	98
Figura 40 - Micrografia obtida por MEV e espectros de EDS para as regiões1 e 2 demarcadas na micrografia para a amostra 0,03 M de Ce 5 cm.min ⁻¹	99
Figura 41 - Micrografia obtida por MEV e espectros de EDS para as regiões 1 e 2 demarcadas na micrografia para a amostra BTSE sem inibidor 5 cm.min ⁻¹	100
Figura 42 - Micrografia obtida por MEV e espectros de EDS para a região 1 e 2 demarcada na micrografia para a amostra cromatizada.....	101
Figura 43: Análise de perfilometria para a amostra galvanizada sem tratamento.....	102
Figura 44: Análise de perfilometria para a amostra 2B5.....	102
Figura 45: Análise de perfilometria para a amostra 2B5Ce1.	103

Figura 46: Análise de perfilometria para a amostra 2B42Ce1.	103
Figura 47: Análise de perfilometria para a amostra 2B5Ce3.	103
Figura 48: Análise de perfilometria para a amostra 2B42Ce3.	104
Figura 49: Análise de perfilometria para a amostra 2B42.....	104
Figura 50: Análise de perfilometria para a amostra cromatizada.	104
Figura 51: Imagens obtidas para a determinação do ângulo de contato para as amostras: (a) cromatizada; (b) aço galvanizado; (c) 2B42Ce1 e (d) 2B42.....	106
Figura 52 - Imagem das amostras tratadas com silano BTSE, dopado com diferentes concentrações de Ce após 168 h em câmara úmida.	109
Figura 53: Micrografia obtida por MEV para a amostra 2B40P (2% de BTSE + 40 g/L PEG).....	111
Figura 54: Micrografia obtida por MEV para a amostra 2B80P (2% de BTSE + 80 g/L PEG).....	111
Figura 55: Micrografia obtida por MEV para a amostra 8B40P (8% de BTSE + 40 g/L PEG).....	112
Figura 56: Micrografia obtida por MEV para a amostra 8B80P (8% de BTSE + 80 g/L PEG).....	112
Figura 57: Análise de Perfilometria para a amostra 2B40P (2% BTSE + 40 g/L PEG).	113
Figura 58: Análise de perfilometria para a amostra 2B80P (2% BTSE + 80 g/L PEG).	114
Figura 59: Análise de perfilometria para a amostra 8B40P (8% BTSE + 40 g/L PEG).	114
Figura 60: Análise de perfilometria para a amostra 8B80P (8% BTSE + 80 g/L PEG).	114
Figura 61: Análise de Perfilometria para o aço galvanizado sem filme híbrido.....	115
Figura 62: Imagens obtidas para a determinação do ângulo de contato para a amostra 2B40P (2% BTSE + 40 g/L PEG).	116
Figura 63: Imagens obtidas para a determinação do ângulo de contato para a amostra 2B80P (2% BTSE + 80 g/L PEG).	116
Figura 64: Imagens obtidas para a determinação do ângulo de contato para a amostra 8B40P (8% BTSE + 40 g/L PEG).	117
Figura 65: Imagens obtidas para a determinação do ângulo de contato para a amostra 8B80P (8% BTSE + 80 g/L PEG).	117

Figura 66: Imagens obtidas para a determinação do ângulo de contato para de aço galvanizado sem tratamento com filme híbrido.	117
Figura 67: Potencial de Circuito Aberto para as amostras (2B40P, 2B80P, 8B40P e 8B80P) e aço galvanizado sem silano imersas em NaCl 0,05M.	119
Figura 68: Curvas de Polarização para as amostras (2B40P, 2B80P, 8B40P e 8B80P) e aço galvanizado sem silano em solução de NaCl (0,05 M).....	120
Figura 69: Diagrama de Nyquist obtidos para o aço galvanizado com tratamento e sem tratamento em 0,05 M NaCl, após 24 horas de imersão.	121
Figura 70: Diagrama de Nyquist obtidos para o aço galvanizado com tratamento e sem tratamento em 0,05 M NaCl, após 96 horas de imersão.	122
Figura 71: Diagrama de Bode obtido para o aço galvanizado com e sem tratamento em 0.05 M NaCl após 24 horas de imersão.	122
Figura 72: Diagrama de Bode obtido para o aço galvanizado com e sem tratamento em 0.05 M NaCl após 96 horas de imersão.	122
Figura 73: Imagem da superfície da amostra obtida após ensaio de Impedância eletroquímica com 96 horas de imersão em NaCl 0,05M, para a amostra 8B80P (8% BTSE + 80 g/L PEG).....	123
Figura 74: Imagem da superfície da amostra obtida após ensaio de Impedância eletroquímica, com 96 horas de imersão NaCl 0,05 M para a amostra 8B40P (8% BTSE + 40 g/L PEG).	123
Figura 75: Imagem da superfície da amostra obtida após ensaio de Impedância eletroquímica, com 96 horas de imersão NaCl 0,05 M, para a amostra 2B80P (2% BTSE + 80 g/L PEG).	124
Figura 76: Imagem da superfície da amostra obtida após ensaio de Impedância eletroquímica, com 96 horas de imersão NaCl 0,05 M, para a amostra 2B40P (2% BTSE + 40 g/L PEG).	124
Figura 77: Imagem da superfície da amostra obtida após ensaio de Impedância eletroquímica, com 96 horas de imersão NaCl 0,05 M, para a aço galvanizado.	124
Figura 78: Coeficiente de fricção das amostras de aço galvanizado tratado com filme híbrido.	125
Figura 79: Coeficiente de Fricção do Aço e do Aço Galvanizado.	126
Figura 80: Potencial de Circuito Aberto para as amostras (2B40PCe, 2B80PCe, 8B40PCe e 8B80PCe com Ce) e aço galvanizado sem silano em solução de NaCl (0,05 M).	127
Figura 81: Curvas de Polarização para as amostras (2B40PCe, 2B80PCe, 8B40PCe e 8B80PCe com Ce) e aço galvanizado sem silano em solução de NaCl (0,05 M).	128

Figura 82: Diagrama de Nyquist obtidos para o aço galvanizado tratado com BTSE + PEG e inibidor Ce e sem tratamento, em 0,05 M NaCl, após 24 horas de imersão. ..	130
Figura 83: Diagrama de Bode obtido para o aço galvanizado tratado com BTSE + PEG e inibidor Ce e sem tratamento, em 0.05 M NaCl, após 24 horas de imersão.....	130
Figura 84: Diagrama de Nyquist obtidos para o aço galvanizado tratado com BTSE + PEG e inibidor Ce e sem tratamento, em 0,05 M NaCl, após 96 horas de imersão. ..	131
Figura 85: Diagrama de Bode obtido para o aço galvanizado tratado com BTSE + PEG e inibidor Ce e sem tratamento, em 0.05 M, NaCl após 96 horas de imersão.....	131
Figura 86: Imagem da superfície da amostra obtida após 96 horas de ensaio de Impedância eletroquímica para a amostra 2B40PCe.....	132
Figura 87: Imagem da superfície da amostra obtida após 96 horas de ensaio de Impedância eletroquímica para a amostra 2B80PCe.....	132
Figura 88: Imagem da superfície da amostra obtida após 96 horas de ensaio de Impedância eletroquímica para a amostra 8B40PCe.....	133
Figura 89: Imagem da superfície da amostra obtida após 96 horas de ensaio de Impedância eletroquímica para a amostra 8B80PCe.....	133
Figura 90: Coeficiente de fricção das amostras de aço galvanizado tratado com filme híbrido contendo Ce.....	134
Figura 91: Micrografia obtida no MEV para o sistema T0PCe (TEOS + MTSM + Ce) sem plastificante.....	137
Figura 92: Micrografia obtida no MEV para o sistema T20PCe (TEOS + MTSM + Ce) com 20 gL ⁻¹ de PEG.....	137
Figura 93: Micrografia obtida no MEV para o sistema T40PCe (TEOS + MTSM + Ce) com 40 gL ⁻¹ de PEG.....	138
Figura 94: Micrografia obtida no MEV para o sistema T60PCe (TEOS + MTSM + Ce) com 60 gL ⁻¹ de PEG.....	138
Figura 95: Micrografia obtida no MEV para o sistema T80PCe (TEOS + MTSM + Ce) com 80 gL ⁻¹ de PEG.....	138
Figura 96: Micrografia obtida no MEV para seção transversal da amostra T0PCe sem PEG.....	139
Figura 97: Micrografia obtida no MEV para seção transversal da amostra T20PCe com 20 gL ⁻¹	140
Figura 98: Micrografia obtida no MEV para seção transversal da amostra T40PCe com 40 gL ⁻¹	140
Figura 99: micrografia obtida no MEV para seção transversal da amostra T60PCe com 60 gL ⁻¹	140

Figura 100: Micrografia obtida no MEV para seção transversal da amostra T80PCe com 80 g.L ⁻¹	141
Figura 101: Distribuição dos elementos Si, Zn e Fe na seção transversal do filme híbrido.	141
Figura 102: Imagem obtida através do ensaio de perfilometria para amostra T0PCe (sem PEG).	143
Figura 103: Imagem obtida através do ensaio de perfilometria para amostra T20PCe (20 g.L ⁻¹ de PEG).	143
Figura 104: Imagem obtida através do ensaio de perfilometria para amostra T40PCe (40 g.L ⁻¹ de PEG).	143
Figura 105: Imagem obtida através do ensaio de perfilometria para amostra T60PCe (60 g.L ⁻¹ de PEG).	144
Figura 106: Imagem obtida através do ensaio de perfilometria para amostra T80PCe (80 g.L ⁻¹ de PEG).	144
Figura 107: Imagem obtida através do ensaio de perfilometria para amostra de aço galvanizado.	144
Figura 108: Imagem do ângulo de contato pelo método da gota séssil: (a) T20PCe, (b) T40PCe	145
Figura 109: Imagem do ângulo de contato pelo método da gota séssil: (a) T60PCe, (b) T80PCe	146
Figura 110: Imagem do ângulo de contato pelo método da gota séssil: (a) para o aço galvanizado, (b) T0PCe.....	146
Figura 111: Curva de Potencial de circuito aberto para os filmes (T20PCe, T40PCe, T60PCe, T80PCe e T0PCe) e aço galvanizado sem tratamento com filme híbrido. ..	148
Figura 112: Curvas de Polarização para os filmes híbridos T20PCe, T40PCe, T60PCe, T80PCe, T0PCe e para o aço galvanizado sem tratamento com filme híbrido.	150
Figura 113: Diagrama de Nyquist obtido para os filmes híbridos T20PCe, T40PCe, T60PCe, T80PCe, T0PCe e para o aço galvanizado sem tratamento com filme híbrido em 0,05 M NaCl após 24 horas de imersão.....	152
Figura 114: Diagrama de Bode obtido para os filmes híbridos T20PCe, T40PCe, T60PCe, T80PCe, T0PCe e para o aço galvanizado sem tratamento com filme híbrido, em 0,05 M NaCl após 24 horas de imersão.....	152
Figura 115: Diagrama de Nyquist obtido para os filmes híbridos T20PCe, T40PCe, T60PCe, T80PCe, T0PCe e para o aço galvanizado sem tratamento com filme híbrido em 0,05 M NaCl após 96 horas de imersão.....	153

Figura 116: Diagrama de Bode obtido para os filmes híbridos T20PCe, T40PCe, T60PCe, T80PCe, T0PCe e para o aço galvanizado sem tratamento com filme híbrido, em 0,05 M NaCl, após 96 horas de imersão.....	154
Figura 117: Circuito Equivalente para (a) T20PCe, T40PCe e T60PCe e (b) T80PCe e T0PCe.	156
Figura 118: Evolução da resistência dos filmes híbridos para as amostras T20PCe, T40PCe, T60PCe, T80PCe e T0PCe, em solução de 0,05 M NaCl com o tempo de imersão.	159
Figura 119: Evolução dos elementos de fase constante dos filmes híbridos para as amostras T20PCe, T40PCe, T60PCe, T80PCe e T0PCe, em solução de 0,05 M NaCl com o tempo de imersão.....	159
Figura 120: Imagens da superfície obtidas por microscopia ótica e eletrônica de varredura, após 96 horas de EIS para a amostra T20PCe.	160
Figura 121: Imagens da superfície obtidas por microscopia ótica e eletrônica de varredura, após 96 horas de EIS para a amostra T40PCe.	161
Figura 122: Imagens da superfície obtidas por microscopia ótica e eletrônica de varredura, após 96 horas de EIS para a amostra T60PCe.	161
Figura 123: Imagens da superfície obtidas por microscopia ótica e eletrônica de varredura, após 96 horas de EIS para a amostra T80PCe.	161
Figura 124: Imagens da superfície obtidas por microscopia ótica e eletrônica de varredura, após 96 horas de EIS para a amostra T0PCe.....	161
Figura 125: Imagens da superfície obtidas por microscopia ótica e eletrônica de varredura, após 96 horas de EIS para a o aço galvanizado sem tratamento.....	162
Figura 126: Coeficiente de fricção dos filmes híbridos T20PCe, T40PCe, T60PCe, T80PCe e T0PCe.	163

LISTA DE TABELAS

Tabela 1: Exemplos de silanos utilizados em revestimentos. [14].....	33
Tabela 2: Composição química elementar do aço galvanizado utilizado nesse estudo.	52
Tabela 3: Nomenclatura das amostras estudadas com o Silano BTSE.	60
Tabela 4: Nomenclatura das amostras utilizadas com os silanos TEOS e TMSM.	61
Tabela 5: Valores obtidos pela simulação dos dados de impedância através do circuito elétrico equivalente para a amostra BTSE sem inibidor velocidade de retirada de 42 cm/min.....	88
Tabela 6: Valores obtidos pela simulação dos dados de impedância através do circuito elétrico equivalente para a amostra BTSE com 3% de Ce velocidade de retirada de 42 cm/min.....	89
Tabela 7: Valores obtidos pela simulação dos dados de impedância através do circuito elétrico equivalente para a amostra BTSE com 1% de Ce velocidade de retirada de 42 cm/min.....	89
Tabela 8: Valores obtidos pela simulação dos dados de impedância através do circuito elétrico equivalente para a amostra BTSE sem inibidor velocidade de retirada de 5 cm/min.....	89
Tabela 9: Valores obtidos pela simulação dos dados de impedância através do circuito elétrico equivalente para a amostra BTSE com 1% de Ce velocidade de retirada de 5 cm/min.....	89
Tabela 10: Valores obtidos pela simulação dos dados de impedância através do circuito elétrico equivalente para a amostra BTSE com 3% de Ce velocidade de retirada de 5 cm/min.....	90
Tabela 11: Valores obtidos pela simulação dos dados de impedância através do circuito elétrico equivalente para a amostra Aço galvanizado cromatizado.	90
Tabela 12: Valores obtidos pela simulação dos dados de impedância através do circuito elétrico equivalente para a amostra aço galvanizado.	90
Tabela 13: Resultados obtidos por extrapolação de Tafel para as amostras com velocidade de retirada de 42 cm/min.....	71

Tabela 14: Resultados obtidos por extrapolação de Tafel para as amostras com velocidade de retirada de 5 cm/min.....	73
Tabela 15: Parâmetros de micro-rugosidade para os sistemas estudados....	105
Tabela 16: Ângulo de contato médio e seus desvios padrões [].	106
Tabela 17: Resultados do ensaio de câmara úmida (168h) onde B0(Perfeito); B1(Pontos em áreas localizadas); B2 (Pontos em geral); B3 (Áreas localizadas); B4 (Parcial: pontos e áreas); B5 (Total).	108
Tabela 18: Tabela comparativa da rugosidade dos sistemas estudados.	115
Tabela 19: Os valores de ângulo de contato para diferentes sistemas estudados pelo método da gota séssil.....	116
Tabela 20: Resultados obtidos por extrapolação de Tafel.	120
Tabela 21: Resultados obtidos por extrapolação de Tafel.	128
Tabela 22: Espessura da camada dos filmes híbridos.	141
Tabela 23: Tabela comparativa da rugosidade entre os sistemas estudados por Perfilometria.	145
Tabela 24: Os valores do ângulo de contato para diferentes sistemas estudados pelo método de gota séssil.....	146
Tabela 25: Resultados obtidos por extrapolação de Tafel.	150
Tabela 26: Valores obtidos pela simulação dos dados de impedância através do circuito elétrico equivalente para a amostra T20PCe após 96 h de imersão em solução de 0.05M NaCl.	157
Tabela 27: Valores obtidos pela simulação dos dados de impedância através do circuito elétrico equivalente para a amostra T40PCe após 96 h de imersão em solução de 0.05M NaCl.	157
Tabela 28: Valores obtidos pela simulação dos dados de impedância através do circuito elétrico equivalente para a amostra T60PCe após 96 h de imersão em solução de 0.05M NaCl.	157
Tabela 29: Valores obtidos pela simulação dos dados de impedância através do circuito elétrico equivalente para a amostra T80PCe após 96 h de imersão em solução de 0.05M NaCl.	157
Tabela 30: Valores obtidos pela simulação dos dados de impedância através do circuito elétrico equivalente para a amostra T0PCe após 96 h de imersão em solução de 0.05M NaCl.	158

Lista de Abreviações

A - área superficial da amostra

E – potencial

I – corrente elétrica

i – densidade de corrente

f – frequência

BTSE - bis-1,2-[triétoxissilietano]

BPA - Bisfenol-A

DIDA - di-isodecil adipato

DMAD - dimetiladipato

DOA - dioctiladipato

E_{corr} - potencial de corrosão

EDS - espectroscopia por energia dispersiva

EIE - espectroscopia de impedância eletroquímica

GPTMS - 3-glicidoxipropilmetóxisilano

HEMA - metacrilato de hidroxietila

I_{corr} - corrente de corrosão

MEV - microscopia eletrônica de varredura

MMA - metacrilato de metila

MMAD - monometiladipato

MPTS - 3-metacriloxi-propil-trimetoxi-silano

OCP - potencial de circuito aberto

PB-TMOS - polybenzoxazine

PEG - polietilenoglicol

PMMA - poli (metacrilato de metila)

R_p - resistência de polarização

SE - espectroscopia elipsométrica

TEOS - tetraetoxissilano

TMOS - tetrametoxi silano

TMSM - 3-(trimetoxissililpropil)metacrilato

VTMS - viniltriétoxi silano

1 INTRODUÇÃO

Com a evolução da tecnologia e do conhecimento, atualmente, 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 [1,2,3,4]. Os materiais metálicos apresentam um equilíbrio de propriedades como alta resistência mecânica e alta tenacidade e são muito utilizados na indústria civil, automotiva, naval e petroquímica. Um ponto fraco dos materiais metálicos é a corrosão que afeta negativamente suas propriedades e limita o tempo de vida das peças [1,5,6]. 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.) [7,8,9]. 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 corrosivo aumentando a resistência dos materiais metálicos. Os revestimentos podem ser orgânicos, como tintas e vernizes, metálicos, inorgânicos ou híbridos orgânicos/inorgânicos. O aço galvanizado, por exemplo, possui uma camada de zinco aplicada sobre o ferro carbono que funciona como metal de sacrifício [10]. 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 à base de cromatos ou fosfatos, um primer e um revestimento de cobertura [11]. No entanto, sabe-se que os íons de Cr^{6+} presentes na solução cromatizante são altamente tóxicos e considerados cancerígenos. Por isso, revestimentos potenciais 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 [12]. 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 certa quantidade de Cr^{6+} não reagido remanescente no filme [13]. 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” ou auto cicatrizante. Além disso, o revestimento cromatizado garante estabilidade e boa adesão ao pós-tratamento de pintura aplicado sobre o mesmo [13].

Os revestimentos a base de silanos estão sendo muito estudados, e vários trabalhos apontam os silanos como potenciais substitutos para a cromatização [11,13,14] com algumas importantes vantagens como baixo impacto ambiental e compatibilidade com uma grande gama de interfaces inorgânicas e orgânicas

[15,16]. Silanos já são amplamente empregados como agentes de acoplamento para promover adesão entre materiais dissimilares, melhorando propriedades de interface [13], 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 metálicas.

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 [11][13][17][18]. No mecanismo de formação do revestimento silano ocorrem 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 com temperatura elevada ou somente ao ar, ocorrem reações de condensação onde as pontes de hidrogênio são convertidas em ligações metalosiloxano (Me-O-Si) e siloxano (Si-O-Si) [13][17][18].

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 [19][20][21]. 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 bons resultados para silanos dopados com inibidores de terras raras, como Lantânio e, principalmente, Cério [21,22,23,24]. Desta forma, o presente trabalho apresenta uma contribuição ao estudo de silanos utilizados como barreira de proteção ao aço galvanizado. Para o silano BTSE estudado, devido à baixa viscosidade, uma camada muito fina e com falhas no substrato de aço galvanizado eram obtidas. Foi adotado, então, a utilização de um plastificante como o polietileno glicol (PEG) na solução para aumentar a viscosidade da solução a ser aplicada por *dip-coating* no substrato de aço galvanizado obtendo-se então um revestimento com maior espessura e com menos descontinuidades. Além disso, optou-se também por estudar a aplicação de um novo sistema utilizando o silano TEOS/TMSM com adição de PEG em aço galvanizado. A utilização de filmes à base de sílica utilizando o tetraetoxsilano (TEOS), obtido através do processo sol-gel, são bem conhecidos por serem práticos para se preparar, devido à sua baixa temperatura de preparação, baixo custo de processamento, e a possibilidade de obter películas homogêneas em grandes áreas de substrato. No entanto, os filmes à base de TEOS são geralmente frágeis devido à incorporação e evaporação de produtos químicos, tais como água (H_2O), metanol (CH_3OH) e etanol (CH_3CH_2OH), após o tratamento térmico ou cura. Para superar essas limitações, novos materiais híbridos têm sido propostos para suavizar esses efeitos como a adição de mais um silano na formulação com o TEOS [25][26]. O sistema com silano TEOS / TMSM já foi estudado com e sem adição de PEG em aço AISI 430, onde foi

verificado ser possível cobri-lo homoganeamente com o filme híbrido mesmo com um substrato bastante rugoso e ao mesmo tempo atingindo propriedades anti-corrosão semelhantes ao aço inoxidável AISI 304L. A utilização do PEG como plastificante permitiu aumentar, por um fator de 6, a viscosidade do sol. Neste caso, o ganho de massa e a espessura dos depósitos aumentaram significativamente o efeito de barreira do revestimento [104]. A mesma combinação de silanos TEOS/TMSM com e sem PEG foi estudado também em folha de flandres [27][28]. Neste trabalho também foi investigada a influência da adição de plastificante polietileno glicol (PEG) em filmes obtidos sobre aço galvanizado, utilizando os mesmos parâmetros obtidos a partir dos outros trabalhos, do mesmo grupo de pesquisa, como temperatura de cura, velocidade de retirada, pH e tempo de hidrólise. Dessa forma, buscou-se avaliar a contribuição da adição de PEG aos silanos estudados quanto as propriedades eletroquímicas e mecânicas.

2 OBJETIVOS

O objetivo deste trabalho foi a obtenção por “*dip-coating*” e a caracterização de revestimentos híbridos utilizando os silanos: Bis-1,2- (trietoxisilil)etano (BTSE), e a combinações dos precursores alcoóxidos 3-(trimetoxisililpropil)metacrilato (TMSM) e tetraetoxisilano (TEOS) aplicados em aço galvanizado.

Como objetivos específicos:

- 1) Avaliar a influência dos parâmetros: concentração de inibidor de corrosão (Ce) e velocidade de retirada da amostra após imersão na solução de silano BTSE sobre aço galvanizado quanto a resistência à corrosão.
- 2) Verificar a influência da adição de PEG no filme de silano BTSE e no sistema TMSM/TEOS/Ce aplicado sobre aço galvanizado quanto à resistência a corrosão e à abrasão.
- 3) Comparar a eficiência dos revestimentos silano testados (todos os sistemas) com o revestimento cromatizado quanto à resistência a corrosão.
- 4) Avaliar as propriedades dos filmes obtidos quanto a resistência ao desgaste.

3. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

3.1 Sistemas de Revestimento para Aço Galvanizado

Os metais industrialmente importantes, como o aço, aço galvanizado e alumínio, normalmente, utilizam revestimento sobre os mesmos para proteção contra a corrosão [29]. Este sistema, em geral, é composto por um pré-tratamento à base de cromatos, um primer contendo cromatos como inibidores e um revestimento de cobertura, como podem ser vistos na Figura 1. No entanto, sabe-se que os íons de Cr^{+6} presentes na solução cromatizante são altamente tóxicos e considerados cancerígenos. Por isso, revestimentos potenciais substitutos para a cromatização vêm sendo estudados em todo o mundo [30,31,32,33]. Um novo sistema proposto é a substituição da camada cromatizada por um revestimento silano que, assim como o cromatizado, também oferece boas propriedades de adesão ao metal e ao primer subsequente [34].

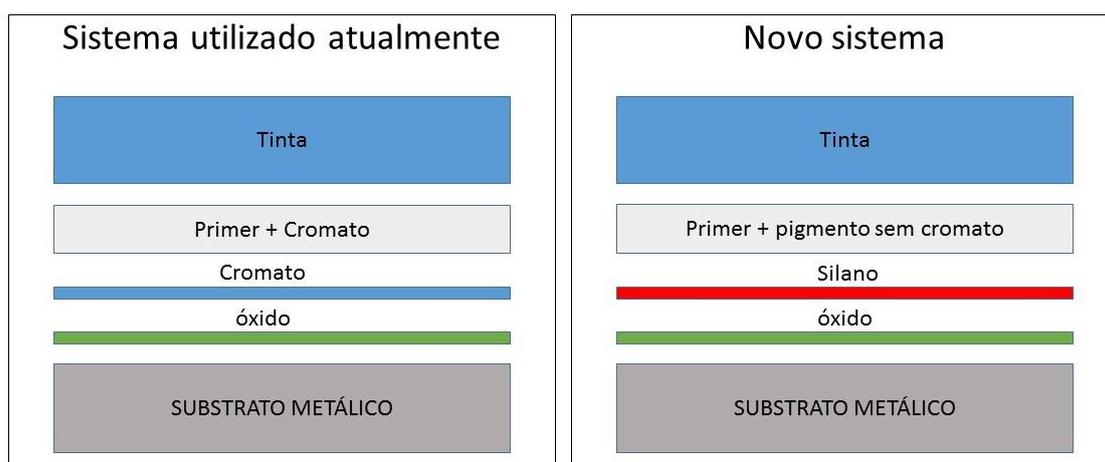


Figura 1 - Sistemas de pinturas para aço galvanizado [35].

3.2 Revestimentos com Cromatos

A camada de cromatização tem várias propriedades: o cromato atua como um inibidor anódico, formando uma camada passiva, diminuindo a taxa de dissolução do substrato, mas é também considerado um inibidor catódico, diminuindo a velocidade de reação da redução do oxigênio na superfície do metal, evitando assim a formação de bolhas, atuando com efeito cicatrizante [36,37]. O cromo, geralmente, existe no ambiente nas formas Cr^{+III} e Cr^{+VI} e ambos são utilizados como revestimentos de conversão em substratos metálicos principalmente aço galvanizado, alumínio e magnésio e suas ligas [38]. O Cr^{+III} atualmente é uma alternativa ao Cr^{+VI} , mas devido ao seu caráter tóxico ainda assim vem sendo alvo de restrições em diversos países [39,40,41]. O comportamento anti-corrosivo excelente de filmes cromato é bem conhecido na literatura. Eles vêm sendo utilizados durante muitos anos na redução da reatividade de superfícies de zinco em aço galvanizado [29]. Os cromatos possuem duas aplicações principais na prevenção à corrosão [12]. A primeira aplicação consiste na cromatização, que é um pré-tratamento de conversão utilizado em ligas de ferro, alumínio, zinco, cobre e magnésio. E a segunda aplicação é como pigmento inibidor lixiviável em formulações de primers e revestimentos.

A cromatização pode ser aplicada também como um tratamento adicional para selagem de poros sobre camadas de óxidos (anodização) ou fosfatos (fosfatização), melhorando o desempenho do revestimento além de poder 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 [7][17].

3.3 . Processo Sol-Gel

O processo sol-gel é um método de síntese química inicialmente utilizado para a preparação de materiais inorgânicos, tais como vidros e cerâmica [42]. Com o passar dos anos, o processo sol-gel vem ganhando espaço também na engenharia de superfícies como um caminho para obtenção de novos revestimentos sobre os mais diversos substratos metálicos [43,44]. O termo “processo sol-gel” tem sido utilizado para descrever a preparação de materiais cerâmicos sem envolver fusão dos mesmos, onde ocorrem duas reações simultâneas conhecidas como hidrólise e condensação, como ilustrado na figura 2 [45]. O processo sol-gel pode ser descrito como um processo em dois estágios, onde o primeiro estágio consiste na síntese de uma rede amorfa de um óxido por meio de reações de condensação de precursores moleculares em um meio líquido a baixa temperatura [50]. No segundo estágio, a rede inorgânica formada é convertida em um material cerâmico a temperaturas muito mais baixas que a de fusão do correspondente óxido formador do material cerâmico ou mesmo do material cristalizado a uma temperatura bem inferior da utilizada nos métodos convencionais. Existem dois métodos para preparar revestimentos de sol-gel: inorgânico e orgânico. O método inorgânico envolve a evolução de redes através da formação de uma suspensão coloidal (geralmente óxidos) e gelificação do sol (suspensão coloidal de partículas muito pequenas, 1-100 nm), para formar uma rede na fase líquida contínua [46]. Entretanto, o método mais utilizado é o orgânico, que geralmente inicia-se com uma solução de precursores metais monoméricos ou alcóxidos metálicos $M(OR)_n$, em álcool ou outro solvente

orgânico de baixo peso molecular. Aqui, o símbolo M representa um elemento de formação da rede, tais como Si, Ti, Zr, Al, Fe e B, e R é tipicamente um grupo alquil (C_xH_{2x+1}). Um revestimento obtido pelo processo sol-gel pode ser aplicado a um substrato metálico por meio de várias técnicas, tais como “dip-coating” e “spin-coating” sendo os processos mais frequentemente utilizados. Estes processos são essencialmente afetados pelas condições iniciais da reação, tais como pH, temperatura, relações molares de reagentes e composição do solvente [47,48,49,50,51].

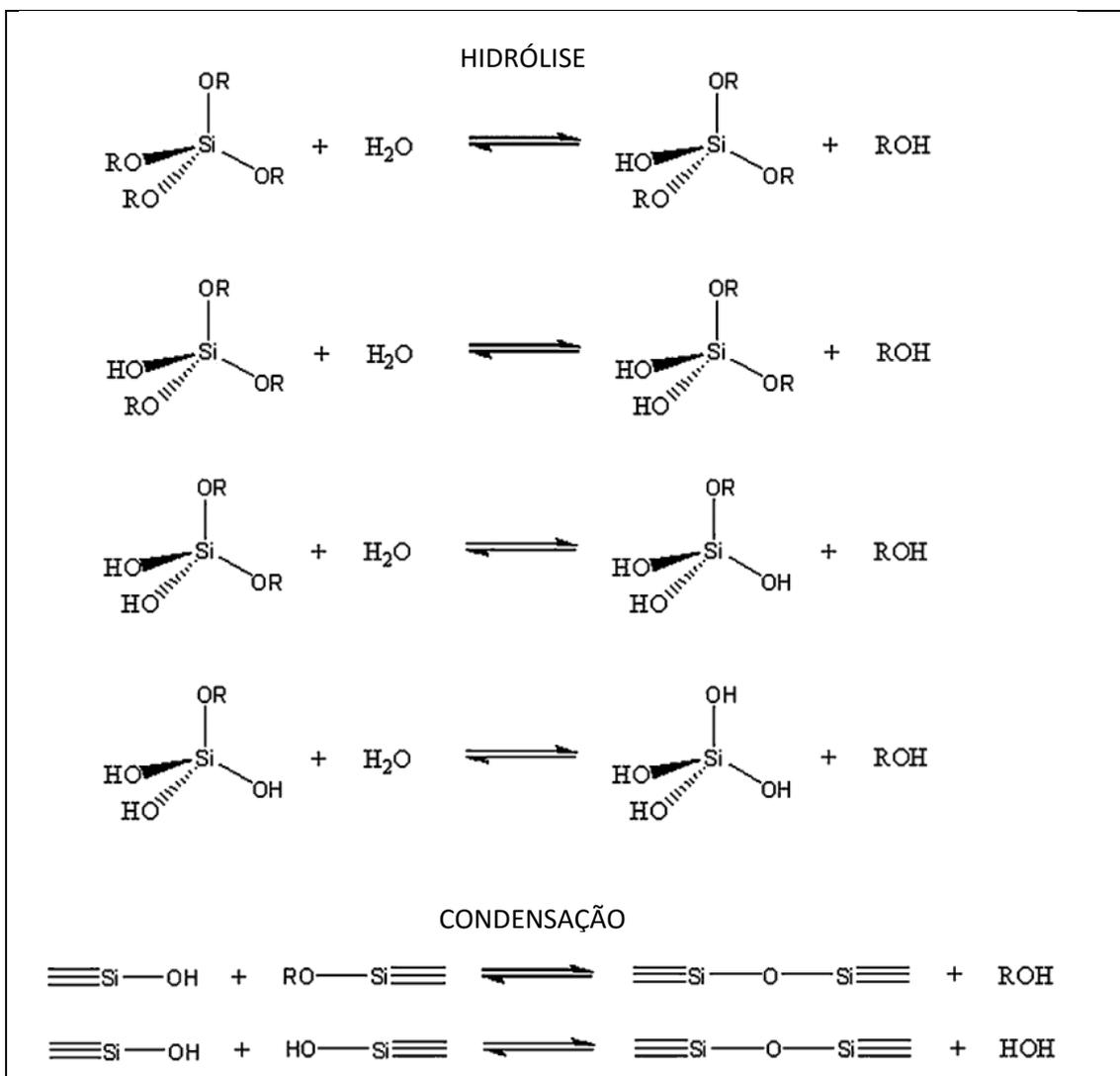


Figura 2: Reações de hidrólise e condensação envolvidos na fabricação de materiais de sílica derivados do processo sol-gel [9].

O processo sol-gel oferece muitas vias possíveis para a manipulação química, permitindo várias combinações para a síntese de um sólido de estrutura diversificada, composições e morfologias distintas. O interesse pelo processo sol-gel é, primeiramente, o alto potencial de pureza e homogeneidade e a baixa temperatura para obtenção de produtos obtido. Na literatura são citadas diversas vantagens e desvantagens de se utilizar esse processo [45,50,52,53,54,55,56].

Como vantagens cita-se:

- Garante produtos de reação com alta pureza, utilizando precursores purificados (por destilação, cristalização ou eletrolítico).
- Sistemas multicomponentes homogêneos podem ser facilmente obtidos por mistura de soluções precursoras.
- A temperatura necessária para o processamento do material pode ser sensivelmente reduzida, o que conduz a vidros ou cerâmicas não usuais, minimizando as interações químicas com as paredes do recipiente, que acontece em caso de síntese em altas temperaturas.
- O controle da cinética das reações químicas à baixa temperatura e às condições de diluição, são considerados as principais vantagens do método de sol-gel.
- Permite controlar a cinética das reações de hidrólise e condensação, onde a estrutura do gel pode ser modificada para a mesma composição química. Dessa forma, o efeito da variação da estrutura molecular no gel é mantido nos materiais derivados, o que lhe permite obter propriedades diferentes, sem modificar a composição química.
- Permite a formação de uma pré-rede inorgânica na solução, o que facilita a densificação de sólidos inorgânicos em baixas temperaturas.

- Permite o controle da nucleação e crescimento das partículas primárias coloidais, visando obter formas, tamanhos e distribuições de tamanho em um domínio microscópico ou nanométrico.
- A capacidade de percorrer todo o processo a partir dos precursores moleculares para obtenção do produto final, o que permite um melhor controle de todo o processo e a síntese de materiais sob medida. Dependendo das condições experimentais do processo, diferentes formas dos produtos de reação finais podem ser obtidas: monólitos, pós, fibras, filamentos, revestimentos.
- Permite a obtenção de não somente composições de óxidos, mas produtos de reação muito especiais, que também são de grande interesse como: sistemas complexos de óxidos misto, cuja homogeneidade pode ser controlada até o nível atômico, sistemas de óxido dopado e materiais híbridos inorgânico-orgânico, obtidos através da introdução de alguns grupos orgânicos.

Algumas desvantagens do processo sol-gel seriam:

- Elevado custo da matéria-prima;
- Grande retração do material durante o processamento;
- A presença de poros finos residuais, grupos hidroxilas e de carbono no produto final;
- Tempo de processo pode ser longo;
- As dificuldades na síntese de monólitos;
- Os riscos para a saúde de algumas soluções orgânicas.

3.4 Revestimentos com Silanos

3.4.1 Moléculas de Silanos

Os silanos são reconhecidos como agentes de acoplamento eficientes, extensivamente usados em composições e formulações de adesivos [57,58,59,60,61]. Eles têm sido aplicados em compósitos poliméricos reforçados com carga inorgânica, como o compósito fibra de vidro reforçado com polímero [62,63] e compósitos poliméricos preenchidos com minerais [64,65]. Os silanos são também promotores de adesão em muitas formulações adesivas ou são utilizados como protetores de substrato, facilitando a adesão forte [66].

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 enquanto os 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 [67,68].

Uma molécula de silano é um alceno, mas com a substituição de átomos de carbono por átomos de silício. Um exemplo de um alquil silano pode ser visto na figura 3(a). Uma molécula silanol é uma molécula de silano que apresenta um grupo hidroxila (OH), como por exemplo a molécula mostrada na figura 3(b). Uma molécula siloxano é semelhante a um éter, mas apresenta o oxigênio entre dois silícios, como o exemplo da figura 3(c) [17].

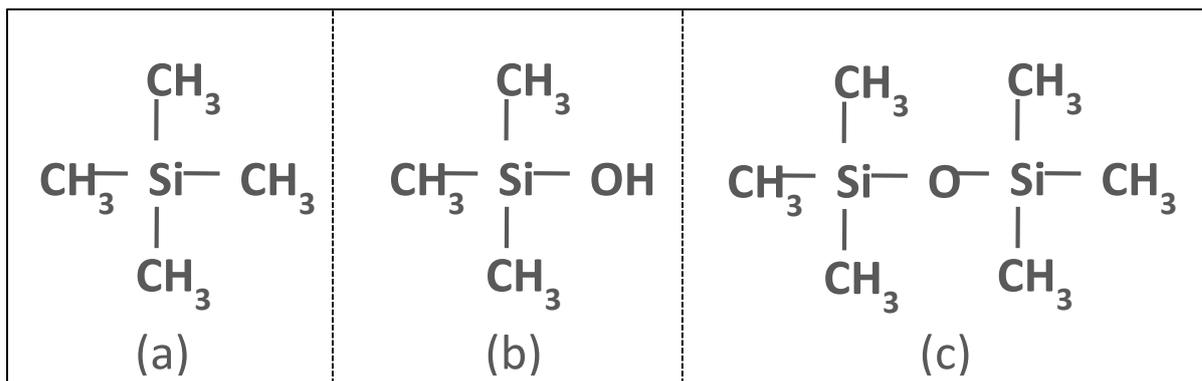


Figura 3 - Exemplos de moléculas de silano, silanol e siloxano, respectivamente.

(a) Tetrametilsilano; (b) Trimetilsilanol; (c) Hexametildisiloxano.

3.4.2 Silanos para revestimentos

Os organosilanos utilizados em revestimentos podem ser divididos em duas categorias: mono-silanos e bis-silanos [17][18][19], Tabela 1. 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 sendo, usualmente, 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). Os silanos utilizados em revestimentos são, muitas vezes, referenciados como trialcoxisilanos, 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. Os bis-silanos dividem-se em funcionais, com a presença do grupo organofuncional R, e não-funcionais, sem a presença do grupo organofuncional.

Tabela 1 - Exemplos de silanos utilizados em revestimentos. [13]

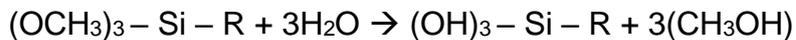
Nome	Estrutura	Abreviação
Mono-silanos		
Viniltriacetoxissilano	$\text{CH}_2=\text{CH}-\text{Si}(\text{OCOCH}_3)_3$	VTAS
Viniltrietoxissilano	$\text{CH}_2=\text{CH}-\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_3$	VS
γ -Aminopropiltrietoxissilano	$\text{NH}_2-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2-\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_3$	γ -APS
γ -Ureidopropiltrietoxissilano	$\text{NH}_2-\text{CO}-\text{NH}-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2-$	γ -UPS
	$\text{Si}(\text{OCH}_3)_3$	
γ -Mercaptopropiltrietoxissilano	$\text{SH}-(\text{CH}_2)_3-\text{Si}(\text{OCH}_3)_3$	γ -MPS
Bis-silanos		
Bis-1,2-(trietoxissililetano)	$(\text{C}_2\text{H}_5\text{O})_3\text{Si}-\text{CH}_2\text{CH}_2-\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_3$	BTSE
Bis-(trietoxissililpropilamino)	$(\text{CH}_3\text{O})_3\text{Si}-(\text{CH}_2)_3-\text{NH}-(\text{CH}_2)_3-$	Bis-amino
	$\text{Si}(\text{OCH}_3)_3$	
Bis-(trietoxissililpropiltetrasulfeto)	$(\text{C}_2\text{H}_5\text{O})_3\text{Si}-(\text{CH}_2)_3-\text{S}_4-(\text{CH}_2)_3-$	BTESPT
	$\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_3$	

3.4.3 Mecanismo de formação do revestimento

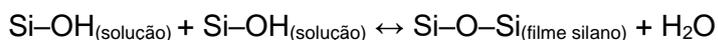
Revestimentos à base de silano são comumente denominados apenas de revestimento silano, termo que será utilizado na presente tese.

No mecanismo de formação do revestimento à base de 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 álcool, água ou em misturas água/álcool, conduz à formação de grupos silanol ($\text{Si}-\text{OH}$) a partir dos grupos alcoxi presentes nas extremidades da molécula de silano [17][18][19].

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 hidrólise, 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 ligam 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). Na condensação, são liberadas pequenas moléculas de água ou álcool, conforme apresentado nas reações genéricas abaixo [18].



O revestimento de silano sobre o metal está principalmente na forma de siloxano (Si-O-Si), formando uma rede polimérica inorgânica. 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 em um 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 à base de silanos.

Como comentado anteriormente, antes da aplicação do revestimento silano deve ocorrer a hidrólise do silano na solução para que estejam presentes grupos silanóis (Si–OH) suficientes e assim, durante a aplicação do revestimento, formar-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 aumento 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 silanois disponíveis na solução.

A hidrólise e a condensação ocorrem simultaneamente na solução e, por isso, informações sobre a taxa de hidrólise e 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 [13].

A figura 4 mostra a dependência da hidrólise e da condensação com o pH da solução de um silano, descrita por Van Ooij [13]. 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 têm 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. Logo, o pH da solução pode ser ajustado para máxima hidrólise e mínima condensação das moléculas de silano [4].

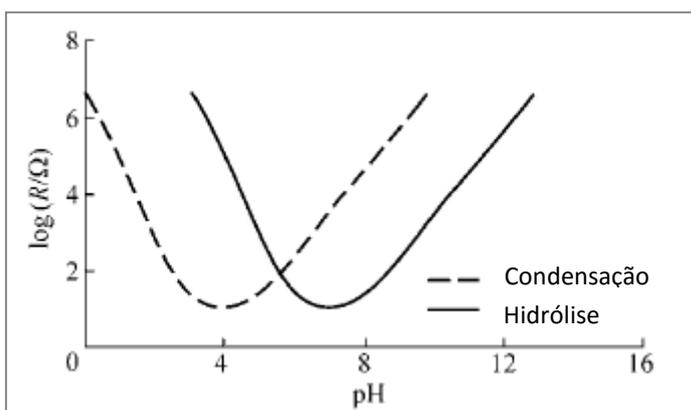


Figura 4 - Variação da taxa de hidrólise e da taxa de condensação de um silano com o pH da solução. [13]

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 [17].

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 [13]. Outro fator que pode prevenir a precipitação é a utilização de solventes apropriados para diminuir ou até mesmo eliminar a condensação [13].

Alguns silanos possuem limitada solubilidade em água até que os grupos alcoxi sejam convertidos em grupos silanóis hidrofílicos. 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 rápidos (15 min a 1h). Entretanto, silanos baseados em solução de solvente, como o bis-sulfur, levam entre 18h e 48 h para hidrolisar [13].

Embora não seja necessária 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 de hidrólise da solução, atingindo um máximo desses grupos (Si - OH). Com o envelhecimento da solução, ocorrem as reações de condensação e a quantidade de grupos silanóis 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 a sua alta hidrofobicidade. Entretanto, segundo estudos de Van Ooji e colaboradores [69], 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 pela condensação dos grupos silanóis [69,70].

3.4.4 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 [12]. 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, 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 [13].

3.4.5 Espessura do revestimento

A deposição do revestimento pode ser feita por imersão em solução, aspersão ou pincel. A deposição por imersão em solução é o método mais utilizado por ser o mais simples e de mais baixo custo [17][18]. A espessura do filme depositado por imersão depende, primeiramente, da concentração do silano na solução e da velocidade de retirada da amostra da solução [35]. Além disso, e é praticamente independente do tempo de imersão, desde que as imersões sejam feitas dentro do tempo mínimo para ocorrência das pontes de hidrogênio [44]. A espessura do filme não apresenta variações mesmo que o tempo de imersão varie entre 30 segundos a 30 minutos [13][17]. 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 [69].

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% [13][17].

3.4.6 Cura do revestimento

A cura ou secagem do revestimento silano é uma etapa da formação do revestimento que ocorre após a sua deposição. 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 [95] e colaboradores, as reações de condensação dos grupos silanois que reticularão e formarão as ligações siloxano são aceleradas pelo aumento da temperatura de cura [97].

Existe, portanto, uma temperatura ótima de cura para maximizar as propriedades do revestimento. O tempo de permanência na temperatura também tem influência 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 [69] analisaram a espessura e o índice de refração de filmes de BTSE 5% depositados sobre alumínio para diferentes tempos de permanência no forno a 200 °C. Observaram 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/metal [71].

3.4.7 Mecanismo de proteção do revestimento silano

O mecanismo de proteção contra corrosão oferecida pelo revestimento silano é por barreira. Os silanos não apresentam nenhum tipo de atividade eletroquímica quando em solução ou no estado sólido. 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 [21].

3.5 Silanos Utilizados na Proteção contra a corrosão

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 1000 h em névoa salina, sem apresentar descolamento ou corrosão [72]. 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 360 h em névoa salina [72].

O motivo pelo qual bis-silanos apresentam melhores desempenhos que mono-silanos está ligado à reticulação do filme formado. Quando se compara um filme do Bis-Silano BTSE - Bis-1,2-(trietoxisililetano) - com um filme de mono silano MTS – Metiltrimetoxisilano - depositados sob as mesmas condições e a partir de uma solução com mesma concentração, confirma-se o melhor desempenho do bis-silano. 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 [71].

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. Filmes bis-silanos apresentam uma alta densidade de ligações siloxano e metalosiloxano [72].

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 (figura 5). 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. O mono-silano liga-se ao bis-silano e garante a adesão com o revestimento orgânico [18].

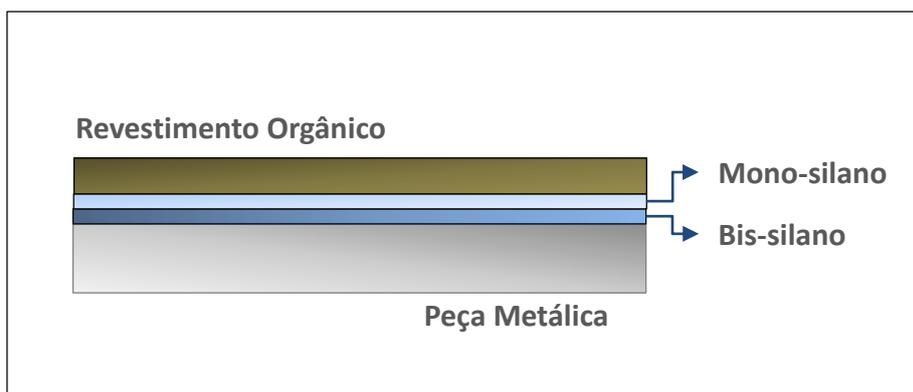


Figura 5 - Revestimento silano com duas imersões: 1ª imersão em um bis-silano e 2ª imersão em um mono-silano.

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

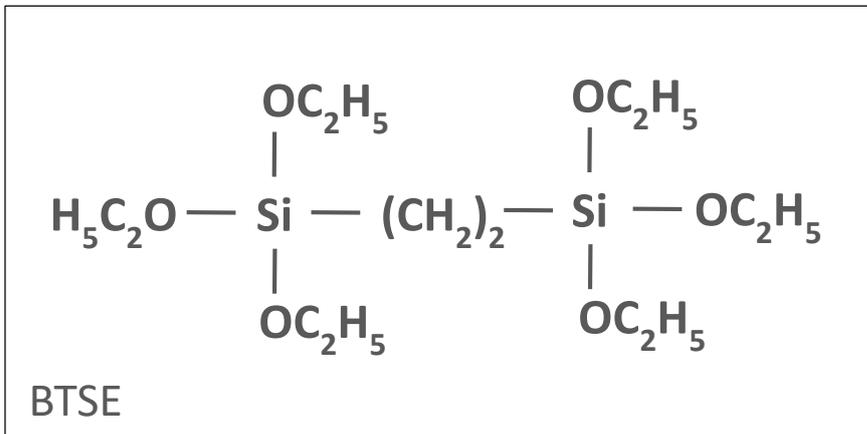


Figura 6 - Representação da molécula de BTSE.

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. Segundo 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.

Por ser um bis-silano, o filme de BTSE pode formar uma rede densa e tridimensionalmente reticulada que confere boa hidrofobicidade ao filme. Segundo estudos de Fraquet, o BTSE atinge cura completa depois de 30 min à 200 °C [97].

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.

3.6 Silanos modificados

Alguns dos objetivos da modificação dos filmes silanos são de melhorar as seguintes desvantagens dos revestimentos silanos, em comparação com revestimentos de cromatos [13]:

- Filmes silanos são muito finos (200-300 nm). 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 [13]:

- 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.

3.6.1 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 [12][23].

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 cromatos são um exemplo de inibidor anódico.

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 elétron [12][23].

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 [20][21][22][23]. Assim, uma maneira de melhorar o desempenho do revestimento silano é introduzir propriedades de inibição de corrosão. Para tanto,

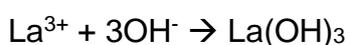
pode-se adicionar ao revestimento pequenas quantidades de espécies químicas com propriedades inibidoras de corrosão, especialmente espécies com propriedades “self-healing”. Estas espécies devem inibir o processo de corrosão, sem causar um impacto negativo nas propriedades de barreira e nas funcionalidades do revestimento silano.

Um exemplo de espécies químicas que podem ser utilizadas como inibidor de corrosão em revestimentos silanos são os sais de terras raras [20][73][74][75]. Os sais de terras raras apresentam boas propriedades como inibidores de corrosão e, ao contrário dos cromatos, são ambientalmente aceitos.

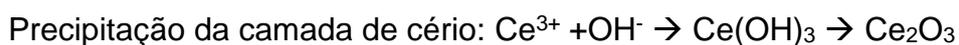
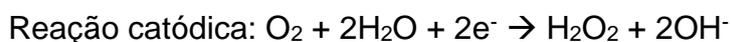
Segundo estudos, os íons de lantânio, quando utilizado como inibidores de corrosão, oferecem proteção ao aço galvanizado pela formação de um filme de La_2O_3 e $\text{La}(\text{OH})_3$ e pequenas quantidades de $\text{Zn}(\text{OH})_2$ e ZnO [76]. As reações apresentadas a seguir sugerem o mecanismo 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 [21], conforme as reações abaixo.



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 [77].

O mecanismo proposto por alguns 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 em meio aquoso, 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 [23].

3.6.2 Plastificantes

Por apresentarem fissuras, o efeito barreira esperado contra a corrosão dos filmes híbridos de silano comumente não se mostram eficazes. Isso é devido principalmente ao fato de a espessura do filme ser muito pequena [78]. Sendo assim, tem-se buscado a adição de plastificantes nos filmes híbridos a base de silano, com o objetivo de aumentar a espessura do filme, aumentando a viscosidade da solução precursora. Além disso, fala-se também que a adição de plastificante melhora a flexibilidade do filme, diminuindo também a ocorrência de fissuras no mesmo. Dessa forma, melhora também a resistência mecânica do filme à abrasão e à deformação mecânica sem romper o mesmo. Muitos plastificantes já foram testados com esse intuito: glicerol, poli (metacrilato de metila) PMMA, epóxi, sorbitol, polietileno glicol (PEG) e adipato [79][80][81][82][83][84][85].

O polietilenoglicol (PEG) é utilizado em vários processos como plastificante. O PEG é considerado um polímero produzido por polimerização catalítica heterogênea, a partir de monômeros de óxido de etileno, utilizando-se catalisadores como carbonato e óxido de metais alcalinos terrosos, hidratos de cloreto, brometo e acetato férrico. A fórmula química do PEG é $\text{HOCH}_2(\text{CH}_2\text{OCH}_2)_n\text{CH}_2\text{OH}$, onde n é o número médio de grupos oxietileno

repetidos. O nome químico do PEG é α -hidro- ω -hidroxi-poli(oxi-1,2-etanodiol) e a sua massa molar depende do tipo de catalisador utilizado, bem como das condições de polimerização [86]. Na Figura 7 é mostrado a obtenção de polietilenoglicóis a partir da condensação de óxido de etileno, onde se pode observar a formação de água por catálise com uma base.

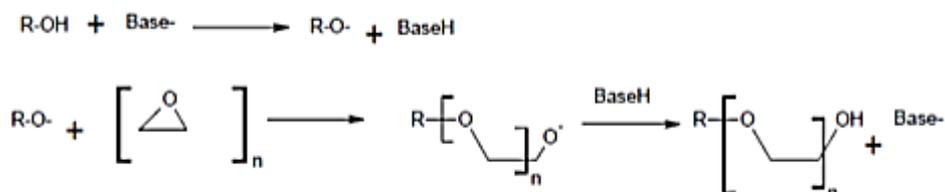


Figura 7. Etapas da reação de obtenção do PEG [86].

O PEG apresenta uma distribuição estreita de massa molar devido ao seu processo aniônico de obtenção. A funcionalidade resultante do poliálcool poliéter corresponde à funcionalidade dos compostos hidroxilados e aminados, utilizados como iniciadores. Dessa forma, são normalmente utilizados na fabricação de elastômeros e na fabricação de espumas flexíveis. Os de maior massa molar são utilizados para produção de espumas de alta resiliência (HR). Os polióis polifuncionais, com massa molar menor do que 1000 são estáveis, hidrofílicos e apresentam viscosidade mais elevada, dando origem a poliuretanos com alto teor de ligações cruzadas. Estes têm sido utilizados em espumas rígidas, adesivos, formadores de filmes de revestimento, como plastificantes. [87].

Além disso, o PEG apresenta pares eletrônicos isolados no átomo de oxigênio, possibilitando a reação com ligações posteriores como o hidrogênio possui a capacidade de formar pontes entre os dois outros átomos. Dessa forma, quando adicionado em água, ocorre a hidratação do mesmo. Isso indica que o PEG possui boa solubilidade em água [88]. O PEG também pode ser solúvel em

vários solventes orgânicos polares tais como: acetona, álcoois e solventes clorados. Entretanto, são insolúveis em solventes apolares como hidrocarbonetos. Assim, o PEG é solúvel em uma larga faixa de substâncias, fazendo, desta forma, com que estes possam ser utilizados na obtenção de filmes silanos PEG-[Si(OMe)₃]₂ [89]. A Figura 8 apresenta as reações de hidrólise do silano com o radical de polietilenoglicol.

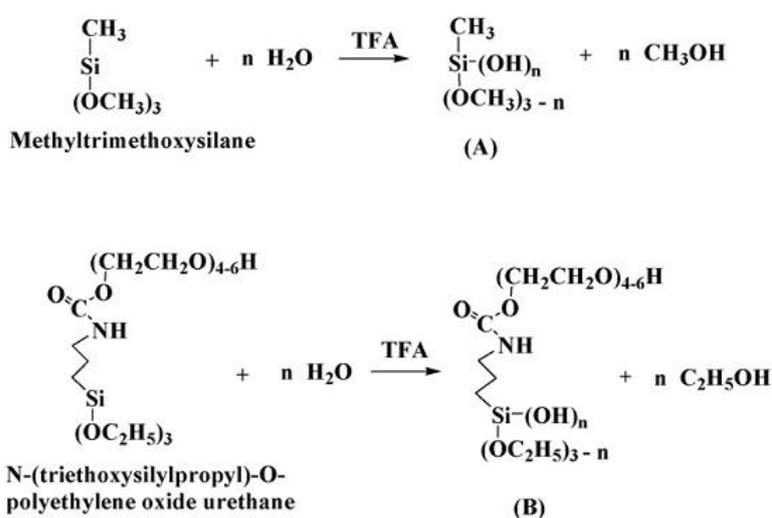


Figura 8. Reação de hidrólise do metiltrimetóxisilano (precursor) e o N-(trietóxisililpropil)-O- uretano óxido de polietileno (co-precursor sol-gel com ligações do radical PEG) [89].

O PEG apresenta algumas características importantes como: alto ponto de fulgor, boa estabilidade térmica e baixa volatilidade. Além disso, eles podem reagir com a maioria dos álcoois, por possuírem o grupo funcional hidroxila. [90]. O comportamento da reação de hidrólise e condensação do TEOS com adição de PEG foi estudado com diferentes pH [91]. Os resultados experimentais demonstraram uma maior tendência da taxa de reação de hidrólise e condensação em pH 3 com adição de PEG. A taxa de hidrólise e condensação de TEOS em uma solução em pH 9, com a adição de PEG, prejudicou a reação,

deixando-a mais lenta; isso está relacionado com as cadeias entrelaçadas do PEG, que, neste pH, reduziu estericamente a reação de hidrólise e condensação.

Em outro estudo, [92] foi avaliado um revestimento PEG-silano para recobrir nanopartículas de óxidos magnéticos. Os autores verificaram que o PEG de baixo peso molecular não cobriu suficientemente as partículas, deixando-as expostas e carregadas positivamente. Entretanto, o PEG de alto peso molecular, com cadeias poliméricas maiores, revestiu as partículas, tornando-as praticamente neutras. O peso molecular de PEG não influenciou significativamente as suas propriedades magnéticas.

Esses estudos motivaram a utilização do PEG como plastificante na obtenção de revestimentos à base de silanos para incrementar a resistência à corrosão do aço galvanizado.

4 MATERIAIS E MÉTODOS

4.1 Materiais

4.1.1 Substrato

O substrato utilizado para a avaliação dos filmes híbridos a base de silano foi o aço galvanizado a quente cedido pela Companhia Siderúrgica Nacional (CSN), com uma espessura em torno de (10 ± 3) μm . A seção transversal é apresentada na Figura 9. Os painéis de aço galvanizado utilizados neste trabalho tinham área de 50 cm^2 . A Tabela 2 indica a composição química do substrato de aço galvanizado.

Tabela 2: Composição química elementar do aço galvanizado utilizado nesse estudo.

Composição química					
Elementos	C	Mn	S	P	Fe
% wt máximo	0,15	0,6	0,04	0,04	Bal.

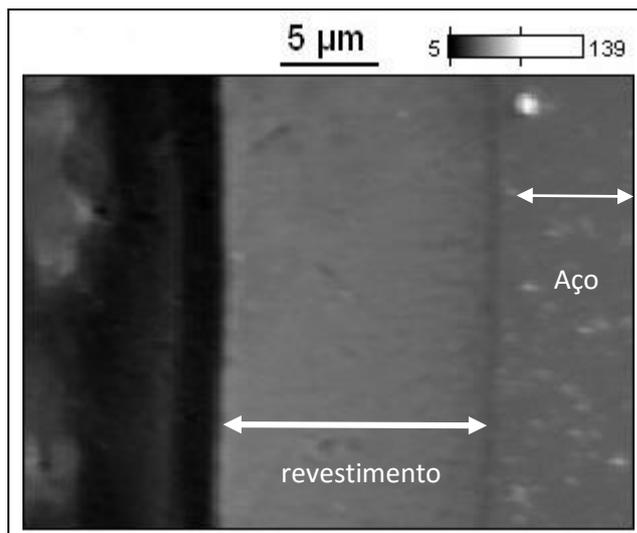


Figura 9: Micrografia obtida por MEV da seção transversal da camada de zinco do aço galvanizado.

4.1.2 Silanos

Os silanos utilizados neste trabalho foram da Aldrich e são apresentados na Tabela 3.

Tabela 3: Identificação dos silanos utilizados.

Estrutura química	Nomenclatura	Grupo funcional
$(C_2H_5O)_3Si(CH_2)_2Si(OC_2H_5)_3$	Bis -1,2- trietoxisililetano (BTSE)	Não funcional
$SiC_8H_{20}O_4$	Tetraetoxisilano (TEOS)	Não funcional
$Si-(OC_2H_4)_5$	3- (trimetoxisililpropil)metacrilato (TMSM)	Não funcional

4.1.3 Outros Reagentes

- Inibidor nitrato de cério ($\text{Ce}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$) da Aldrich Chemistry do Brasil.
- Desengraxante Alcalino Saloclean 667N da Klintex.
- Álcool etílico 99,5% P.A. da Cromato Produtos Químicos LTDA.
- Ácido acético glacial (CH_3COOH) P.A. min. 99,7%, usado para ajustar o pH da solução de hidrólise.

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 alcalino por 10 minutos à 70°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 ar frio por 2 min e armazenados em um dessecador. A figura 10 ilustra todo o processo de preparo da superfície das amostras.

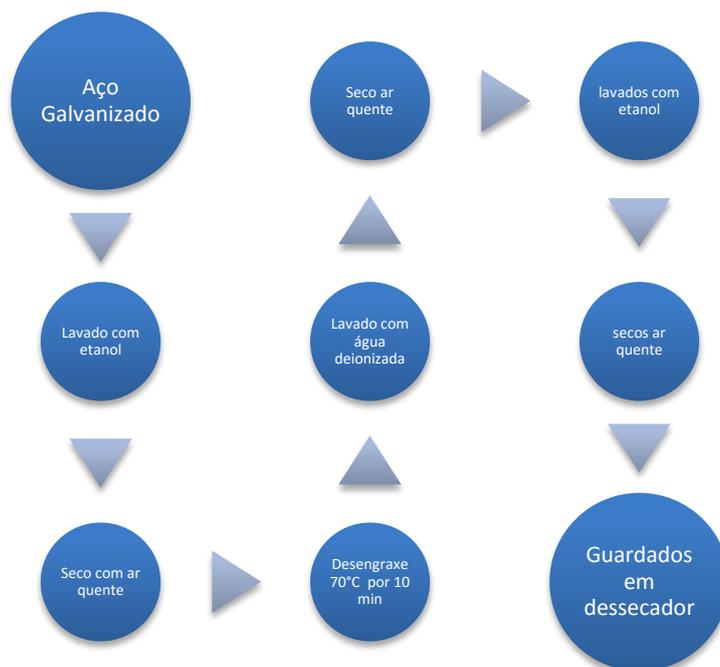


Figura 10: Fluxograma de preparação da superfície

4.2.2 Preparação da solução de silano

4.2.2.1 BTSE

O silano BTSE foi hidrolisado em solução de água deionizada e etanol. A relação Silano/Água/Etanol, em volume, foi de 2/49/49 ou 8/46/46 e o pH da solução final foi ajustado para 4,5 com ácido acético glacial para todas as amostras. Para preparação da solução de silano com inibidores, primeiramente, dissolveu-se o nitrato de cério em volume de água com auxílio de agitação magnética por 10 min, e em seguida, procedeu-se a mistura dos outros componentes (etanol e silano). As concentrações de inibidor utilizadas foram: 0,01M e 0,03 M. Após a mistura de todos os componentes, aplicou-se agitação magnética por 1 h. O tempo de hidrólise foi de 24 h a temperatura ambiente.

4.2.2.2 Preparação do Silano BTSE (com e sem Ce) com PEG

Às soluções de BTSE nas concentrações de 2% e 8%, preparadas conforme descrição do item anterior, foram adicionadas duas concentrações do plastificante PEG: 40 e 80 gL⁻¹.

As adições foram realizadas após a mistura dos componentes, na presença e na ausência de inibidor Ce 0,01M.

4.2.2.3 Preparação do Silano TEOS + TMSM + Ce

Os silanos TEOS (Tetraetoxisilano) e TMSM (3-(trimetoxisililpropil)metacrilato) foram hidrolizados em água e etanol. A relação TEOS/TMSM/Água/Etanol, em volume, foi de 0,25/3,0/19,5/78,0 respectivamente, com adição de nitrato de cério na concentração de 0,01 M. A sequência de operações foi realizada como descrito anteriormente para o BTSE, ou seja, o inibidor Ce foi dissolvido na água e, então adicionado à solução silano e álcool. Após 24 horas de hidrólise, a solução resultou no valor de pH final de 4,75. O ajuste do pH para 3,0 foi com ácido acético glacial [104].

4.2.2.4 Preparação do Silano TEOS + TMSM + Ce com PEG

Ao sol preparado como o item anterior, foi adicionado o plastificante PEG nas concentrações de 0, 20, 40, 60 e 80 g/L. O PEG foi solubilizado previamente na água da solução do sol e aquecido a fim de melhorar a solubilidade, sendo então adicionado aos outros componentes. Após 24 horas de hidrólise, não foi

observado variação significativa nos valores de pH, obtendo-se valores entre 4,3 e 4,5 sendo depois ajustado para pH 3,0 utilizando ácido acético glacial.

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 24 h de hidrólise, conforme figura 11 e figura 12. Para o processo de imersão utilizou-se o equipamento Elevador de Discos MA 765 Marconi. O tempo de imersão foi de 5 min. Segundo a literatura, este tempo é suficiente para a formação da camada e não tem influência na espessura [11][17].

Para as soluções com silano BTSE, foram utilizadas duas velocidades de retirada das amostras: 5 cm/min e 42 cm/min. A velocidade 42 cm/min foi a velocidade máxima do equipamento (*dipcoater*). Foram escolhidas uma velocidade de retirada baixa e uma alta para compararmos o efeito da mesma na espessura do filme. Após o processo de imersão, o revestimento foi curado em estufa em duas temperaturas, 60 °C e 130 °C por 1 hora, e, em seguida, as amostras foram armazenadas em um dessecador.

Para as amostras tratadas com silano TEOS e TMSM foi utilizada a velocidade de retirada de 10 cm/min e tempo de imersão de 5min. Após foi curada em estufa a 90 °C durante 20 min. Essas condições foram utilizadas em trabalhos anteriores [27,28,104].

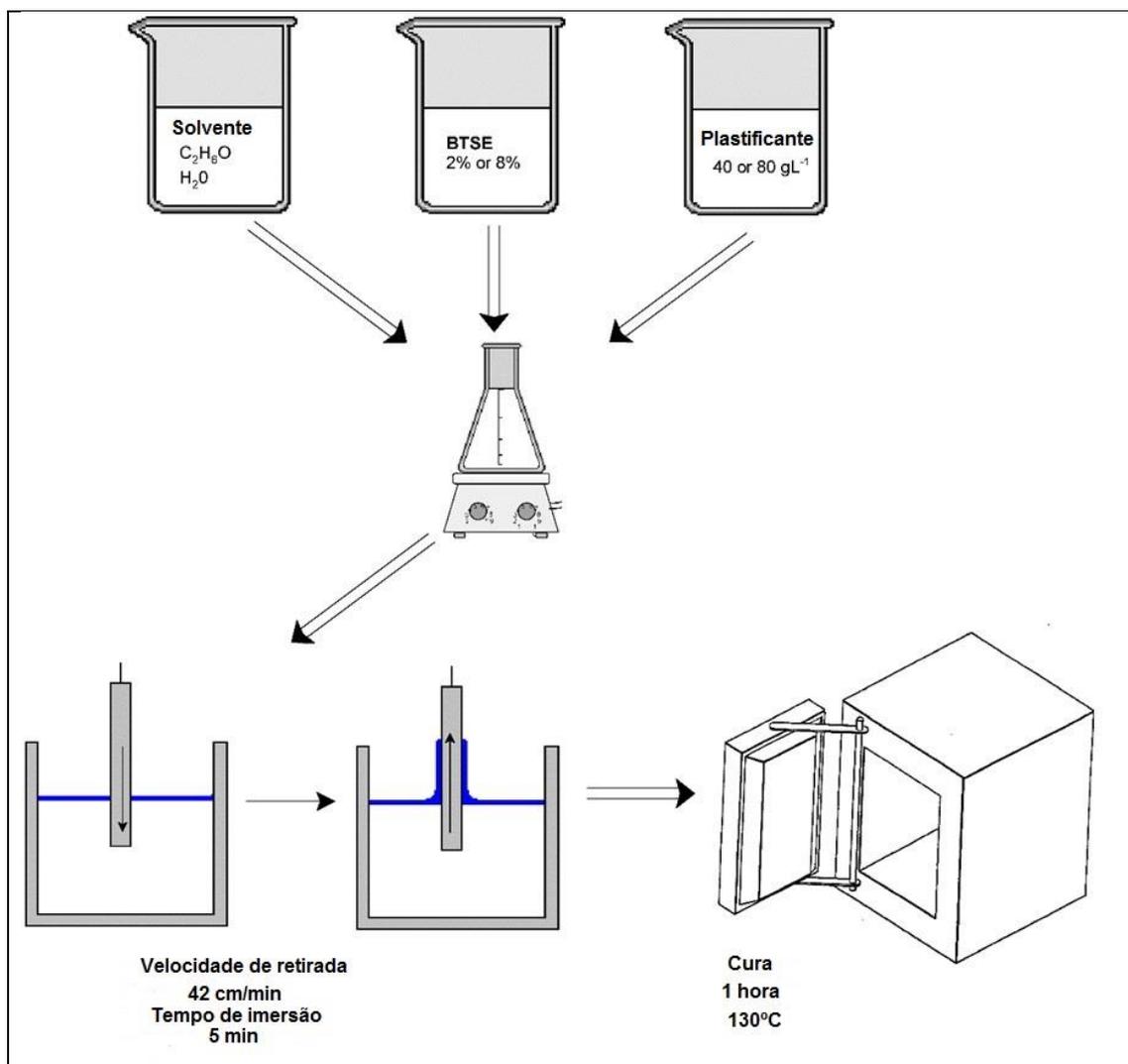


Figura 11: Parâmetros experimentais utilizados na preparação do sol e processo de obtenção das amostras utilizando silano BTSE + PEG.

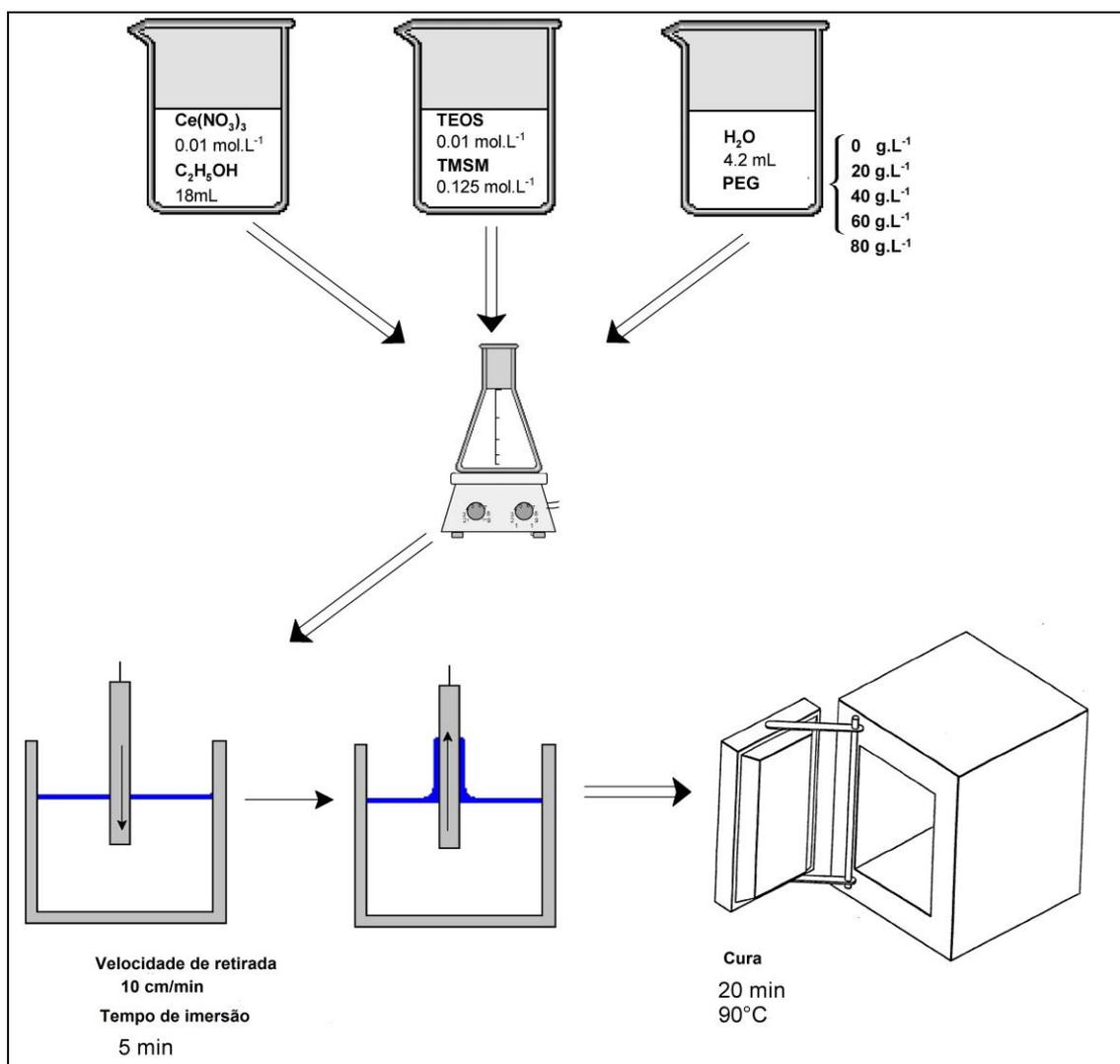


Figura 12: Parâmetros experimentais utilizados na preparação do sol e processo de obtenção para amostras utilizando os silanos TEOS e TMSM.

4.2.4 Cromatização

O revestimento cromatizado foi obtido por imersão dos painéis em solução cromatizante amarela por 40s à temperatura ambiente. A obtenção dessas amostras tratadas com cromatizante tiveram como objetivo a comparação do desempenho das mesmas com os filmes híbridos em relação a resistência à corrosão. A solução cromatizante utilizada foi 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 possuía a seguinte formulação: 3 g/L Na_2SO_4 , 5 g/L CrO_3 e 7 g/L NaCl .

4.2.5 Tipos de amostras

A Tabela 4 resume os tipos de amostras obtidas para o silano BTSE. As variações da concentração de inibidor e da velocidade de retirada da amostra, durante aplicação do revestimento, foram combinadas para análise da influência e efetividade na proteção contra corrosão.

Tabela 4: Nomenclatura das amostras estudadas com o Silano BTSE.

Amostra	Revestimento	Concentração de Inibidor	Tempo de imersão	Velocidade de Retirada
Branco	-	-	-	-
Cromatizada	Cromatizado	-	-	-
2B5	BTSE (2%)	-	5 min	5cm/min
2B42	BTSE (2%)	-	5 min	42cm/min
2B5Ce1	BTSE (2%)	0,01M	5 min	5cm/min
2B42Ce1	BTSE (2%)	0,01M	5 min	42cm/min
2B5Ce3	BTSE (2%)	0,03M	5 min	5cm/min
2B42Ce3	BTSE (2%)	0,03M	5 min	42cm/min
2B40P	BTSE (2%) + PEG (40g/L)		5 min	42 cm/min
2B80P	BTSE (2%) + PEG (80g/L)		5 min	42 cm/min
8B40P	BTSE (8%) + PEG (40g/L)		5 min	42 cm/min
8B80P	BTSE (8%) + PEG (80g/L)		5 min	42 cm/min
2B40PCe	BTSE (2%) + PEG (40g/L)	0,01M	5 min	42 cm/min
2B80PCe	BTSE (2%) + PEG (80g/L)	0,01M	5 min	42 cm/min
8B40PCe	BTSE (8%) + PEG (40g/L)	0,01M	5 min	42 cm/min
8B80PCe	BTSE (8%) + PEG (80g/L)	0,01M	5 min	42 cm/min

A Tabela 5 apresenta um resumo das amostras utilizadas com os precursores silanos TEOS e TMSM com adição de inibidor Ce em função da variação da concentração de plastificante PEG.

Tabela 5: Nomenclatura das amostras utilizadas com os silanos TEOS e TMSM.

Amostra	Revestimento	Concentração de inibidor	Tempo de imersão	Velocidade de Retirada
T20PCe	TEOS + TMSM + PEG 20 g/L	0,01M	5 min	10 cm/min
T40PCe	TEOS + TMSM + PEG 40 g/L	0,01M	5 min	10 cm/min
T60PCe	TEOS + TMSM + PEG 60 g/L	0,01M	5 min	10 cm/min
T80PCe	TEOS + TMSM + PEG 80 g/L	0,01M	5 min	10 cm/min
T0PCe	TEOS + TMSM sem PEG.	0,01M	5 min	10 cm/min
Branco	Aço Galvanizado sem filme híbrido.			

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. Todos 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 0,05 M (pH 6,0), sendo 0,6 cm² de área exposta do eletrodo.

O Potencial de Circuito Aberto (OCP) foi medido durante 1 h de imersão com intervalo de medida de 1s. O ensaio de polarização potencioestática foi realizado após o ensaio de OCP, ou seja, após 1 h 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 $1 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$ e incremento de potencial de 0,3 mV.

As medidas de Espectroscopia de Impedância Eletroquímica (EIE) foram realizadas no potencial de circuito aberto, à temperatura ambiente, na faixa de frequência de 10^5 a 10^{-3} Hz. O sinal senoidal utilizado foi de 10 mV. Os sistemas foram monitorados durante 96 horas de imersão.

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 Perfilometria

A técnica de perfilometria foi utilizada para avaliação da morfologia dos revestimentos obtidos após silanização. Foi utilizado um perfilômetro PRO500 3D *Profilometer* da empresa CETR, *Center of Tribology*, USA.

4.3.4 Ensaio de Molhabilidade

A molhabilidade dos filmes híbridos foi determinada pela medida do ângulo de contato a partir do método da gota séssil, em um equipamento desenvolvido pelo Laboratório de Pesquisa em Corrosão (LAPEC) da UFRGS. O ângulo de contato foi determinado através de um software de análise de imagem. O valor do ângulo de contato pelo método da gota séssil de uma gota de líquido depende da energia de superfície da amostra e a tensão superficial do líquido. Se a gota se esparramar por toda superfície do material, seu ângulo de contato será de aproximadamente zero, mas se o espalhamento for parcial, o ângulo de contato variará de 0 a 180°. O líquido selecionado determina o grau de molhabilidade e de interação com a superfície do substrato. Este líquido deve reunir as seguintes propriedades: baixa volatilidade, baixa viscosidade, ser estável e não atacar ou reagir com a superfície do substrato. Esse ângulo de contato (θ) forma-se entre as duas interfaces da linha trifásica de contato (Figura 13). O ângulo de contato é específico para qualquer sistema dado e é determinado pela interação entre as três tensões. Uma superfície molhável pode ser denominada hidrofílica e uma superfície não-molhável pode ser denominada hidrofóbica [93]. Em superfícies extremamente hidrofílicas, uma gota de água se espalhará completamente (com um ângulo de contato efetivo de 0°). Isto ocorre para superfícies que têm uma grande afinidade com a água (materiais que absorvem água) [94]. Superfícies hidrofílicas apresentam em geral ângulo de contato até 30°. Para superfícies hidrofóbicas os ângulos de contato são maiores que 60° [93,95].

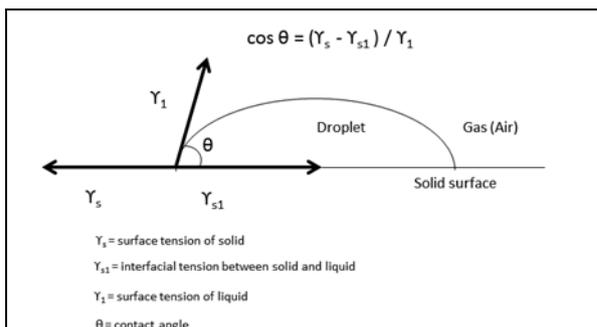


Figura 13: Representação esquemática para determinar o ângulo de contato.

4.3.5 Ensaio de Desgaste

Os ensaios de desgaste foram realizados com um CETR UMT (Universal Micro tribômetro), um tribômetro computacionalmente controlado com a configuração do tipo “ball on the plate” (Figura 14). O teste de desgaste foi conduzido com movimento linear recíproco por uma esfera de alumina com um diâmetro de 7,75 mm. Foi utilizada uma força constante de 1,5 N com uma frequência de 2 Hz e uma trilha de comprimento de 2 mm.

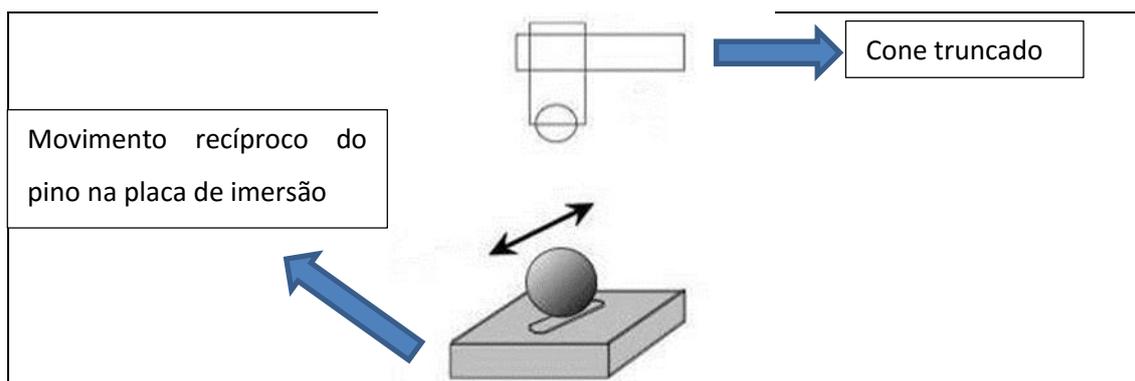


Figura 14: Representação esquemática do sistema de ensaio tribológico.

4.3.6 Ensaio de corrosão acelerada –Câmara Úmida (NBR 8095:1983)

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 alta umidade e temperatura mais elevada. O ensaio de câmara úmida foi realizado no Laboratório de Corrosão, Proteção e Reciclagem de Materiais (LACOR) da UFRGS, que possui reconhecimento junto a Rede Metrológica do Rio Grande do Sul. As amostras foram acompanhadas durante 7 dias (168 h). O ensaio de câmara úmida foi realizado de acordo com a norma ABNT NBR 8095:1983.

5. RESULTADOS E DISCUSSÃO

Avaliou-se inicialmente os parâmetros de obtenção do filme com solução de silano BTSE 2% como: temperatura de cura e velocidade de retirada da amostra. Após a obtenção dos melhores parâmetros, avaliou-se o efeito da concentração do inibidor de corrosão. Por último, avaliou-se o efeito da concentração de silano e da adição de PEG nas características do filme obtido.

Além disso, avaliou-se a influência da concentração de PEG, adicionada ao silano TEOS/MTSM com adição de inibidor, nas características do filme obtido sobre aço galvanizado. Cabe salientar que todas as amostras foram elaboradas em triplicata para cada ensaio.

5.1 Revestimentos à base de Silano BTSE

5.1.1 Avaliação da temperatura de cura e da velocidade de retirada das amostras.

Nesta etapa do presente trabalho, foi estudada a influência da variação da temperatura de cura e da velocidade de retirada nas propriedades eletroquímicas do filme de BTSE obtido. As temperaturas de cura estudadas foram de 60 °C e 130 °C durante 1 hora em estufa e as velocidades de retirada foram de 5 cm/min e 42 cm/min.

A partir dos ensaios de Potencial de Circuito Aberto (OCP), Figura 15, é possível observar que as amostras revestidas com silanos, em todas as condições, apresentaram valores de potenciais deslocados no sentido de potenciais menos ativos em relação ao aço galvanizado sem tratamento. Entretanto, o efeito da

temperatura de cura e da velocidade de retirada do revestimento não parecem ser conclusivos para o BTSE, podendo-se apenas constatar que 42 cm/min e 60 °C é a condição menos favorável na proteção do substrato. Esse resultado é encontrado na literatura, especialmente para temperatura de 60 °C [17] [96].

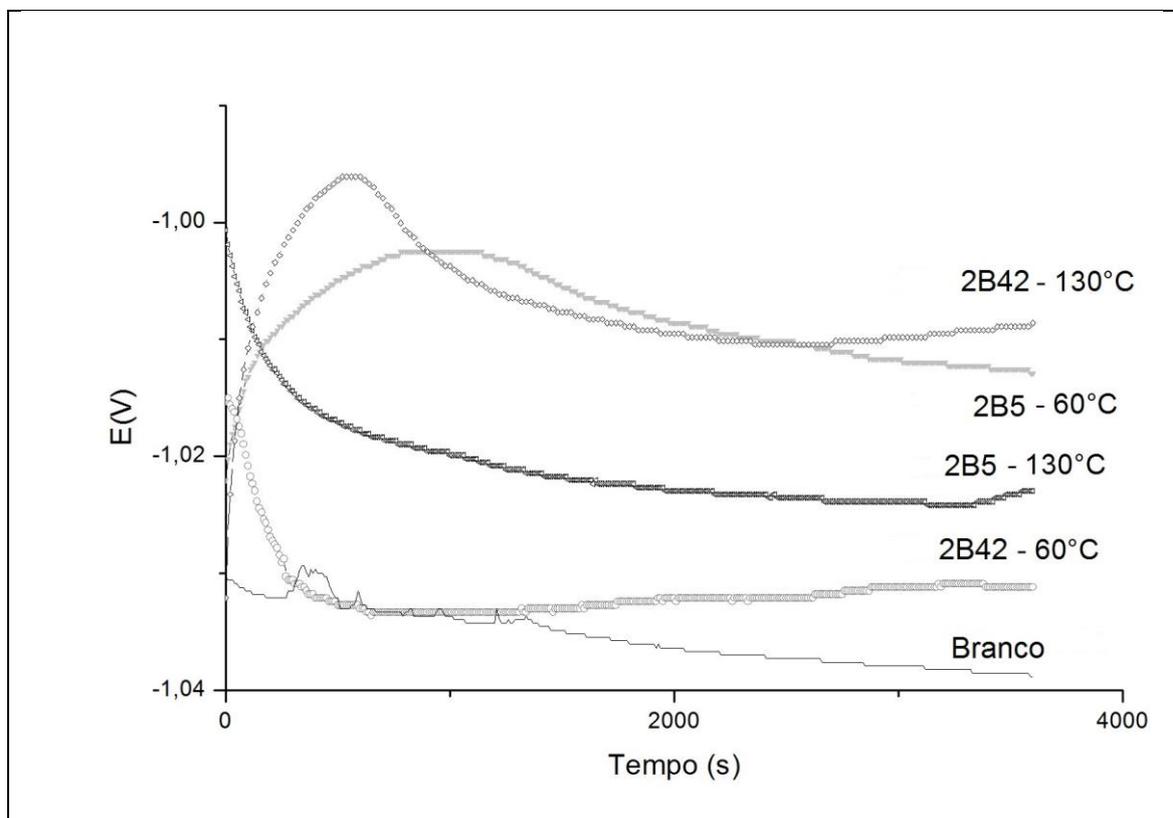


Figura 15: Potencial de circuito aberto (OCP) para amostras tratadas com silano BTSE 2% imersas em NaCl 0,05 M.

Nos ensaios de polarização potenciodinâmica, os resultados se reproduzem parcialmente. Pode-se observar, a partir da Figura 16, que o potencial de corrosão das amostras tratadas com silano BTSE curadas a 130 °C, independente da velocidade de retirada, ficaram deslocadas para potenciais mais nobres em relação ao aço galvanizado não tratado. Entretanto, para as amostras curadas a 60 °C observa-se um potencial próximo entre elas e abaixo do potencial de corrosão do aço galvanizado. Isto pode indicar que o filme de BTSE curado a 60 °C pode apresentar fissuras, ou mesmo descontinuidades. Já

a corrente de corrosão, determinada através do software GPES, indica que todos os sistemas tratados ficaram na mesma ordem de grandeza e apresentaram uma densidade de corrente de corrosão com duas ordens de grandeza menor do que o aço galvanizado (**Erro! Fonte de referência não encontrada.6**). Além disso, observa-se também que a resistência de polarização das amostras tratadas com BTSE é maior do que a do aço galvanizado.

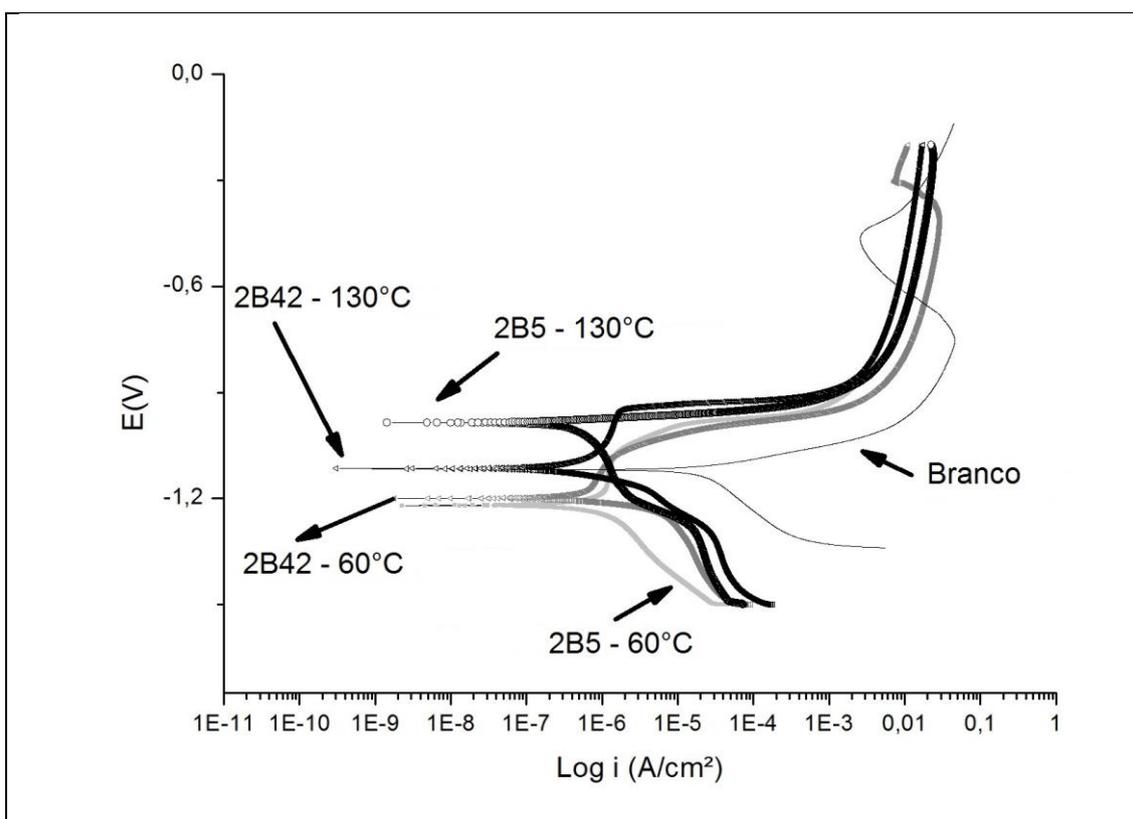


Figura 16: Curvas de polarização potencioestática realizadas em solução de NaCl 0,05 M (velocidade de varredura 1 mV/s) das amostras tratadas com BTSE.

Tabela 6: Dados obtidos a partir da simulação das retas de Tafel para as curvas mostradas na Figura 16.

Amostras	i_{corr} (A/cm ²)	R_p (Ohm.cm ²)	E_{corr} (V)
2B5 60°C	3,9E ⁻⁶	5,2E ³	-1,2
2B42 60°C	3,5E ⁻⁶	3,19E ³	-1,2
2B5 130°C	2,3E ⁻⁶	1,9E ³	-0,9
2B42 130°C	1,8E ⁻⁶	4,6E ³	-1,1
Branco	1.0E ⁻⁴	8.0E ²	-1.1

A partir dos resultados de OCP e polarização observa-se que as amostras tratadas com silano BTSE apresentam melhora na resistência à corrosão, comparativamente ao aço galvanizado sem tratamento. Entre as amostras tratadas, observa-se que, no OPC, as amostras curadas a 130 °C deslocaram o potencial de corrosão para valores de densidade de corrente mais nobres em relação ao aço galvanizado. Nos resultados obtidos por polarização potencioestática, ambos os sistemas com BTSE apresentaram valores de resistência de polarização e densidade de corrente próximos da mesma ordem de magnitude.

5.1.2 – Influência da adição do inibidor Cério no filme de BTSE

Os resultados anteriores comprovaram que 130 °C como temperatura de cura é mais indicada para que o filme de BTSE seja mais protetor. Entretanto, a influência da velocidade de retirada não foi conclusiva. Portanto, para avaliar a influência do inibidor de corrosão inserido no filme de silano, foi mantida a temperatura de 130°C e foram estudadas as duas velocidades de retirada. Na sequência serão descritos, para cada técnica empregada, os resultados para as amostras obtidas com velocidade de retirada 42 cm.min⁻¹ para as diferentes concentrações de inibidor. Em seguida, serão apresentados os resultados da velocidade de 5 cm.min⁻¹.

5.1.2.2 Ensaio de Polarização

A Figura 17 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 (ver Tabela 7) e formatos de curva semelhantes. Segundo estudos de Van Ooij *et al* [13], isto indica que o silano sem inibidor atua basicamente como barreira física contra corrosão. Além disso, a densidade de corrente anódica assim como a densidade de corrente catódica da amostra BTSE não apresentaram praticamente diminuição em relação à amostra sem silano. 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 $0,025 \text{ A}/\text{cm}^2$. Segundo a literatura [7], o Zn do revestimento galvanizado experimenta alta taxa de dissolução, que diminui devido ao efeito da acumulação dos produtos de corrosão.

A curva da amostra 2B42Ce3, além de apresentar significativa diminuição da densidade de corrente, tanto anódica como catódica, apresenta o potencial de corrosão deslocado no sentido catódico, confirmando o caráter catódico de inibição do Ce. A amostra 2B42Ce1, apesar de apresentar uma densidade de corrente de corrosão semelhante à amostra 2B42Ce3 apresentou significativa diminuição da densidade de corrente anódica. Esta diminuição está relacionada tanto ao efeito catalítico dos íons Ce na reticulação da camada de silano, que na

concentração de 0,01M leva à redução da porosidade do revestimento, quanto à precipitação de hidróxidos/óxidos de Ce nas camadas inferiores do revestimento e ao efeito self-healing, como discutido anteriormente. Além disso, quanto maior concentração de íons de Ce maior a porosidade e trincas do revestimento devido as tensões na rede causadas pelo aumento da concentração do Ce.

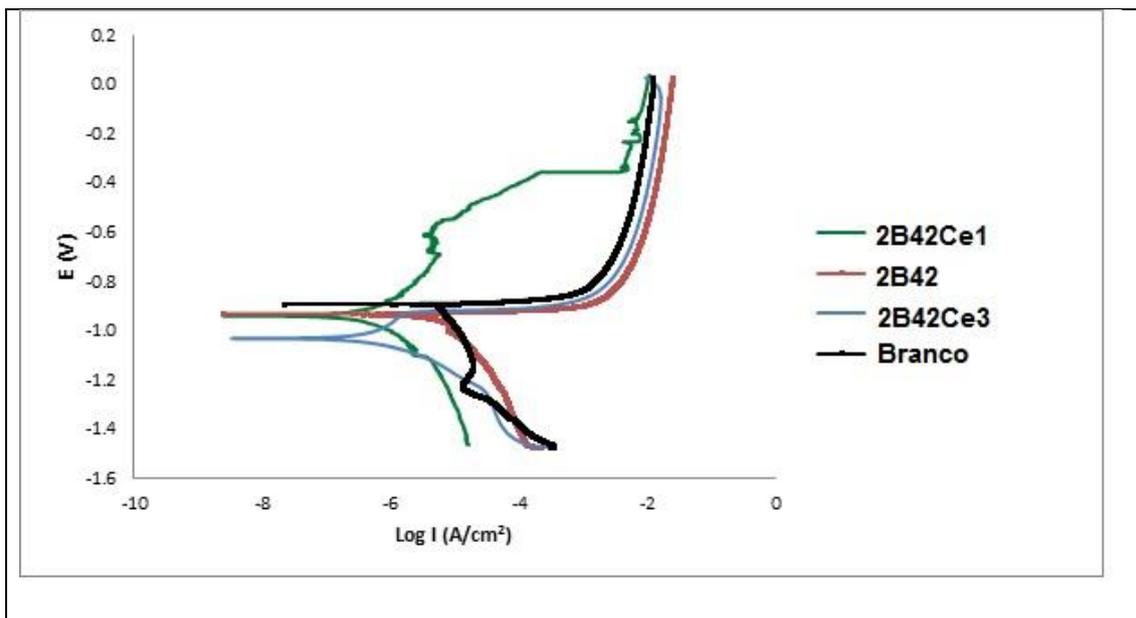


Figura 17 - Curvas de polarização potenciostática para as amostras revestidas com BTSE dopado com diferentes concentrações de Ce para velocidade de retirada de 42 cm.min⁻¹ após 1h de imersão em NaCl 0,1 M.

Tabela 7: Resultados obtidos por extrapolação de Tafel para as amostras com velocidade de retirada de 42 cm/min.

Amostra	i_{corr} (A/cm ²)	E_{corr} (mV)	R_p (Ω.cm ²)
2B42	5.05×10^{-5}	-929	1.68×10^{-2}
2B42Ce1	5.27×10^{-7}	-938	2.30×10^4
2B42Ce3	6.06×10^{-7}	-1030	$1,24 \times 10^4$
Branco	4.07×10^{-4}	-992	6.41×10^2

A Figura 18 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 (ver Tabela 8) e formatos de curva semelhantes, confirmando a discussão anterior. As amostras 2B42Ce1 e 2B42Ce3 apresentaram diminuição da densidade de corrente anódica e catódica. Complementando a discussão anterior para a amostra 2B42Ce1, fica evidente que o inibidor confere melhores propriedades para o revestimento silano.

Neste caso, como a espessura do silano deve ser mais fina, o efeito do inibidor é mais visível. Observa-se uma polarização catódica bem mais acentuada, independente da concentração do inibidor, evidenciando a inibição de caráter catódico do inibidor.

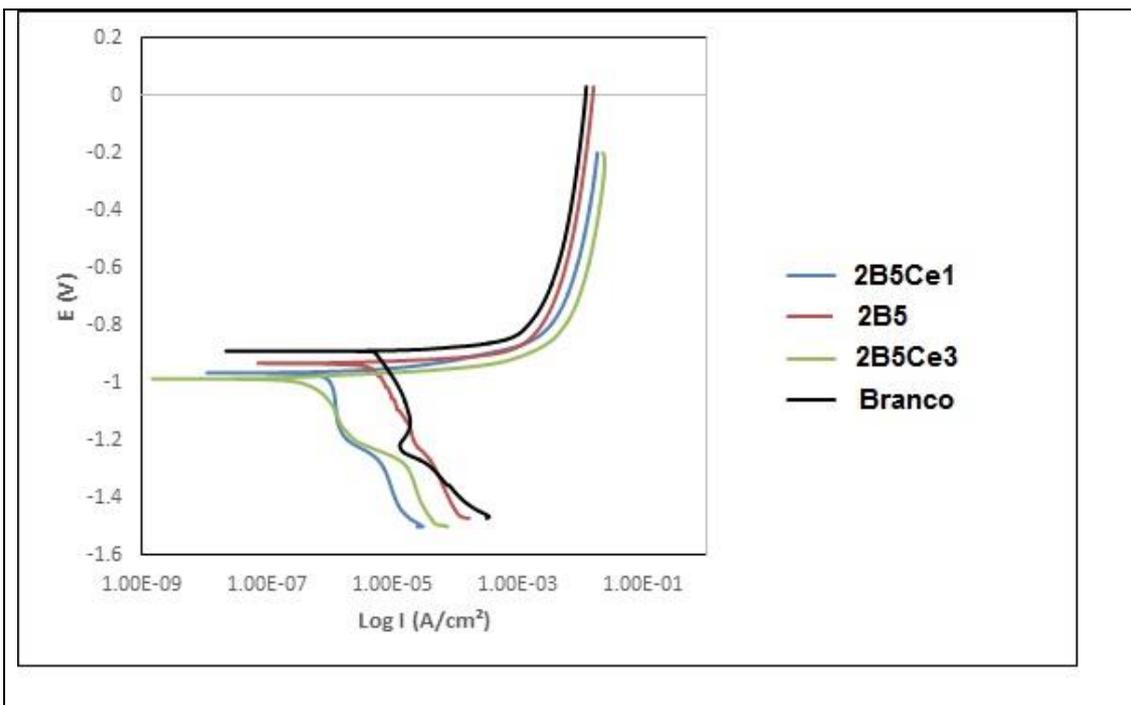


Figura 18 - Curvas de polarização potenciostática para as amostras revestidas com BTSE dopado com diferentes concentrações de Ce, para velocidade de retirada de 5 $\text{cm}\cdot\text{min}^{-1}$, após 1h de imersão em NaCl 0,1M.

Tabela 8: Resultados obtidos por extrapolação de Tafel para as amostras com velocidade de retirada de 5 cm/min .

Amostra	i_{corr} (A/cm^2)	E_{corr} (mV)	R_p ($\Omega\cdot\text{cm}^2$)
2B5	$1,10 \times 10^{-5}$	-932	$1,23 \times 10^3$
2B5Ce1	$1,48 \times 10^{-6}$	-965	$6,49 \times 10^3$
2B5Ce3	$2,34 \times 10^{-6}$	-963	$2,95 \times 10^3$
Branco	$4,07 \times 10^{-4}$	-992	$6,41 \times 10^2$

5.1.2.1 Ensaios de Espectroscopia de Impedância Eletroquímica - EIE

A Figura 19 apresenta os diagramas de Nyquist obtidos para as amostras revestidas com BTSE dopado com inibidor cério, nas concentrações 0,01 M e 0,03 M para a velocidade de retirada 42 cm.min⁻¹. Pode-se afirmar que a amostra com 0,01 M de Ce obteve resistência expressivamente maior que as amostras sem inibidor e com maior concentração de Ce.

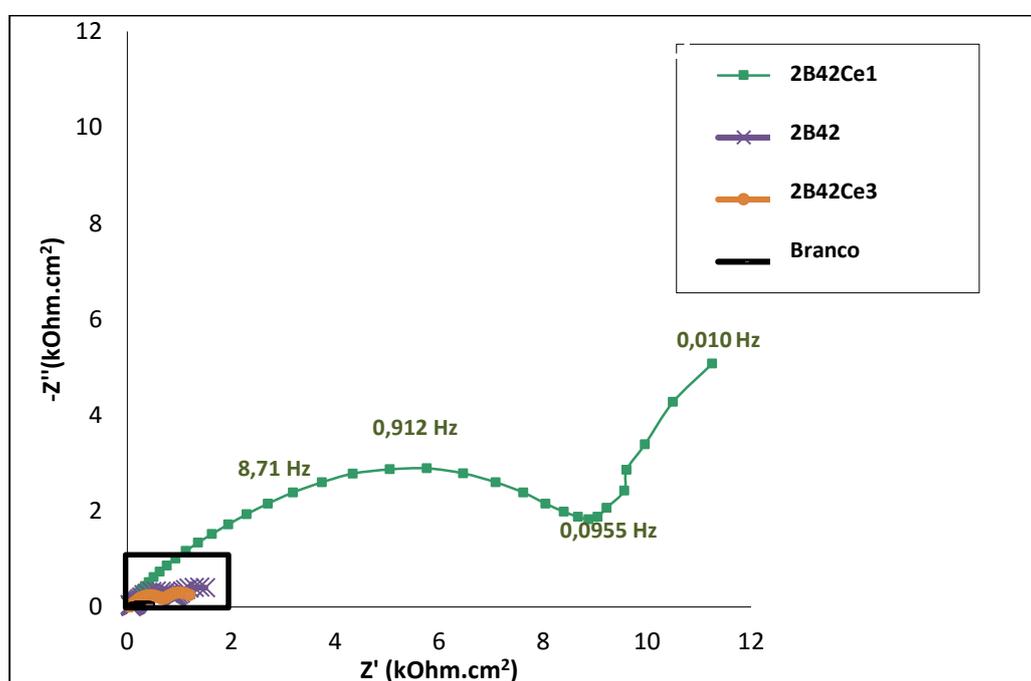


Figura 19 - Curvas de Nyquist para as amostras revestidas com BTSE 2% dopado com diferentes concentrações de Ce, para velocidade de retirada de 42 cm.min⁻¹ após 24 h de imersão em solução NaCl (0,05M).

A Figura 20 mostra uma ampliação do detalhe em destaque na Figura 19. Pode-se observar com maior clareza as curvas das amostras BTSE, BTSE com 0,03 M de Ce e Branco. A partir da extrapolação do arco formado em altas frequências, é possível estimar que as amostras BTSE (sem e com 0,03 M de Ce) obtiveram resultados muito próximos de resistência, com uma pequena

vantagem para a amostra sem inibidor. Todas as 3 amostras tiveram um desempenho melhor que a amostra Branco (sem revestimento).

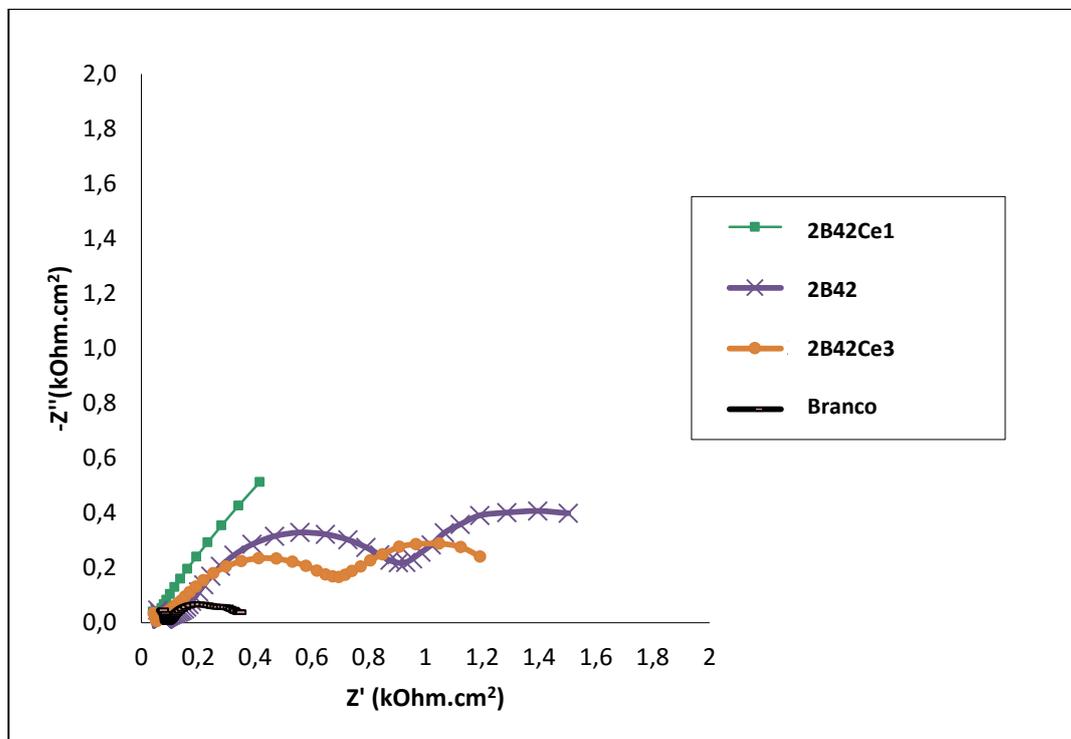


Figura 20 – (Zoom da região em destaque na figura anterior). Curvas de Nyquist para as amostras revestidas com BTSE dopado com diferentes concentrações de Ce para velocidade de retirada de $42\text{cm}\cdot\text{min}^{-1}$ após 24h de imersão em solução NaCl (0,05M).

Na Figura 21, estão os diagramas de Bode para as amostras mostradas anteriormente na Figura 19. Para todas as amostras, observa-se a presença de duas constantes de tempo bem definidas. A constante de tempo em baixas frequências está associada ao óxido nativo da superfície metálica (aparece também no Branco) e a constante em altas frequências está relacionada ao revestimento silano. Pelo gráfico de $\log |Z|$ é possível confirmar que o revestimento 0,01M de 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.

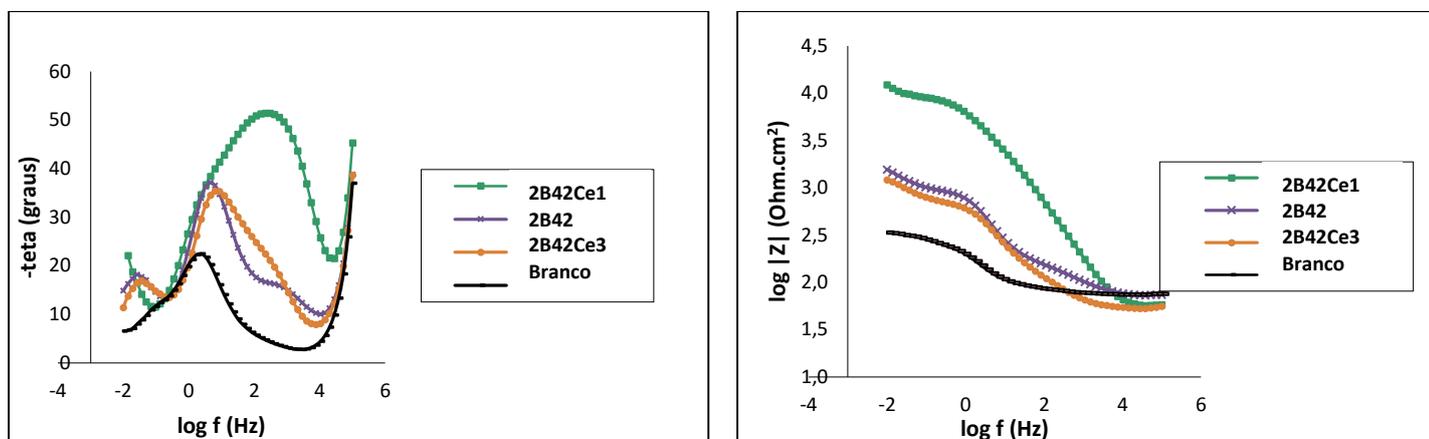


Figura 21 - Curvas de Bode para as amostras revestidas com BTSE dopado com diferentes concentrações de Ce para velocidade de retirada de $42 \text{ cm}\cdot\text{min}^{-1}$ após 24 h de imersão em solução NaCl (0,05 M).

A Figura 22 apresenta os diagramas de Nyquist obtidos para as amostras revestidas com BTSE dopado com inibidor Ce para a velocidade de retirada $5 \text{ cm}\cdot\text{min}^{-1}$. Pode-se perceber que a amostra com 0,01M de Ce apresentou resistências um pouco maiores que as amostras sem inibidor e com 0,03 M de Ce, ficando as duas últimas com resultados muito próximos. Assim como para a velocidade de $42 \text{ cm}\cdot\text{min}^{-1}$, neste caso também todas as amostras apresentaram melhores resultados que a amostra Branco.

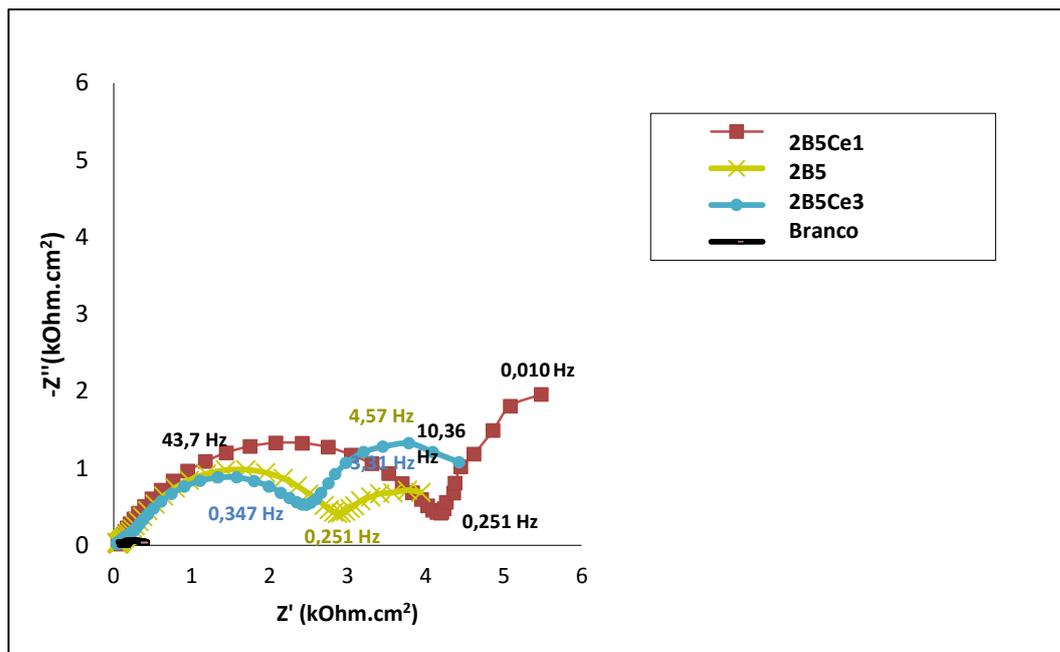


Figura 22 - Curvas de Nyquist para as amostras revestidas com BTSE dopado com diferentes concentrações de Ce para velocidade de retirada de $5\text{cm}\cdot\text{min}^{-1}$ após 24h de imersão em solução NaCl (0,05M).

Na Figura 23, 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 0,03M de 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 0,01 M de Ce, diferentemente do caso anterior, é levemente maior que a impedância das amostras 0,03 M de Ce e BTSE.

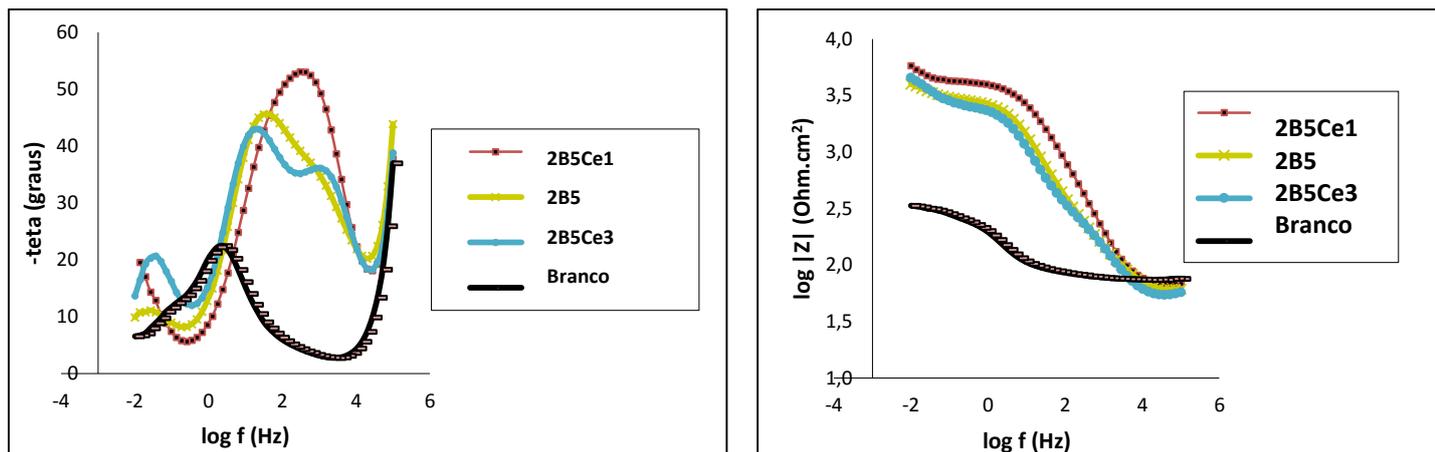


Figura 23 - Curvas de Bode para as amostras revestidas com BTSE dopado com diferentes concentrações de Ce para velocidade de retirada de $5 \text{ cm}\cdot\text{min}^{-1}$ após 24 h de imersão em solução NaCl (0,05 M).

Na análise de EIE para as duas velocidades pode-se constatar que as amostras com 0,01 M de Ce apresentaram os melhores resultados. Isto indica que a presença do inibidor no revestimento silano é positiva e melhora a ação protetora. Alguns autores [20] [97], baseados em análises por espectroscopia fotoeletrônica de raios X (XPS) de amostras de alumínio revestidas com BTSE dopado com Ce, também sugerem que os íons de Ce auxiliam 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 anteriormente, os resultados para 0,01 M de Ce mostraram-se positivos em relação ao silano sem inibidor, no entanto, as amostras com 0,03 M de 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 e colaboradores [22] demonstraram que os íons de Ce estão localizados nas camadas inferiores do revestimento 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 [24].

No diagrama de Nyquist da Figura 24, 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 0,01 M de Ce 42 cm.min⁻¹. Pode-se concluir então, que a velocidade de retirada também tem influência nas propriedades do revestimento. Embora a amostra 0,01 M de Ce 42 cm.min⁻¹ tenha apresentado os melhores resultados, percebe-se que as outras concentrações de inibidor (0,01 M e 0,03 M) nesta velocidade apresentaram resultados inferiores às amostras correspondentes na velocidade de 5 cm.min⁻¹. Tudo indica que existe uma combinação ótima de concentração de inibidor/velocidade de retirada para maximização das propriedades [98].

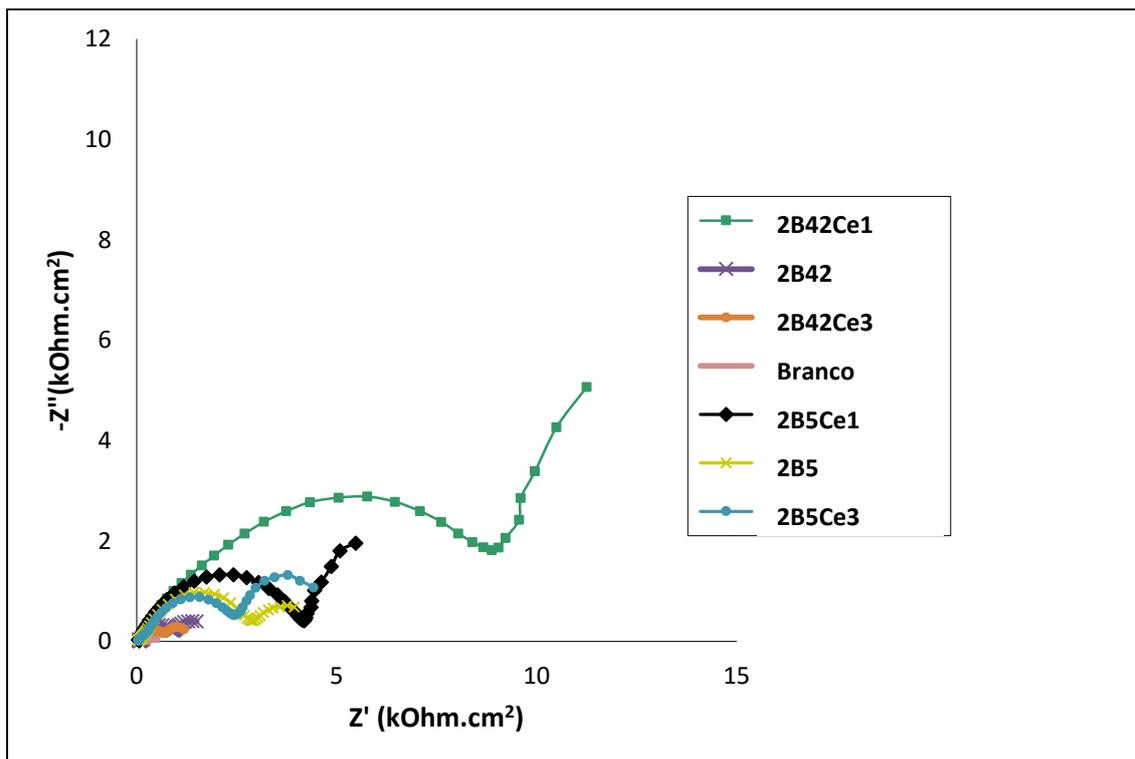


Figura 24 - Curvas de Nyquist para as amostras revestidas com BTSE dopado com diferentes concentrações de Ce para velocidade de retirada de $5 \text{ cm}\cdot\text{min}^{-1}$ e $42 \text{ cm}\cdot\text{min}^{-1}$ após 24 h de imersão em solução NaCl (0,05 M).

Na Figura 25 estão apresentadas as curvas de Nyquist para as amostras com 0,01 M de Ce nas duas velocidades e para a amostra cromatizada. Comparando os resultados das amostras 0,01 M de 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 menor que o cromatizado hexavalente. A curva da amostra cromatizada apresenta um arco capacitivo que tende a fechar em frequências muito baixas e que pode estar relacionado com a camada de óxido/hidróxido de cromo e também com a deposição de íons cromato. Isto evidencia que o revestimento

cromatizado não apresentou perda de suas propriedades protetivas com penetração de eletrólito. Fato confirmado pelo não aparecimento de produtos de corrosão após as 72 h de ensaio de EIE.

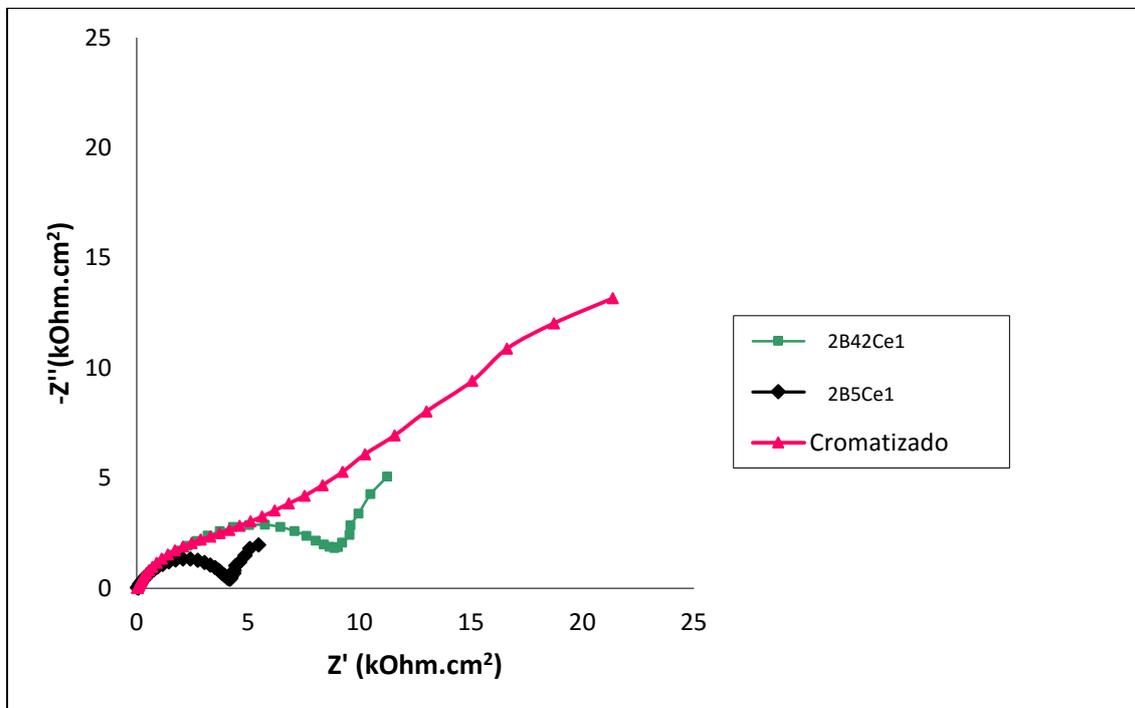


Figura 25 - Curvas de Nyquist para as amostras revestidas com BTSE dopado com 0,01 M de Ce para velocidade de retirada de 5 cm.min⁻¹ e 42 cm.min⁻¹ em comparação com a amostra cromatizada após 24 h de imersão em solução NaCl (0,05 M).

A Figura 26 apresenta os diagramas de Bode para as mesmas amostras. Para o tempo de 24 horas de imersão, todos os sistemas estudados apresentam duas constantes de tempo, sendo uma a alta frequência atribuída ao revestimento de silano e a baixa frequência atribuída à camada de oxido entre o substrato e o revestimento. A amostra cromatizada apresenta maior ângulo de fase e impedância total.

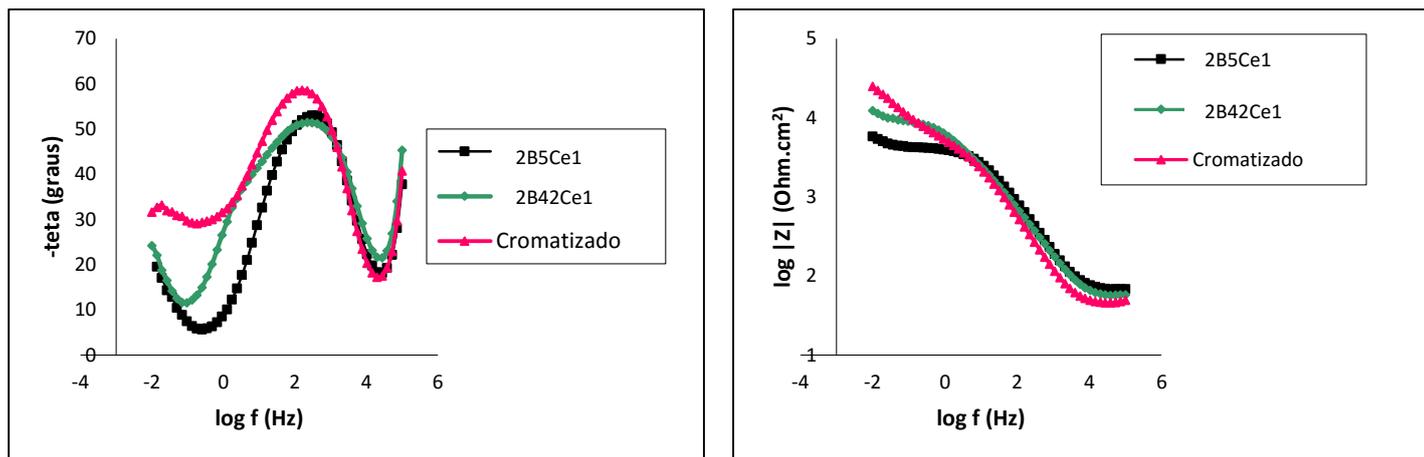


Figura 26 - Curvas de Bode para as amostras revestidas com BTSE dopado com 0,01 M de Ce para velocidade de retirada de $5 \text{ cm}\cdot\text{min}^{-1}$ e $42 \text{ cm}\cdot\text{min}^{-1}$ em comparação com a amostra cromatizada após 24 h de imersão em solução NaCl (0,05 M).

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 [13][22]. Neste trabalho, a concentração utilizada foi de 2%, que é indicada para utilização quando as amostras receberão posterior revestimento orgânico. Para evidenciar as diferenças em função das variáveis estudadas, uma espessura menor é mais efetiva.

Nos diagramas de Nyquist e Bode apresentados na sequência foram avaliadas as variações de impedância em função do tempo de imersão em solução NaCl 0,05 M. Pretendeu-se, com isso, verificar a tendência de perda de propriedades dos revestimentos. A análise será apresentada para as amostras com melhores resultados: Cromatizada, 0,01 M de Ce $42 \text{ cm}\cdot\text{min}^{-1}$ e 0,01 M de Ce $5 \text{ cm}\cdot\text{min}^{-1}$. A Figura 27 e a Figura 28 apresentam a evolução dos diagramas de Nyquist e Bode para a amostra 2B42Ce1 para os diferentes tempos de imersão em solução

de NaCl. Durante as 72 h de ensaio, o revestimento não apresentou intensa perda de propriedades, o que evidencia uma boa resistência ao meio corrosivo.

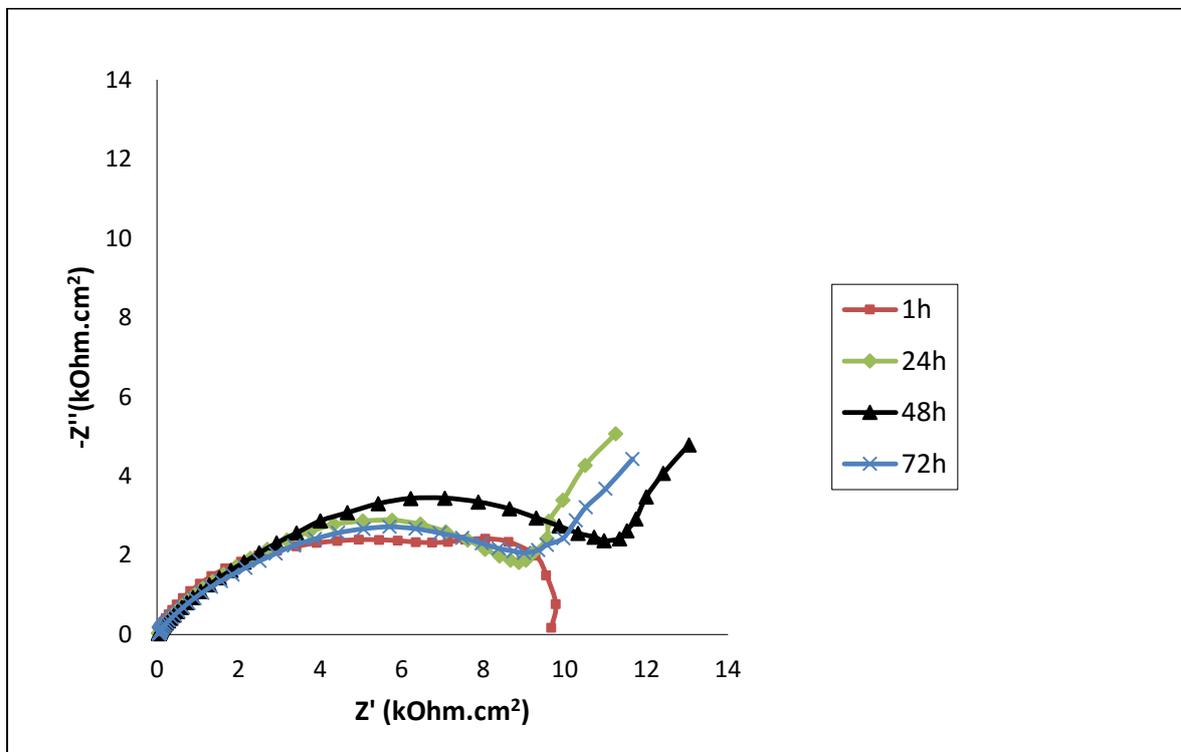


Figura 27 - Curvas de Nyquist para a amostra revestida com BTSE dopado com 0,01 M de Ce para velocidade de retirada de $42 \text{ cm}\cdot\text{min}^{-1}$ para os diferentes tempos de imersão em solução NaCl (0,05 M).

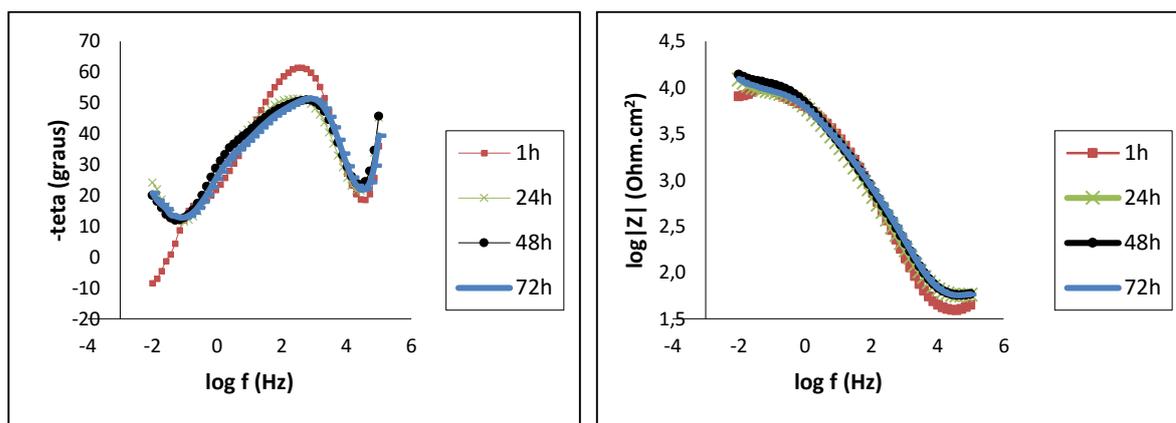


Figura 28 - Curvas de Bode para a amostra revestida com BTSE dopado com 0,01 M de Ce para velocidade de retirada de $42 \text{ cm}\cdot\text{min}^{-1}$ para os diferentes tempos de imersão em solução NaCl (0,05 M).

Já o revestimento com 0,01 M de Ce para a velocidade de 5 cm.min⁻¹, apresentou uma significativa perda de propriedades com a evolução do tempo de imersão em NaCl, como mostram as Figura 29 e a Figura 30. Entre 1 h e 72 h 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.

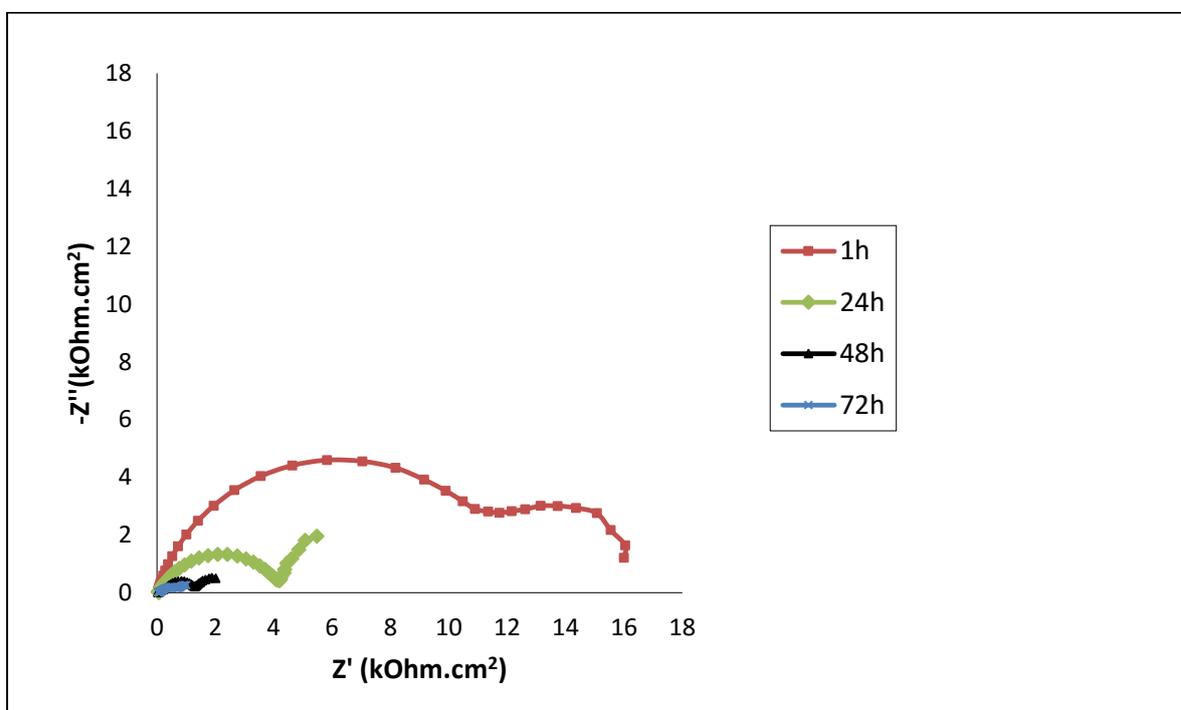


Figura 29 - Curvas de Nyquist para a amostra revestida com BTSE dopado com 0,01 M de Ce para velocidade de retirada de 5 cm.min⁻¹ para os diferentes tempos de imersão em solução NaCl (0,05 M).

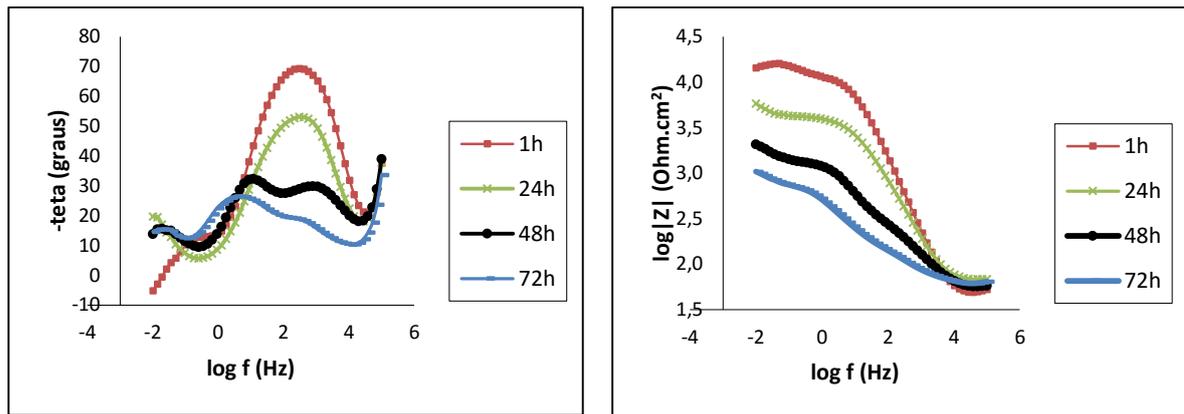


Figura 30 - Curvas de Bode para a amostra revestida com BTSE dopado com 0,01 M de Ce para velocidade de retirada de $5 \text{ cm}\cdot\text{min}^{-1}$ para os diferentes tempos de imersão em solução NaCl (0,05 M).

A maior resistência do revestimento com 0,01 M de 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 [29]. Como mencionado anteriormente, quanto mais lenta a velocidade de retirada menor a espessura do revestimento, ou seja, mais fina será a camada de silano. Da mesma, forma quanto maior a velocidade mais espessa será a camada de silano, indicando assim o efeito 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 72 h de ensaio. 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, aumentando a proteção do revestimento.

A Figura 31 e a Figura 32 apresentam os diagramas de Nyquist e Bode para a amostra cromatizada durante as 72 h de ensaio. A perda de propriedades do revestimento cromatizado com o tempo de imersão em NaCl é mínima, apresentando uma pequena diminuição entre 1 h e 24 h, 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.

Além disso, o mecanismo de proteção do cromato não parece ser o mesmo do silano, mesmo com inibidor, pois os diagramas de EIS são diferentes.

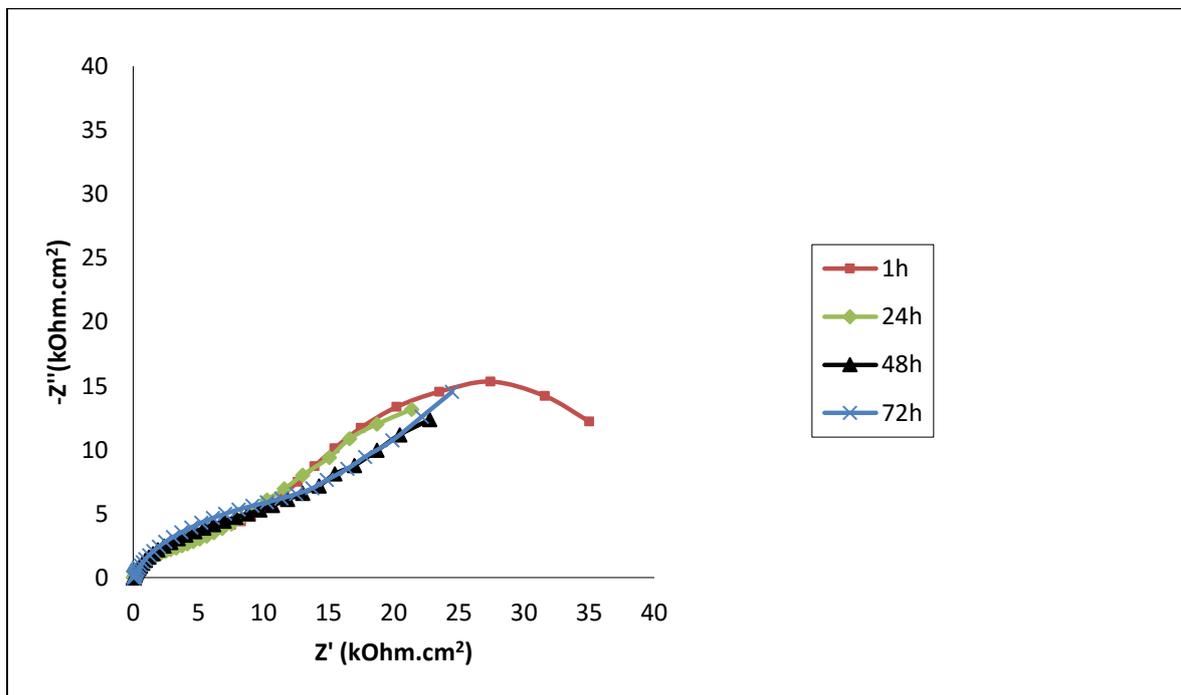


Figura 31 - Curvas de Nyquist para a amostra cromatizada para os diferentes tempos de imersão em solução NaCl (0,05 M).

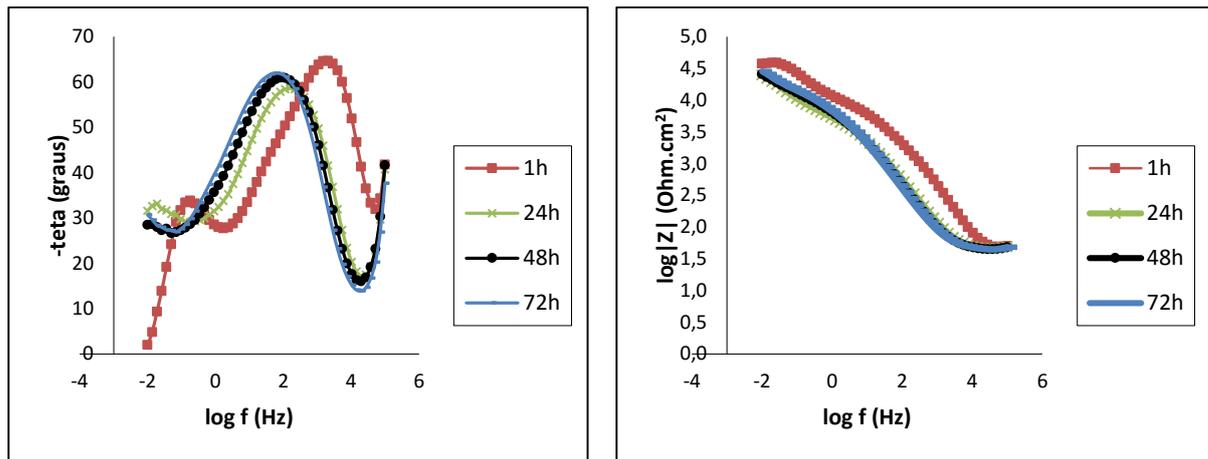


Figura 32 - Curvas de Bode para a amostra cromatizada para os diferentes tempos de imersão em solução NaCl (0,05 M).

Um estudo realizado por Gabbardo e colaboradores [70] indica que, se estocado em ambientes de baixa umidade, o revestimento de silano dopado com Ce apresenta menor degradação que o revestimento cromatizado. Entretanto, com o tempo de contato com ambiente aquoso o revestimento silano perde suas propriedades, provavelmente devido a reversibilidade das ligações siloxano.

A Figura 33 apresenta o circuito elétrico equivalente proposto para simular o comportamento eletroquímico dos revestimentos estudados até agora. Estes modelos se baseiam na combinação de resistências e capacitâncias, na qual busca-se um significado físico relacionado à resposta eletroquímica do sistema estudado. Nas Tabela 9 a 16 são apresentados os valores dos parâmetros elétricos obtidos pelo ajuste do circuito elétrico equivalente, a partir dos dados experimentais do ensaio de impedância eletroquímica, para as amostras 2B5, 2B42, 2B5Ce1, 2B42Ce1, 2B5Ce3, 2B42Ce3, aço galvanizado cromatizado e aço galvanizado sem tratamento, para 72 horas de imersão em solução 0.05 M de NaCl. No circuito estudado, a capacitância foi substituída por um CPE, a fim de levar em conta que os sistemas não são ideais. Neste circuito equivalente (Figura 33), R_{ele} representa a resistência do eletrólito, R_{sil} e CPE_{sil} representam,

respectivamente, a resistência e um elemento de fase constante, associado à resistência da barreira filme híbrido. No mesmo circuito, R_{ct} e CPE_{ct} representam a resistência de um elemento de fase constante indicando uma aceleração do processo interfacial associada com o óxido de zinco sobre a superfície do substrato. O mesmo modelo de circuito equivalente (Figura 33) foi proposto para a simulação do comportamento eletroquímico em todos os momentos de imersão estudados (1 h, 24, 48 e 72 horas. Estas amostras apresentaram duas constantes de tempo, uma em alta frequência, associado resistência da barreira do filme híbrido, e o outro representa um elemento em baixa frequências que foram atribuídos ao óxido presente na interface metal / revestimento.

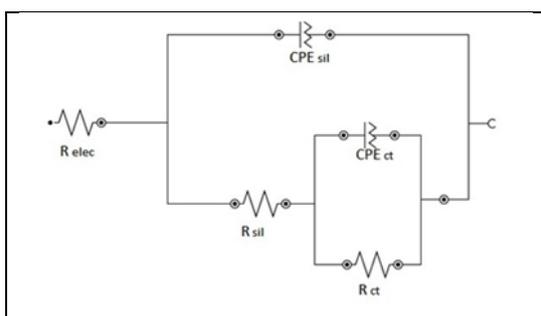


Figura 33: Circuito Equivalente para as amostras de aço galvanizado, cromatizado e aço galvanizado tratado com silano BTSE e suas variações de concentração e velocidade de retirada.

Tabela 9: Valores obtidos pela simulação dos dados de impedância através do circuito elétrico equivalente para a amostra BTSE sem inibidor velocidade de retirada de 42 cm/min.

Tempo	R _{elec} (Ohm)	R _{sil} (kOhm)	CPE _{sil} (mF.cm ²)	nsil	R _{ox} (kOhm)	CPE _{ox} (μF.cm ²)	n _{ox}
1h	72,7	8,86	14,8 . 10 ⁻²	0,90	16	0,09	0,64
24h	77,1	5,81	0,892	0,30	6,37	0,13	0,68
48h	71,6	1,75	15,69	0,21	2,23	0,38	0,85
72h	64	1,25	19,78	0,22	1,76	0,72	0,78

Tabela 10: Valores obtidos pela simulação dos dados de impedância através do circuito elétrico equivalente para a amostra BTSE com 3% de C_e velocidade de retirada de 42 cm/min.

Tempo	R _{ele} (Ohm)	R _{sil} (kOhm)	CPE _{sil} (mF.cm ²)	nsil	R _{ox} (kOhm)	CPE _{ox} (μF.cm ²)	n _{ox}
1h	42,2	3,2	3,005	0,30	5,88	14,12	0,82
24h	53,6	1,75	1,67	0,26	2,36	145,2	0,84
48h	44,5	1,25	2,22	0,22	1,68	1350	0,73
72h	45,4	1,1	5,62	0,87	1,4	1419	0,72

Tabela 11: Valores obtidos pela simulação dos dados de impedância através do circuito elétrico equivalente para a amostra BTSE com 1% de C_e velocidade de retirada de 42 cm/min.

Tempo	R _{ele} (Ohm)	R _{sil} (kOhm)	CPE _{sil} (mF.cm ²)	nsil	R _{ox} (kOhm)	CPE _{ox} (μF.cm ²)	n _{ox}
1h	52,1	13,72	0,112	0,40	24,63	9,05	0,70
24h	53,0	14,6	0,363	0,40	26,55	15,14	0,66
48h	52,5	11,6	0,441	0,45	16,28	16,62	0,61
72h	55,5	9,58	0,616	0,58	14,23	16,17	0,60

Tabela 12: Valores obtidos pela simulação dos dados de impedância através do circuito elétrico equivalente para a amostra BTSE sem inibidor velocidade de retirada de 5 cm/min.

Tempo	R _{ele} (Ohm)	R _{sil} (kOhm)	CPE _{sil} (mF.cm ²)	nsil	R _{ox} (kOhm)	CPE _{ox} (μF.cm ²)	n _{ox}
1h	59,2	10,31	0,0029	0,86	18,59	66	0,56
24h	60,1	3,48	0,015	0,80	6,80	678	0,52
48h	42,7	0,60	0,229	0,81	1,34	850	0,51
72h	50,7	0,57	0,74	0,80	1,15	2300	0,52

Tabela 13: Valores obtidos pela simulação dos dados de impedância através do circuito elétrico equivalente para a amostra BTSE com 1% de C_e velocidade de retirada de 5 cm/min

Tempo	R _{ele} (Ohm)	R _{sil} (kOhm)	CPE _{sil} (mF.cm ²)	nsil	R _{ox} (kOhm)	CPE _{ox} (μF.cm ²)	n _{ox}
1h	61,7	12,31	0,040	0,62	13,80	1,31	0,88
24h	61,6	6,08	0,65	0,61	5,36	5,23	0,78
48h	60,5	1,21	0,08	0,67	4,6	890	0,8
72h	61,3	1,1	0,475	0,51	2,3	3200	0,80

Tabela 14: Valores obtidos pela simulação dos dados de impedância através do circuito elétrico equivalente para a amostra BTSE com 3% de Ce velocidade de retirada de 5 cm/min

Tempo	R _{ele} (Ohm)	R _{sil} (kOhm)	CPE _{sil} (mF.cm ²)	n _{sil}	R _{ox} (kOhm)	CPE _{ox} (μF.cm ²)	n _{ox}
1h	55,6	9,38	0,16	0,48	13,5	8,4	0,88
24h	53,6	5,41	0,55	0,50	8,07	27	0,76
48h	52,1	2,83	0,96	0,49	3,95	250	0,89
72h	53,2	0,9	2,8	0,53	2,29	700	0,76

Tabela 15: Valores obtidos pela simulação dos dados de impedância através do circuito elétrico equivalente para a amostra Aço galvanizado cromatizado.

Tempo	R _{ele} (Ohm)	R _{ox} (kOhm)	CPE _{ox} (mF.cm ²)	n _{ox}	R _{tc} (kOhm)	CPE _{tc} (μF.cm ²)	n _{tc}
1h	43,9	11,69	0,0024	0,73	71,19	26	0,74
24h	56,5	5,88	0,011	0,77	94,6	97	0,56
48h	58,8	9,60	0,013	0,77	68,9	95	0,59
72h	62,3	13,40	0,016	0,75	81,4	117	0,63

Tabela 16: Valores obtidos pela simulação dos dados de impedância através do circuito elétrico equivalente para a amostra aço galvanizado.

Tempo	R _{ele} (Ohm)	R _{zn} (kOhm)	CPE _{zn} (mF.cm ²)	n _{zn}	R _{tc} (kOhm)	CPE _{tc} (μF.cm ²)	n _{tc}
1h	59,6	0,463	0,052	0,78	0,748	23,5	0,75
24h	60,1	0,287	0,0013	0,68	0,438	331	0,61
48h	59,2	0,154	0,0017	0,7	0,277	1110	0,61
72h	60,13	0,133	0,08	0,45	0,180	3180	0,63

A Figura 34 e a Figura 35 apresentam a evolução da resistência e da capacitância dos filmes híbridos respectivamente. Fica evidenciado as propriedades de barreira dos filmes híbridos quanto à degradação do mesmo com o tempo de imersão. As amostras 2B42Ce1 e a cromatizada apresentaram menor decaimento da resistência do revestimento com relação ao tempo de imersão. Entretanto a amostra cromatizada apresentou um pequeno aumento na resistência do filme o que pode estar associado ao cromato formado na superfície atuar como barreira. Para a amostra 2B42Ce, que apresentou o

melhor resultado entre os filmes com silano, ficou evidenciado que provavelmente obteve-se um filme mais homogêneo além do Ce ter agido como inibidor. Ambas as amostras com concentração de 0,01M de Ce no filme apresentaram valores de resistência maiores. Já as amostras com 0,03M de Ce apresentaram os piores resultados confirmando que o aumento da concentração de Ce no filme degrada o mesmo tornando-o, provavelmente, com fissuras e permeável ao eletrólito. Todos os filmes híbridos estudados, excetuando-se as amostras com concentração de 0,03M de Ce, apresentaram nos valores de capacitância (CPE_{Si}) um aumento progressivo semelhante principalmente após 24 horas de ensaio. Até 24h de ensaio a amostra 2B42Ce3 apresenta um decréscimo provavelmente devido a ação do inibidor de Ce. Entretanto, após 24h a amostra 2B42Ce3 e 2B5Ce3 sofrem um aumento muito superior as demais amostras, indicando que o eletrólito provavelmente permeou através do filme comprovando que o aumento da concentração do inibidor de Ce no filme de silano ocasiona a formação de um filme com fissuras, poros e discontinuidades, piorando a resistência a corrosão destes filmes.

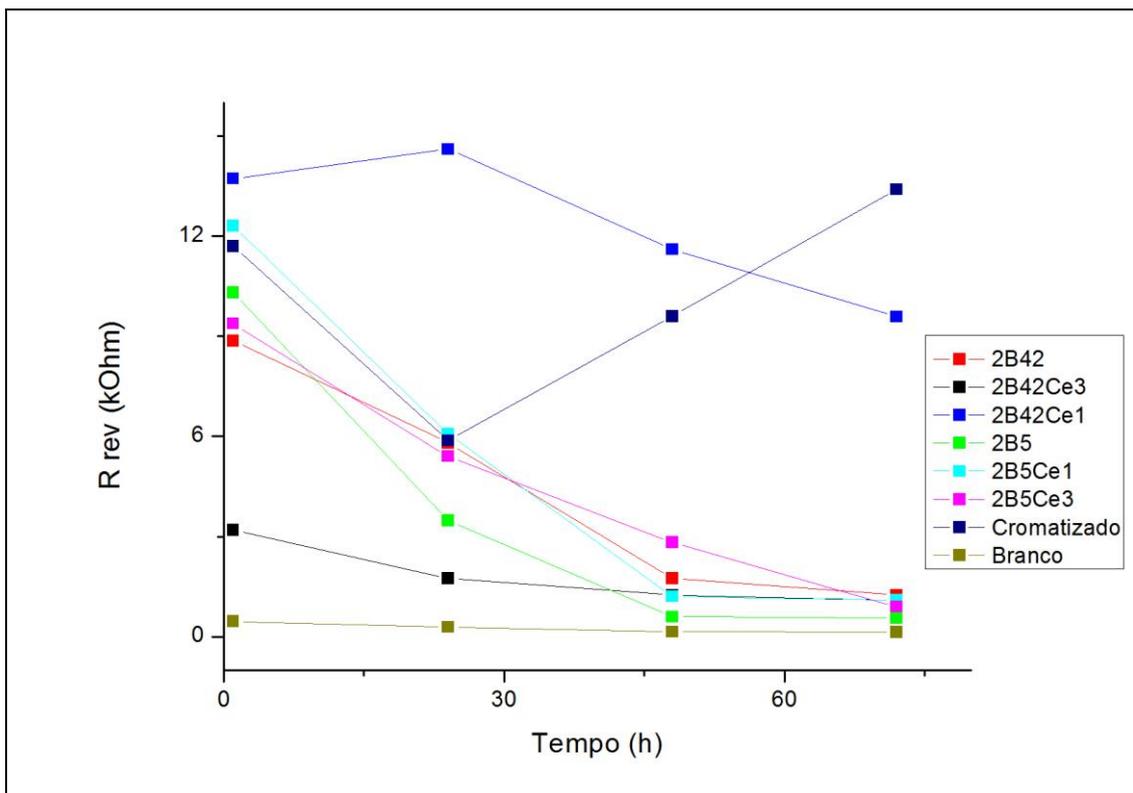


Figura 34: Evolução da resistência dos filmes híbridos para as amostras 2B5, 2B42, 2B5Ce1, 2B42Ce1, 2B5Ce3, 2B42Ce3, aço galvanizado cromatizado e branco em solução de 0.05M NaCl com o tempo de imersão.

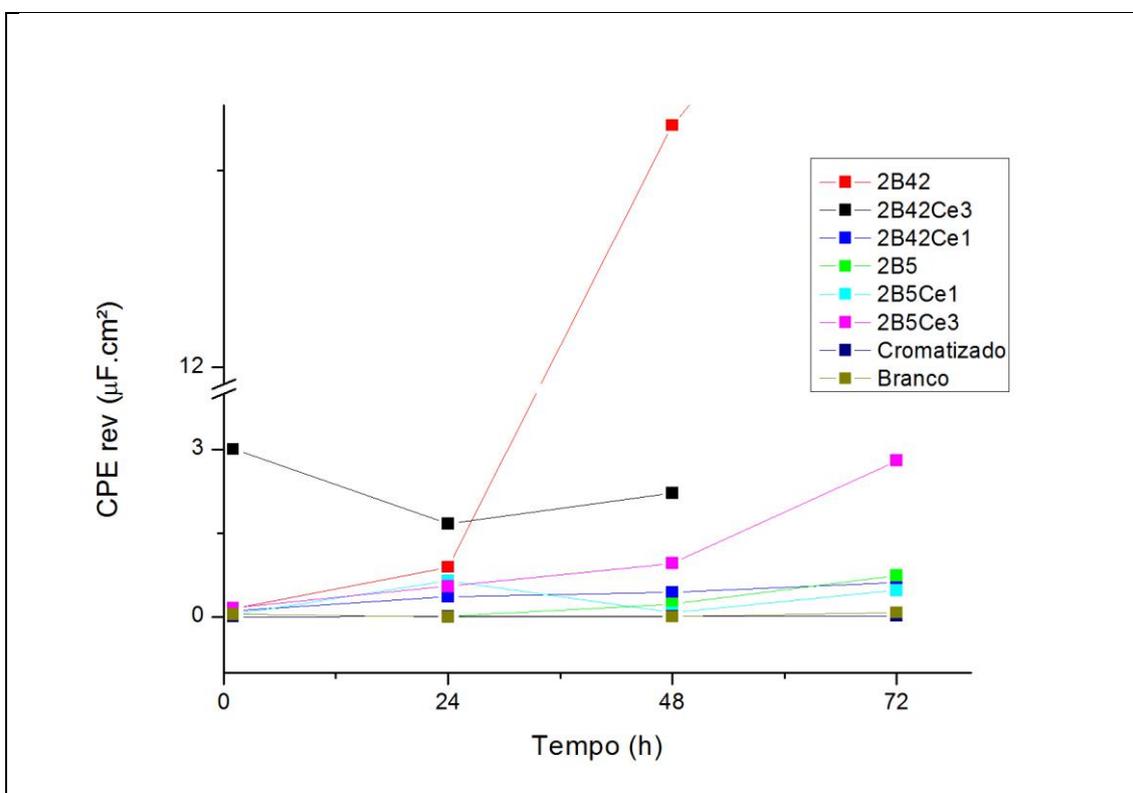


Figura 35: Evolução dos elementos de fase constante dos filmes híbridos para as amostras 2B5, 2B42, 2B5Ce1, 2B42Ce1, 2B5Ce3, 2B42Ce3, aço galvanizado cromatizado e branco em solução de 0.05M NaCl com o tempo de imersão.

5.1.2.3 Caracterização morfológica por 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 sequência anterior, primeiro serão apresentados os resultados das amostras obtidas 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 36 apresenta a micrografia da amostra 2B42Ce1 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 é identificado na região 2. 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.

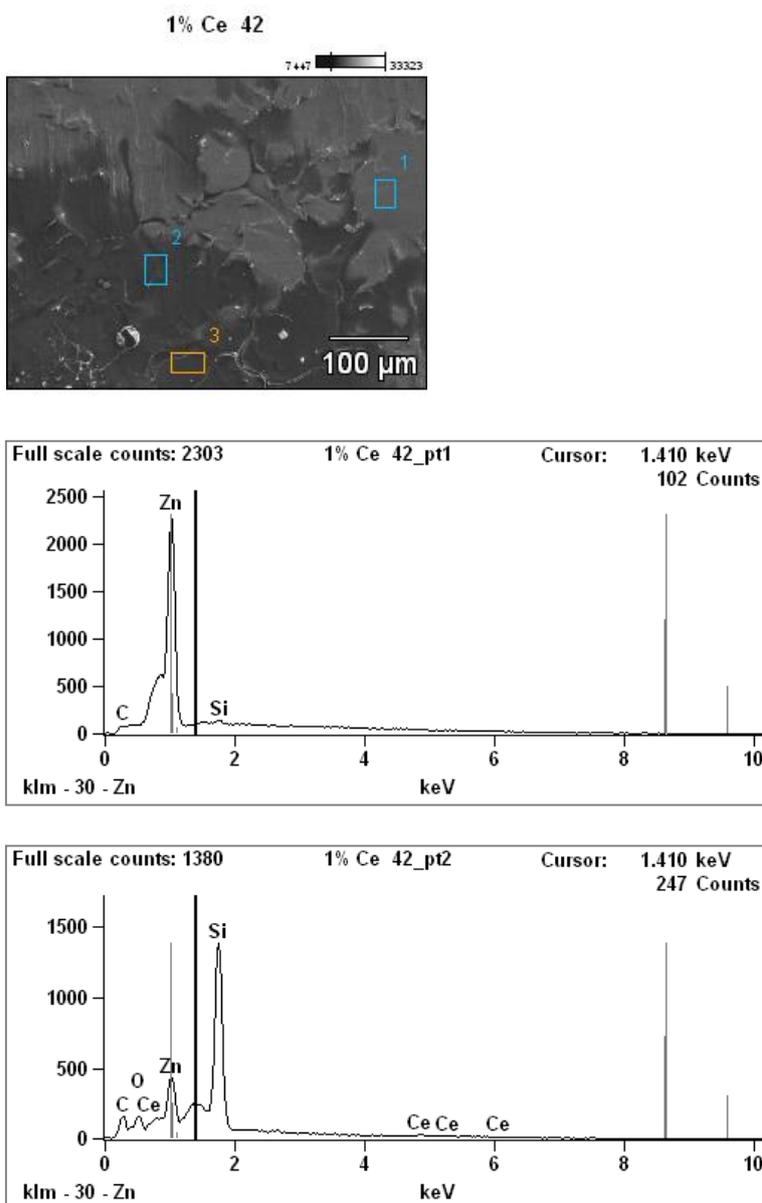


Figura 36 - Micrografia obtida por MEV e espectros de EDS para as regiões 1 e 2 demarcadas na micrografia para a amostra 2B42Ce1 (BTSE 2%).

As figuras 37 e 38 apresentam as micrografias das amostras 2B42Ce3 e 2B42, 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.

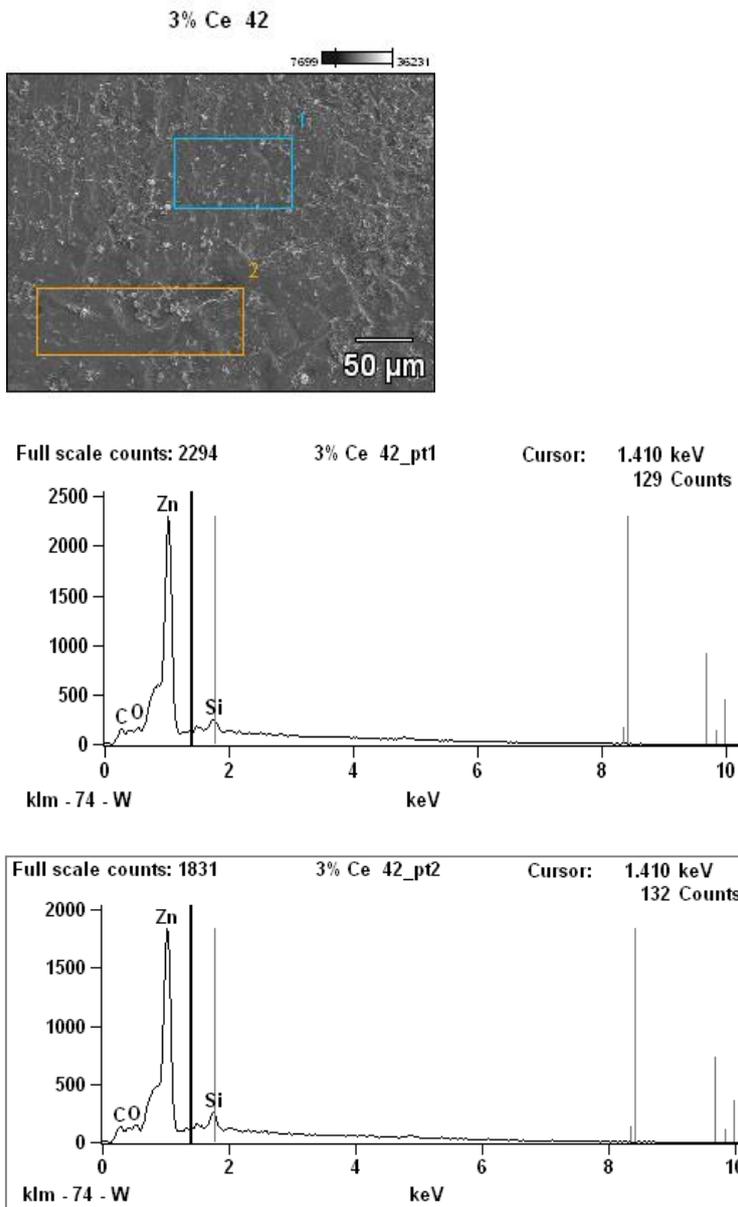


Figura 37 - Micrografia obtida por MEV e espectros de EDS para as regiões 1 e 2 demarcadas na micrografia para a amostra 2B42Ce3.

Isso mostra que o excesso de inibidor de Ce pode fragilizar o revestimento de silano, ocasionando deslocamento do mesmo e deixando áreas da superfície da amostra sem cobertura.

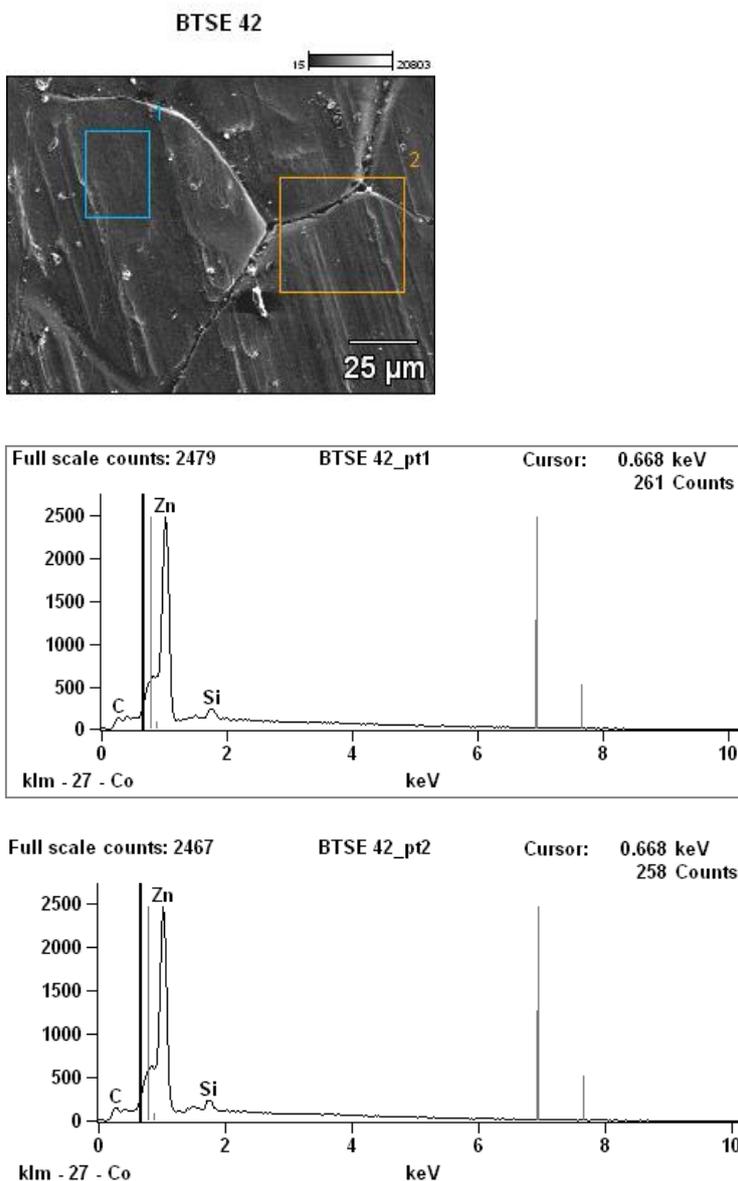


Figura 38 - Micrografia obtida por MEV e espectros de EDS para a regiões 1 e 2 demarcadas na micrografia para a amostra 2B42.

Para as amostras com velocidade $5 \text{ cm} \cdot \text{min}^{-1}$, o mesmo comportamento anterior foi observado. As micrografias e os espectros podem ser vistos nas figuras 39, 40 e 41. 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 consequente 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 à 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 composição dos revestimentos obtidos, devido à baixa intensidade de Si detectada em todas as amostras. À exceção da amostra 2B42Ce1 que, como discutido anteriormente, apresentou regiões com maior espessura ou maior densificação, o que reforça os resultados obtidos para este revestimento.

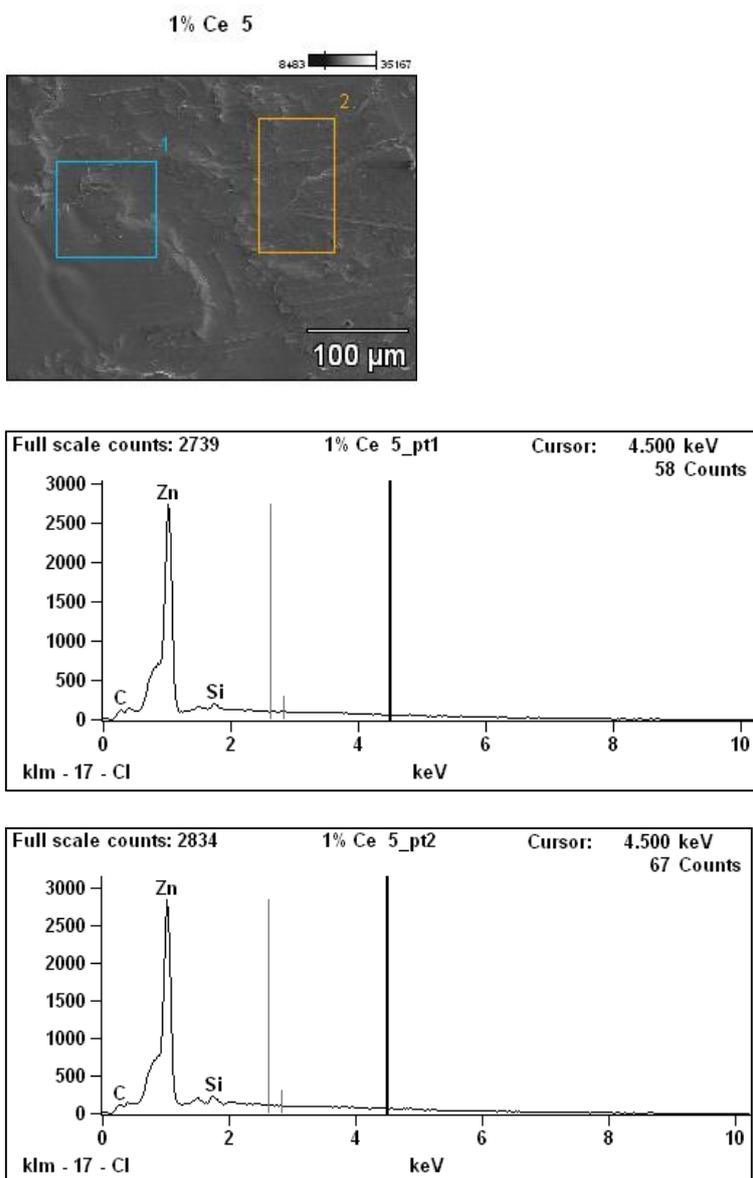


Figura 39 - Micrografia obtida por MEV e espectros de EDS para as regiões 1 e 2 demarcadas na micrografia para a amostra 0,01 M de Ce 5 cm.min⁻¹.

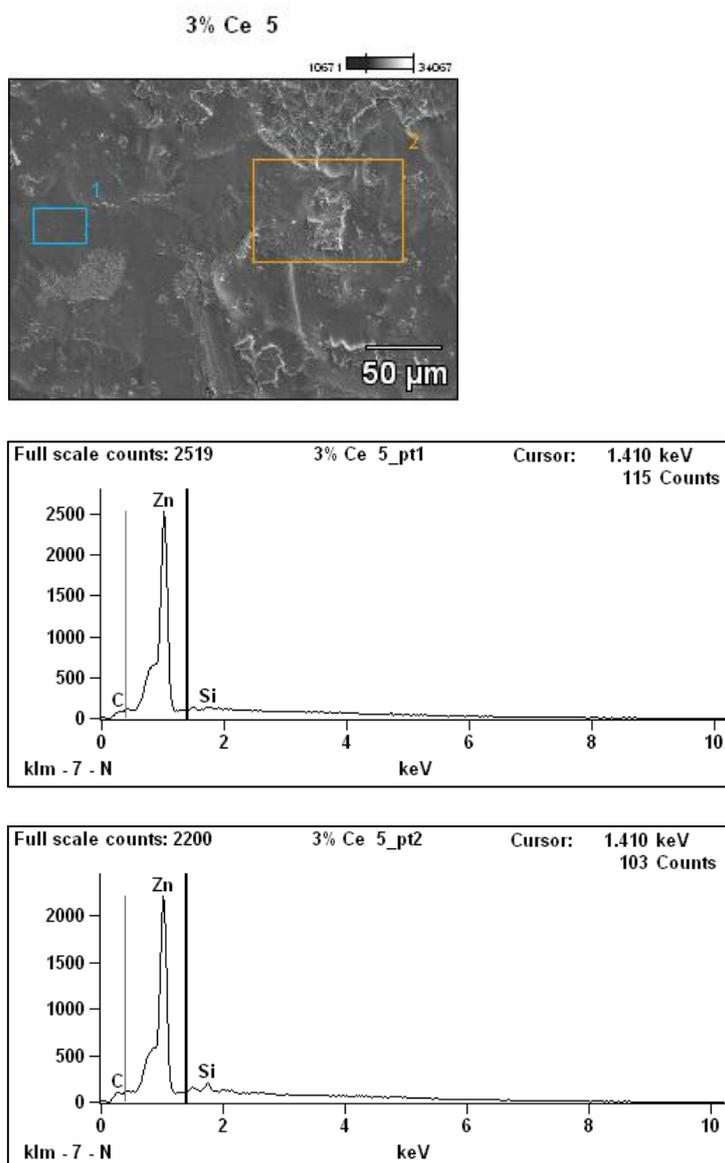


Figura 40 - Micrografia obtida por MEV e espectros de EDS para as regiões 1 e 2 demarcadas na micrografia para a amostra 0,03 M de Ce 5 $\text{cm}\cdot\text{min}^{-1}$.

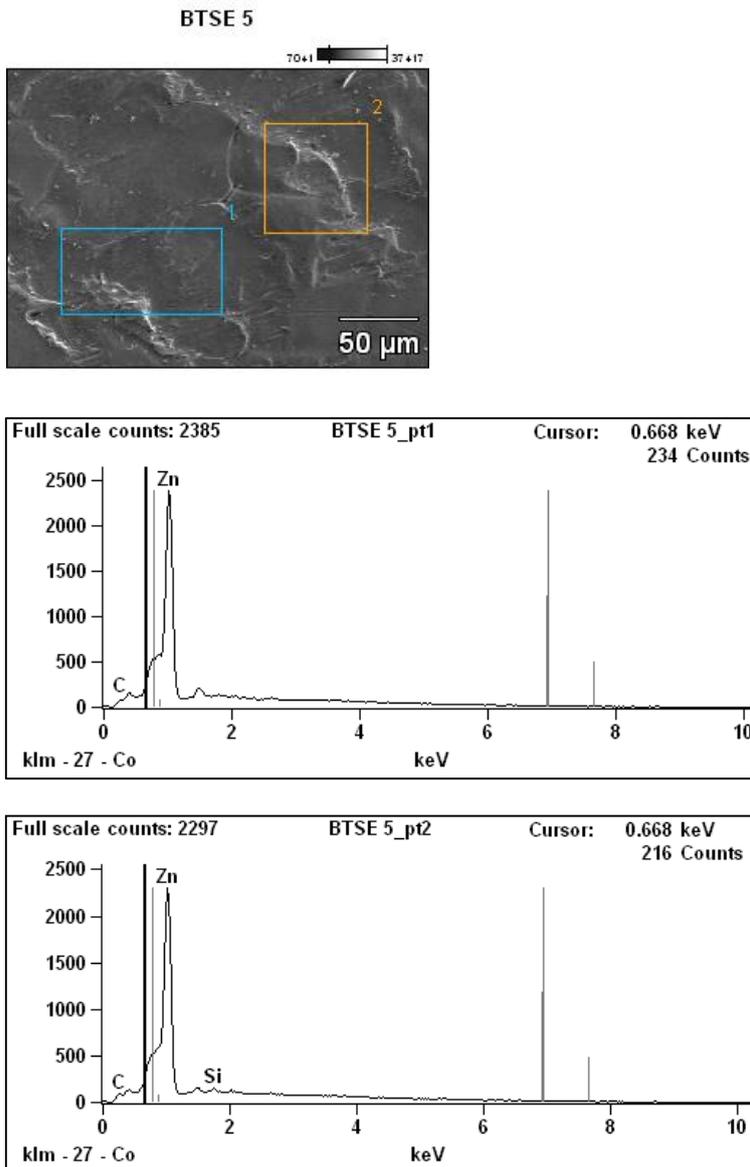


Figura 41 - Micrografia obtida por MEV e espectros de EDS para as regiões 1 e 2 demarcadas na micrografia para a amostra BTSE sem inibidor 5 cm.min⁻¹.

A figura 42 apresenta a micrografia e o espectro da região 1 e 2 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 2 µm (7).

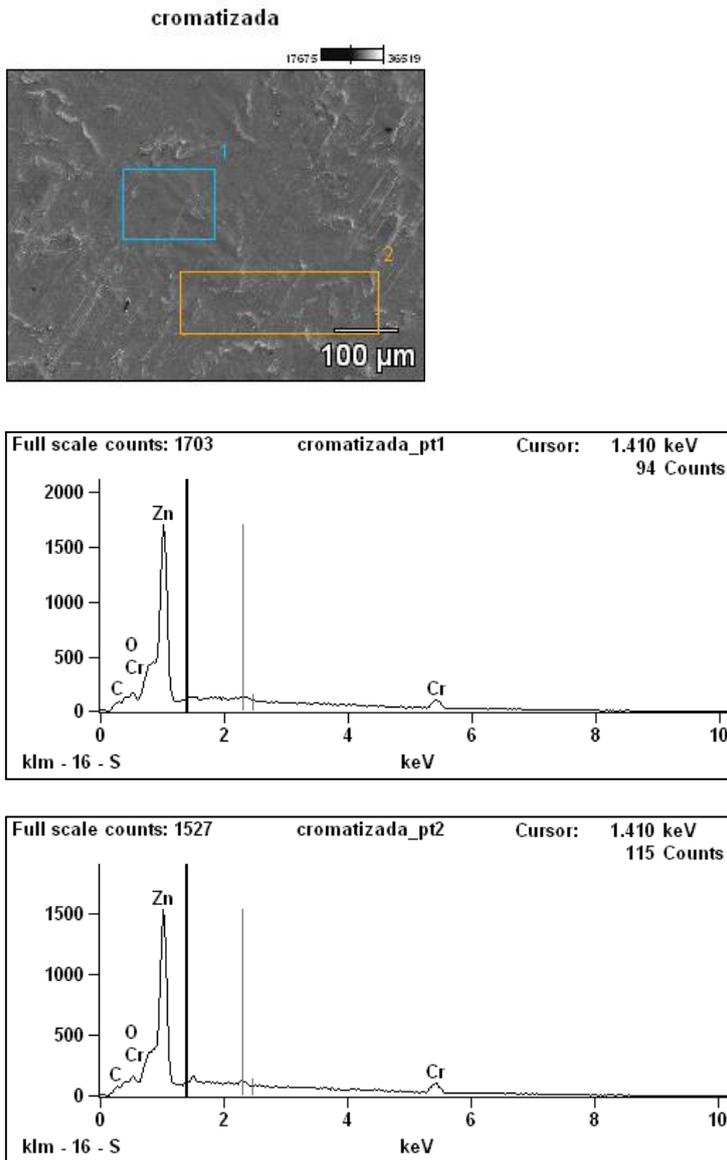


Figura 42 - Micrografia obtida por MEV e espectros de EDS para a região 1 e 2 demarcada na micrografia para a amostra cromatizada.

5.1.2.4 Medida de rugosidade por perfilometria de contato

A Figura 43, Figura 44, Figura 45, Figura 46, Figura 47, Figura 48, Figura 49, Figura 50 e da Tabela 17 apresentam os valores obtidos para os parâmetros de rugosidade, obtidos através da técnica de perfilometria de contato. Baseado nos conceitos de Ra (rugosidade média da superfície), Rt (rugosidade absoluta

média de pontos superiores e inferiores, ou seja, a rugosidade média de pico a pico) e Rms (raiz quadrada da rugosidade média), observa-se que a deposição do filme híbrido sobre o aço galvanizado não alterou, consideravelmente, a rugosidade dos sistemas, concluindo-se que os filmes aplicados apenas contornaram a rugosidade da superfície já existente. Dessa forma, através dos ensaios de perfilometria é possível perceber que não houve variação significativa da rugosidade das amostras tratadas com e sem silano.

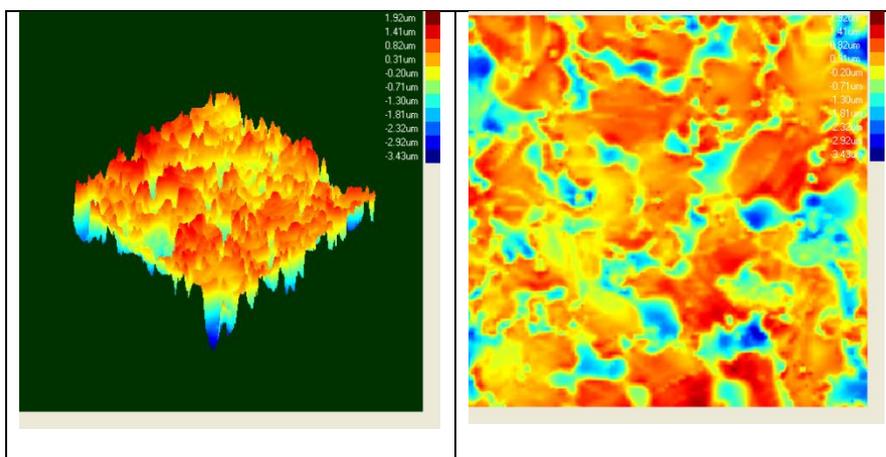


Figura 43: Análise de perfilometria para a amostra galvanizada sem tratamento.

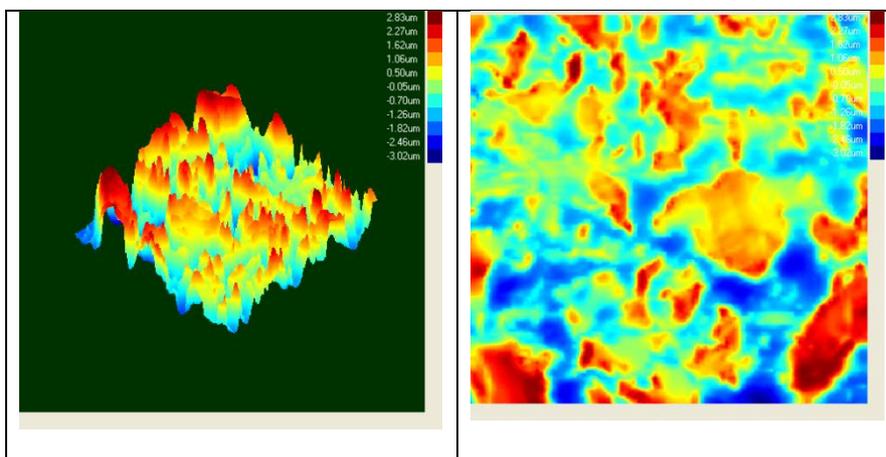


Figura 44: Análise de perfilometria para a amostra 2B5.

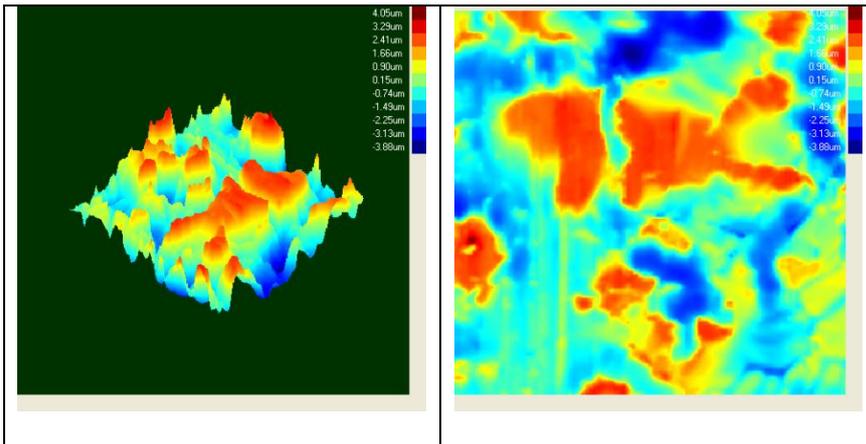


Figura 45: Análise de perfilometria para a amostra 2B5Ce1.

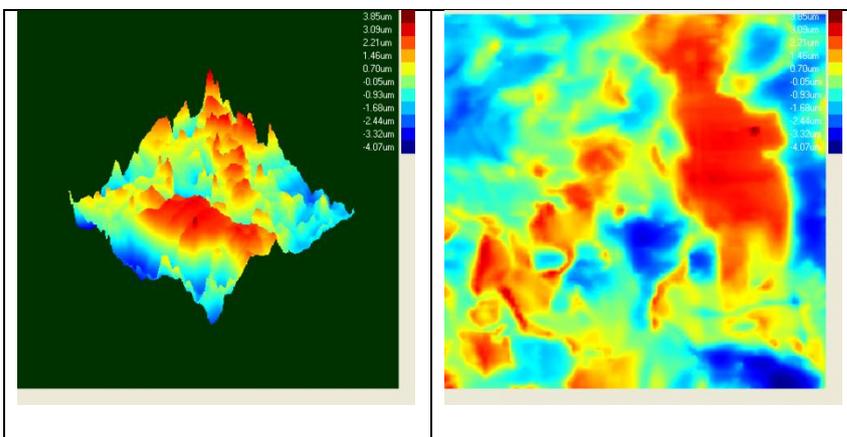


Figura 46: Análise de perfilometria para a amostra 2B42Ce1.

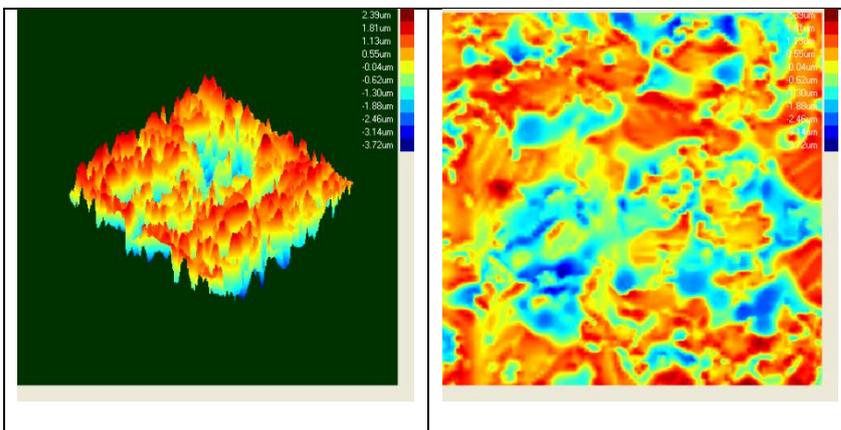


Figura 47: Análise de perfilometria para a amostra 2B5Ce3.

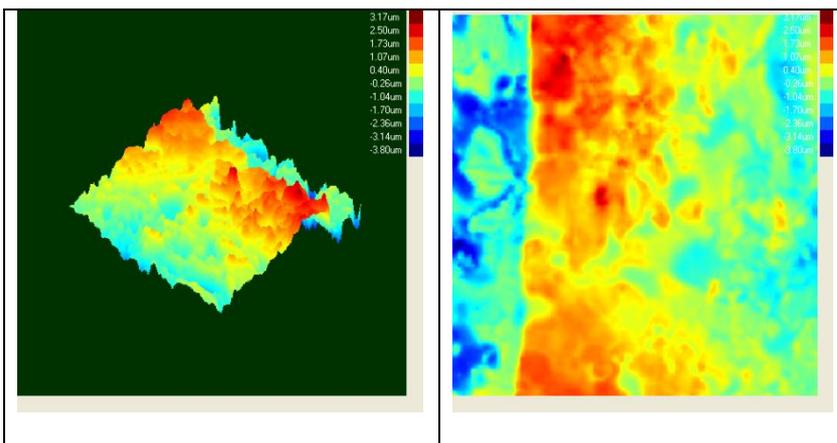


Figura 48: Análise de perfilometria para a amostra 2B42Ce3.

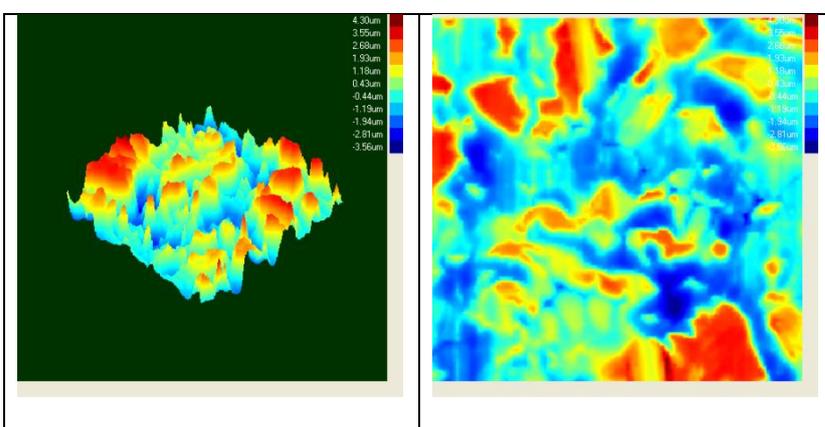


Figura 49: Análise de perfilometria para a amostra 2B42.

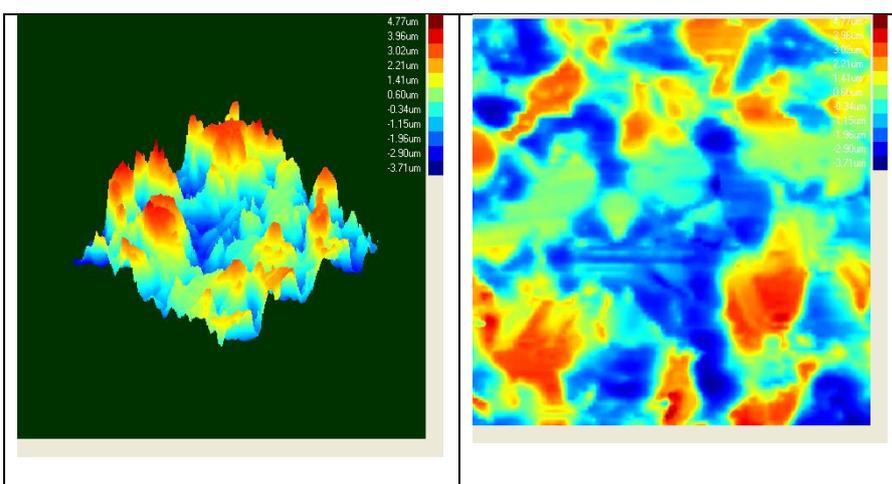


Figura 50: Análise de perfilometria para a amostra cromatizada.

Tabela 17: Parâmetros de micro-rugosidade para os sistemas estudados.

Amostras	Rugosidade		
	R _a média (μm)	R _{ms} média (μm)	R _t Pico a pico médio (μm)
2B5	1.25 ± 0.29	1.53 ± 0.23	5.85 ± 0.35
2B5Ce1	1.22 ± 0.32	1.41 ± 0.18	7.93 ± 0.36
2B42Ce1	1.39 ± 0.27	1.65 ± 0.22	7.92 ± 0.39
2B5Ce3	1,26 ± 0.31	1.33 ± 0.22	6.11 ± 0.34
2B42Ce3	1.22 ± 0.37	1.42 ± 0.32	6.97 ± 0.32
2B42	1.28 ± 0.35	1.38 ± 0.39	6,86 ± 0,32
Branco	1.34 ± 0.25	1.60 ± 0.31	9.27 ± 0.83
Cromatizada	1.26 ± 0,31	1.46 ± 0,21	8.48± 0.42

5.1.2.5 Ângulo de Contato

Através da Figura 51 podemos observar as imagens obtidas para a determinação do ângulo de contato pelo método da gota séssil, e a Tabela 18 apresenta as medidas de ângulo de contato obtidas. Os resultados indicaram que todos os sistemas estudados, 2B42, 2B42Ce1 e cromatizado, apresentaram ângulo de contato maior que do aço galvanizado. Isso indica que todos os tratamentos diminuíram a molhabilidade da superfície. A amostra 2B42Ce1 apresentou o melhor resultado dentre todas as amostras, com um ângulo de contato de 78°, muito superior aos demais, indicando maior hidrofobicidade [9,17]. Isso leva a concluirmos que o filme 2B42Ce1 apresentou-se mais homogêneo em relação aos demais. Além disso, o inibidor de Ce na matriz de silano age, quando em contato com a água, formando um óxido que impede a mesma de entrar em contato com a superfície do metal na qual ele está depositado. A amostra cromatizada, porém, apresentou o segundo melhor resultado, superando a amostra tratada com silano 2B42 sem inibidor. Neste

caso, já é bastante conhecido da literatura que a cromatização forma um filme homogêneo e hidrofóbico [70][99].

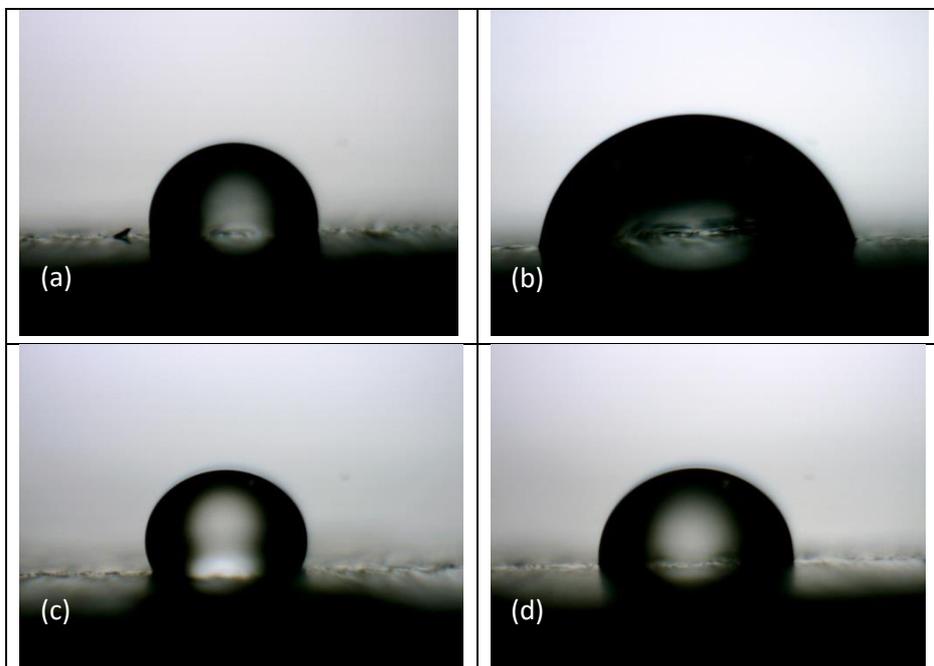


Figura 51: Imagens obtidas para a determinação do ângulo de contato para as amostras: (a) cromatizada; (b) aço galvanizado; (c) 2B42Ce1 e (d) 2B42.

Tabela 18: Ângulo de contato médio e seus desvios padrões [100].

Amostra	Ângulo de Contato	Desvio padrão
Cromatizada	77°	1,24
Galvanizado	66°	1,32
2B42	76°	1,43
2B42Ce1	78°	1,23

5.1.2.6 Ensaio de Câmara Úmida

Os resultados do ensaio de câmara úmida para as amostras de silano dopado com inibidor Ce podem ser vistos na

Tabela **19**, em ordem de desempenho. Nenhuma amostra apresentou corrosão da metal base, ou seja, do aço. 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 4.3.6 deste trabalho. A amostra cromatizada não apresentou qualquer ponto de corrosão branca durante as 168 h de ensaio. A amostra 2B42Ce1 só apresentou áreas localizadas de corrosão após 72 h de ensaio. Para as outras amostras, foi observada corrosão em áreas localizadas já nas primeiras 24h. As amostras Branco e 2B42, apenas com silano, evoluíram rapidamente para corrosão branca generalizada, culminando com corrosão total no final do ensaio. A composição do revestimento silano com melhor desempenho foi para a amostra 2B42Ce1. O resultado do ensaio de câmara úmida corrobora com os resultados obtidos anteriormente. Convém salientar aqui que os ensaios eletroquímicos foram realizados com imersão em ambiente salino (NaCl 0,05 M) e na câmara úmida a exposição é apenas em atmosfera úmida. Mesmo assim, os resultados são equivalentes.

Tabela 19: Resultados do ensaio de câmara úmida (168 h) onde B0(Perfeito); B1(Pontos em áreas localizadas); B2 (Pontos em geral); B3 (Áreas localizadas); B4 (Parcial: pontos e áreas); B5 (Total).

Amostra	24 h	48 h	72 h	96 h	168 h
Cromatizada	B0	B0	B0	B0	B0
2B42Ce1	B0	B0	B3	B3	B3
2B5Ce1	B3	B3	B3	B3	B3
2B5	B3	B3	B3	B3	B3
2B5Ce3	B3	B3	B3	B3	B3
2B42Ce3	B3	B3	B3	B3	B3
2B42	B3	B3	B3	B4	B5
Branco	B3	B3	B4	B4	B5

Grupo com resultados iguais

Na figura 52 estão apresentadas as fotos das amostras após as 168 h de câmara úmida. Pode-se ver que a amostra cromatizada não exhibe qualquer princípio de corrosão e as amostras branco e 2B42, apresentam corrosão total. Analisando as fotos, é possível notar uma corrosão bastante desuniforme para as amostras 2B5Ce3 e 2B42Ce3, com faixas de corrosão bem definidas. Como os revestimentos a base de 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 52 - Imagem das amostras tratadas com silano BTSE, dopado com diferentes concentrações de Ce após 168 h em câmara úmida.

A partir dos resultados obtidos até aqui com o silano BTSE, optou-se pela velocidade de retirada de 42 cm/min e concentração de inibidor de Ce em 0,01

M para a continuidade dos estudos. Para ambos os parâmetros descritos acima, as amostras tratadas com silano BTSE mais inibidor de corrosão de Ce obtiveram melhores resultados quanto à resistência a corrosão, indicando uma melhora da mesma em relação ao aço galvanizado sem tratamento. Porém, cabe salientar que, em comparação com o aço galvanizado cromatizado (Cr VI), as amostras tratadas com silano ainda estão bem aquém em relação à resistência à corrosão.

5.1.3 Avaliação da influência da adição e concentração de PEG no revestimento com silano BTSE sem inibidor.

Nas amostras de BTSE, com velocidade de retirada de 42 cm/min^{-1} e temperatura de cura de $130 \text{ }^\circ\text{C}$, foi avaliada a influência da adição de duas diferentes concentrações de PEG (40 e 80 g/L) nas características do filme de silano obtido, visando aumentar a espessura dos revestimentos a base de silano BTSE. Avaliou-se também a variação da concentração do silano BTSE.

5.1.3.1 Caracterização morfológica

As Figura 53, Figura 54, Figura 55 e Figura 56 apresentam as micrografias obtidas por MEV para os filmes estudados. Observa-se a presença de fissuras e pequenos poros na amostra 2B40P, amostra com a menor concentração de BTSE e PEG. Visualiza-se, também, que os filmes obtidos com uma solução de menor concentração do silano BTSE apresentaram uma morfologia mais

irregular com a presença de depósitos particulados ao longo de toda a superfície de análise.

Ao contrário, nos filmes formados contendo uma maior concentração do silano BTSE, 8%, observou-se a formação de um revestimento mais uniforme e homogêneo, comparativamente as demais amostras. Junto a isso, observa-se a presença de algumas regiões mais salientes que aparentemente podem ser caracterizadas como uma sobreposição de camadas depositadas.

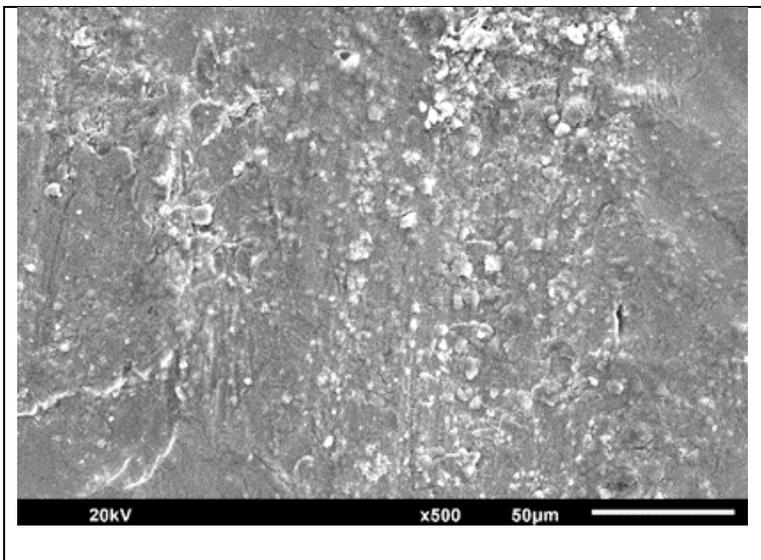


Figura 53: Micrografia obtida por MEV para a amostra 2B40P (2% de BTSE + 40 g/L PEG).

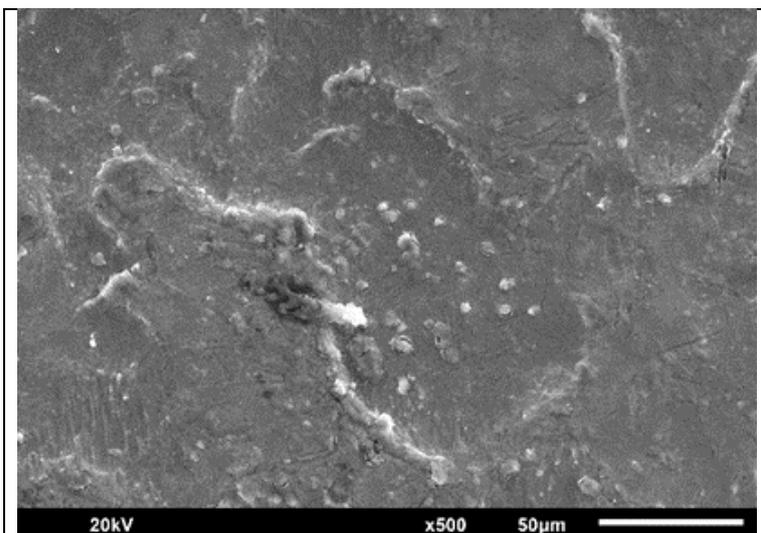


Figura 54: Micrografia obtida por MEV para a amostra 2B80P (2% de BTSE + 80 g/L PEG).

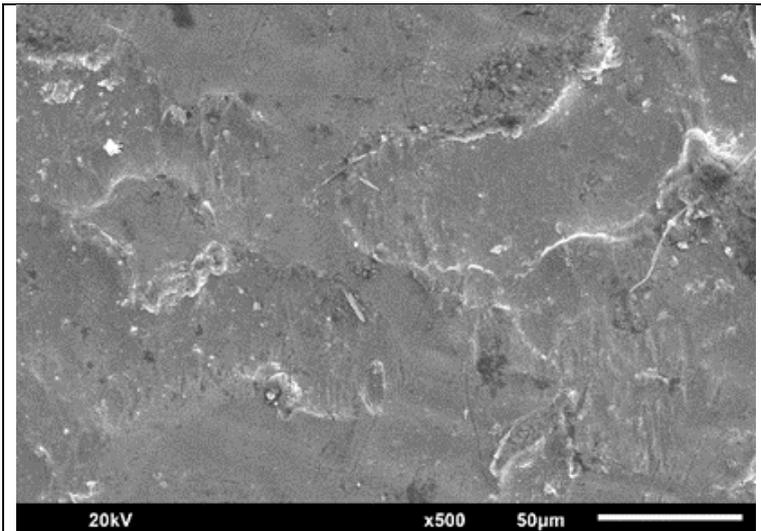


Figura 55: Micrografia obtida por MEV para a amostra 8B40P (8% de BTSE + 40 g/L PEG).

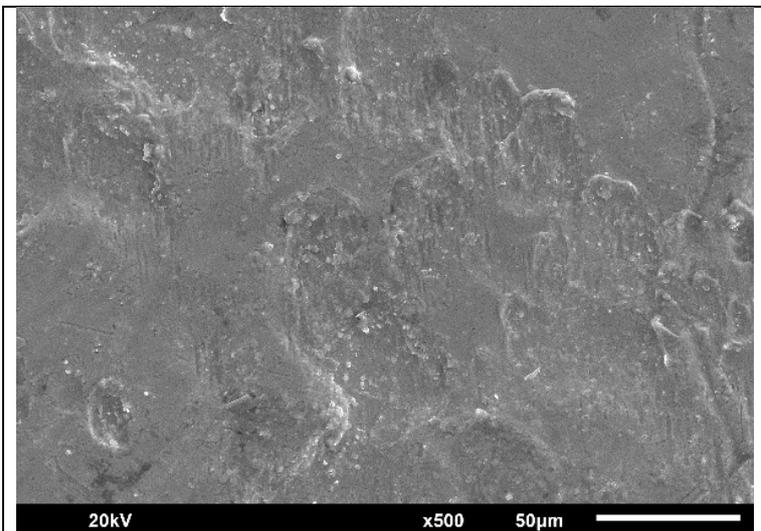


Figura 56: Micrografia obtida por MEV para a amostra 8B80P (8% de BTSE + 80 g/L PEG).

5.1.3.2 Análise perfilométrica

A Tabela 20 apresenta os valores obtidos para os parâmetros de rugosidade através da técnica de perfilometria de contato, cujas imagens estão apresentadas nas Figura 57, Figura 58, Figura 59 e Figura 60. Baseado nos conceitos de R_a , R_t e do R_{ms} e, em uma abordagem geral, observou-se que a deposição do filme híbrido sobre o aço galvanizado não alterou

consideravelmente a rugosidade dos sistemas, concluindo-se que os filmes aplicados apenas contornaram a rugosidade da superfície já existente.

Porém, dentre as amostras avaliadas, a amostra 8B80P (Figura 60) apresentou uma superfície mais regular comparativamente as demais, confirmando a interpretação realizada por MEV, já que é uma das amostras obtidas com maior concentração de BTSE. Tal comportamento pode ser devido a uma maior presença de monômeros orgânicos com átomos de silício que formam uma estrutura cristalina. Entretanto, Certhoux et al [104] expôs que a presença de uma maior concentração de plastificante, durante o processo de cura, pode promover a volatilização do material orgânico, criando regiões tensionadas. Nestes casos, áreas defeituosas podem surgir e, conseqüentemente, aumentam a susceptibilidade à corrosão destas regiões.

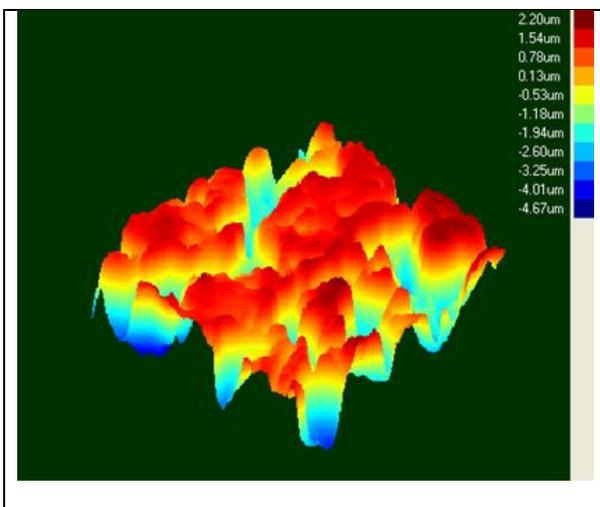


Figura 57: Análise de Perfilometria para a amostra 2B40P (2% BTSE + 40 g/L PEG).

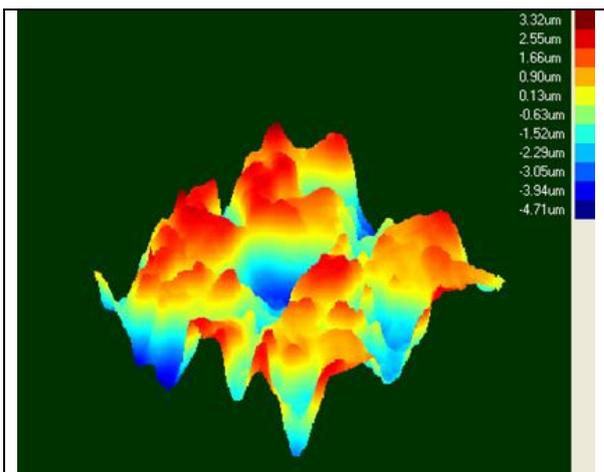


Figura 58: Análise de perfilometria para a amostra 2B80P (2% BTSE + 80 g/L PEG).

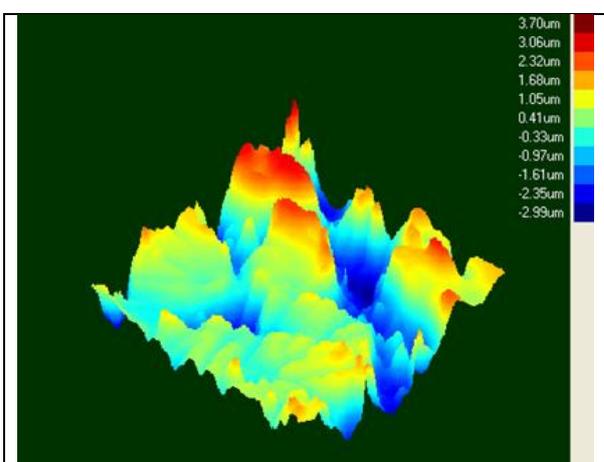


Figura 59: Análise de perfilometria para a amostra 8B40P (8% BTSE + 40 g/L PEG).

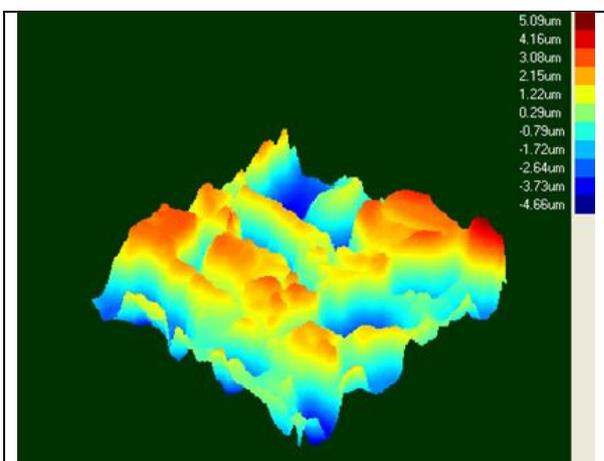


Figura 60: Análise de perfilometria para a amostra 8B80P (8% BTSE + 80 g/L PEG).

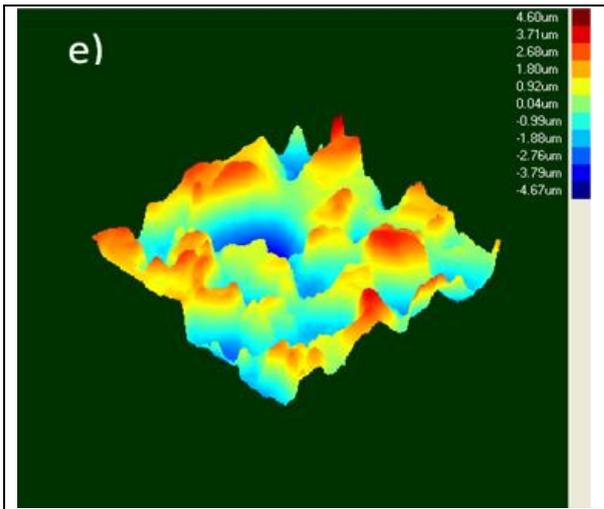


Figura 61: Análise de Perfilometria para o aço galvanizado sem filme híbrido.

Tabela 20: Tabela comparativa da rugosidade dos sistemas estudados.

Amostras	Rugosidade		
	R _a média (μm)	R _{ms} média (μm)	R _t Pico a pico médio (μm)
2B40P	1,05 ± 0,18	1,33 ± 0,21	5,90 ± 0,37
2B80P	1,27 ± 0,22	1,51 ± 0,19	5,79 ± 0,35
8B40P	1,37 ± 0,24	1,75 ± 0,26	6,57 ± 0,42
8B80P	0,89 ± 0,15	1,13 ± 0,17	4,65 ± 0,31
Branco	1,34 ± 0,25	1,60 ± 0,31	9,27 ± 0,83

5.1.3.3 Ângulo de Contato

Os resultados da determinação do ângulo de contato pelo método da gota séssil para todos os sistemas avaliados estão apresentados na Figura 62, Figura 63, Figura 64, Figura 65 e Figura 66 e os valores estão descritos na Tabela 21. Analisando-se os resultados obtidos, conclui-se que a deposição do filme híbrido em aço galvanizado diminui levemente a molhabilidade da superfície uma vez que todas as amostras estudadas apresentaram maiores valores de ângulo de contato em relação a amostra de aço galvanizado sem revestimento. Outra informação relevante é o comportamento levemente mais hidrofílico apresentado

pelas amostras 8B40P e 8B80P, que contém maior concentração do silano BTSE na formulação do filme formado.

Tabela 21: Os valores de ângulo de contato para diferentes sistemas estudados pelo método da gota séssil.

Amostra	Ângulo de contato	Desvio Padrão
2B40P	81°	0,50
2B80P	78°	1,14
8B40P	76°	0,87
8B80P	74°	1,27
Branco	66°	0,53



Figura 62: Imagens obtidas para a determinação do ângulo de contato para a amostra 2B40P (2% BTSE + 40 g/L PEG).

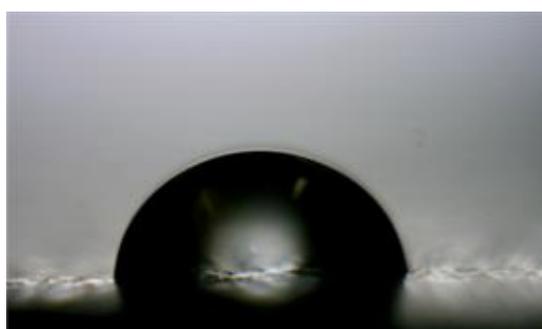


Figura 63: Imagens obtidas para a determinação do ângulo de contato para a amostra 2B80P (2% BTSE + 80 g/L PEG).

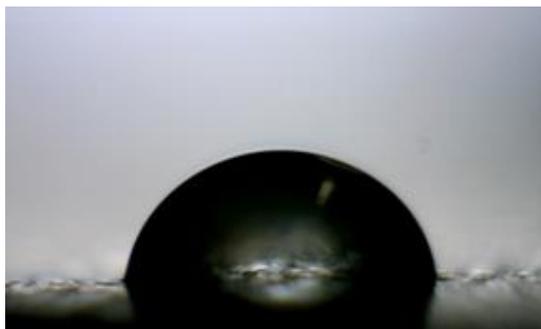


Figura 64: Imagens obtidas para a determinação do ângulo de contato para a amostra 8B40P (8% BTSE + 40 g/L PEG).

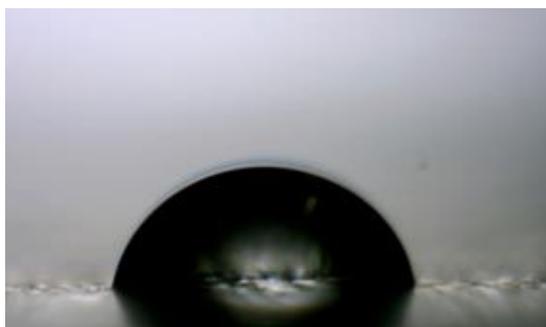


Figura 65: Imagens obtidas para a determinação do ângulo de contato para a amostra 8B80P (8% BTSE + 80 g/L PEG).

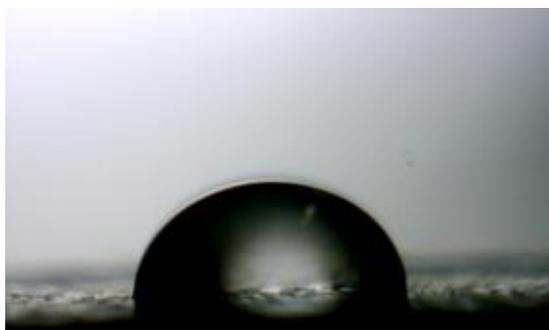


Figura 66: Imagens obtidas para a determinação do ângulo de contato para de aço galvanizado sem tratamento com filme híbrido.

5.1.3.1 Caracterização Eletroquímica

O monitoramento do potencial de circuito aberto (OCP) foi realizado em uma solução de NaCl 0.05 M com intuito de verificar o potencial do sistema em função do tempo. As curvas obtidas para os filmes estão apresentadas na Figura 67.

Analisando-se os valores obtidos de OCP, pode-se observar que, ao final do período de análise, o aço galvanizado isento de revestimento apresentou potencial mais ativo, comparativamente as amostras recobertas com filme híbrido. Junto a isso, dentre as amostras recobertas com o filme, a amostra 2B40P foi a que apresentou um potencial menos ativo durante toda a realização do ensaio, seguida pela amostra 8B40P. Tais amostras tem por similaridade uma menor quantidade de PEG em sua formulação.

Dessa forma, o aumento da concentração do plastificante PEG em filmes híbridos pode favorecer o aumento da espessura da camada e também pode favorecer a formação de uma estrutura porosa devido à formação de cadeias entrelaçadas, por ligações fracas (ligações de hidrogênio), podendo ocorrer rachaduras e descamação dos filmes formados e contribuindo para a redução resistência à corrosão [101].

No entanto, a amostra 8B80P apresentou um comportamento distinto dos demais sistemas, uma vez que nos primeiros tempos de imersão demonstrou um deslocamento para potenciais mais negativos, e após decorrer 3600 segundos observou-se um aumento do seu potencial para valores menos ativos, igualando-se as demais amostras. Tal comportamento pode ser justificado pela formação de produtos de corrosão com caráter protetivo, promovendo o aumento das propriedades anticorrosivas do filme.

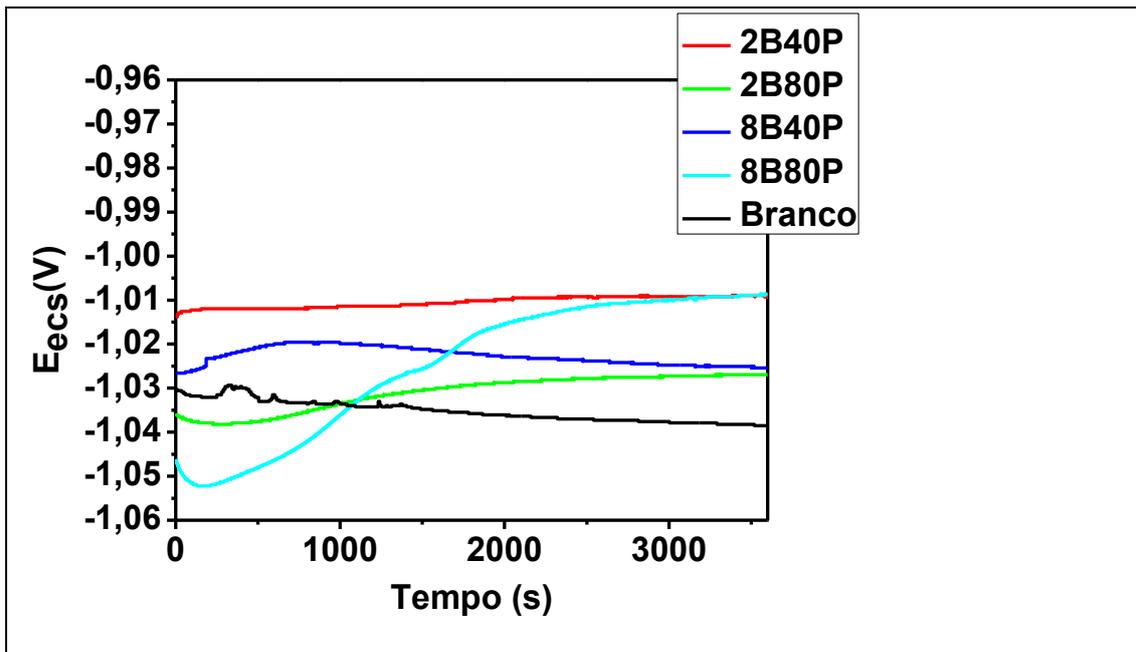


Figura 67: Potencial de Circuito Aberto para as amostras (2B40P, 2B80P, 8B40P e 8B80P) e aço galvanizado sem silano imersas em NaCl 0,05M.

Pela análise das curvas de polarização (Figura 68 e Tabela 22), é possível observar que os filmes híbridos promoveram um decréscimo nos valores de densidade de corrente (i_{corr}) em comparação ao aço galvanizado sem tratamento. Nota-se ainda que dentre os filmes híbridos avaliados, os filmes 8B40P e 2B40P apresentaram a maior resistência de polarização, como nos resultados anteriormente discutidos na análise de OCP.

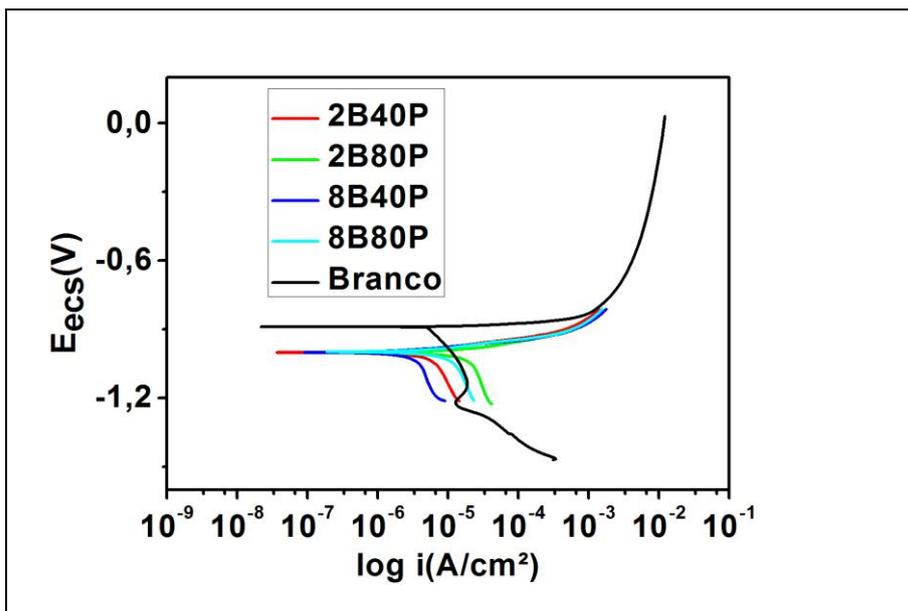


Figura 68: Curvas de Polarização para as amostras (2B40P, 2B80P, 8B40P e 8B80P) e aço galvanizado sem silano em solução de NaCl (0,05 M).

Tabela 22: Resultados obtidos por extrapolação de Tafel.

Amostra	i_{corr} (A/cm ²)	E_{corr} (mV)	R_p ($\Omega \cdot \text{cm}^2$)
2B40P	$3,86 \times 10^{-6}$	-1002	$5,67 \times 10^4$
2B80P	$1,35 \times 10^{-5}$	-1001	$1,86 \times 10^4$
8B40P	$1,54 \times 10^{-6}$	-1001	$8,43 \times 10^4$
8B80P	$6,53 \times 10^{-6}$	-999	$3,64 \times 10^4$
Branco	$4,07 \times 10^{-4}$	-992	$6,41 \times 10^2$

Na Figura 69, Figura 70, Figura 71 e Figura 72 estão apresentados os diagramas de Nyquist e Bode, respectivamente, obtidos pelo ensaio de impedância eletroquímica para os tempos de 24 e 96 horas de imersão, em solução de NaCl 0,05 M para todos os filmes estudados 2B40P, 2B80P, 8B40P e 8B80P.

Pela análise dos diagramas de Nyquist, nota-se à similaridade apresentada no formato das curvas representativas das amostras revestidas com o filme híbrido, porém, estas apresentam-se bastante diferenciadas em suas magnitudes. De acordo com Orazem et al, isto significa que pode ter ocorrido o mesmo fenômeno em todos estes revestimentos, mas em áreas efetivas diferentes para cada caso [109].

Uma das maneiras de mensurar a resistência a polarização (R_p) dos revestimentos é pelo diâmetro do arco característico do revestimento obtido durante o ensaio [110]. Assim, quando comparados os comportamentos resistivos de todos os sistemas avaliados, observa-se que os filmes formados com uma menor quantidade do silano BTSE apresentaram os maiores valores de resistência a polarização (Figura 69 e 71). Por outro lado, o revestimento sintetizado com uma maior quantidade de PEG (2B80P) apresentou a maior dimensão do semicírculo, revelando o melhor desempenho anticorrosivo do mesmo, seguido do revestimento 2B40P. Evidencia-se que este comportamento é similar também durante o decorrer de 96 horas de ensaio (Figura 70 e 72). Tal comportamento, de acordo com Ferreira et al, deve ser devido pela condensação dos alcoóxidos tetrafuncionais, que pode ser retardada na presença do monômero PEG, devido ao aumento do bloqueio na transição do estado de obtenção da película mais flexível com uma melhor adesão ao substrato e, por conseguinte, uma melhoria em propriedades anticorrosivas destes revestimentos [115].

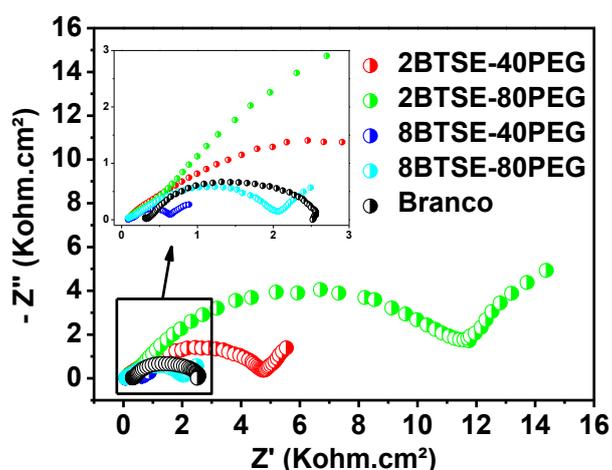


Figura 69: Diagrama de Nyquist obtidos para o aço galvanizado com tratamento e sem tratamento em 0,05 M NaCl, após 24 horas de imersão.

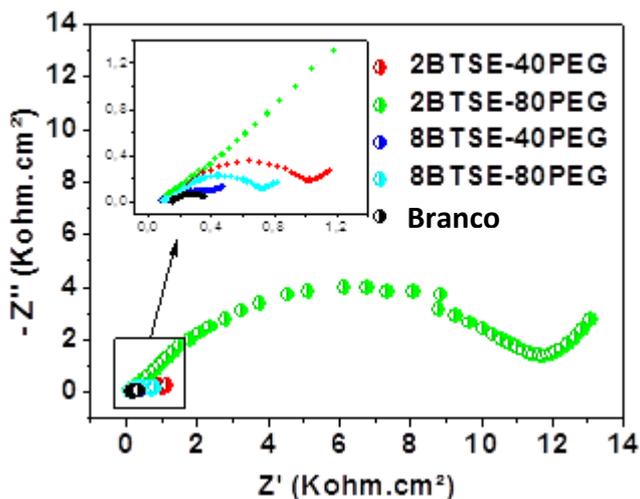


Figura 70: Diagrama de Nyquist obtidos para o aço galvanizado com tratamento e sem tratamento em 0,05 M NaCl, após 96 horas de imersão.

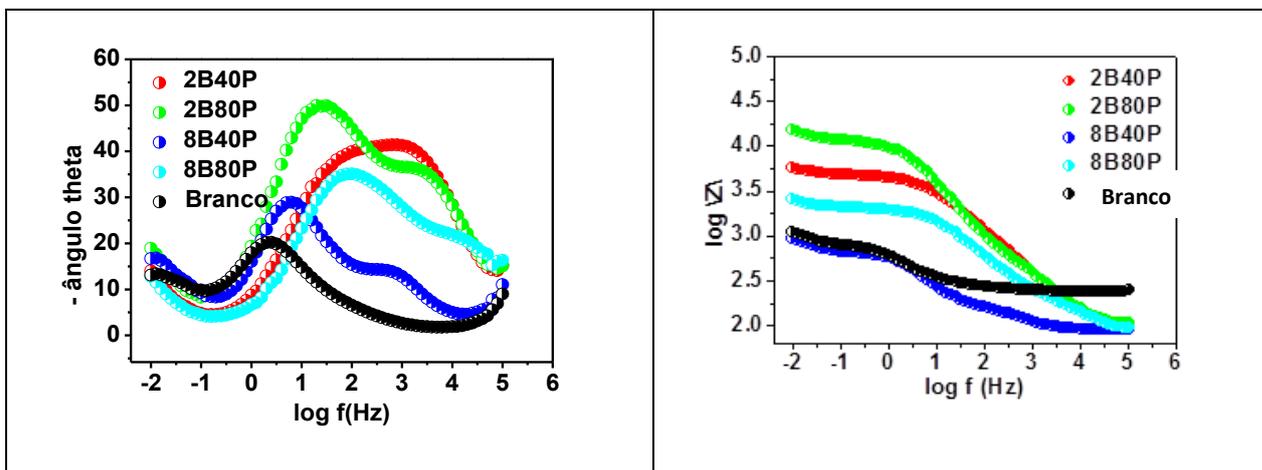


Figura 71: Diagrama de Bode obtido para o aço galvanizado com e sem tratamento em 0.05 M NaCl após 24 horas de imersão.

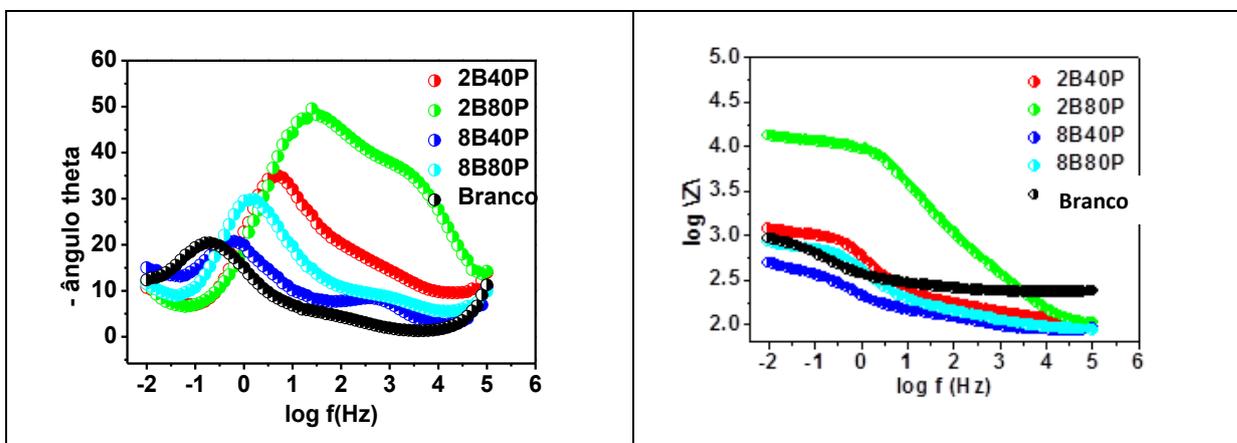


Figura 72: Diagrama de Bode obtido para o aço galvanizado com e sem tratamento em 0.05 M NaCl após 96 horas de imersão.

As Figuras 73 a 77 apresentam as imagens de microscopia ótica obtidas após ensaio de impedância eletroquímica, ou seja, após 96 h de imersão em solução de NaCl 0,05 M. Através da análise das imagens observa-se que as amostras 2B40P e 2B80P apresentaram a formação de uma menor quantidade de produtos de corrosão, confirmando a maior resistência à corrosão apresentada por estes filmes durante os ensaios de impedância eletroquímica.



Figura 73: Imagem da superfície da amostra obtida após ensaio de Impedância eletroquímica com 96 horas de imersão em NaCl 0,05M, para a amostra 8B80P (8% BTSE + 80 g/L PEG).



Figura 74: Imagem da superfície da amostra obtida após ensaio de Impedância eletroquímica, com 96 horas de imersão NaCl 0,05 M para a amostra 8B40P (8% BTSE + 40 g/L PEG).



Figura 75: Imagem da superfície da amostra obtida após ensaio de Impedância eletroquímica, com 96 horas de imersão NaCl 0,05 M, para a amostra 2B80P (2% BTSE + 80 g/L PEG).



Figura 76: Imagem da superfície da amostra obtida após ensaio de Impedância eletroquímica, com 96 horas de imersão NaCl 0,05 M, para a amostra 2B40P (2% BTSE + 40 g/L PEG).

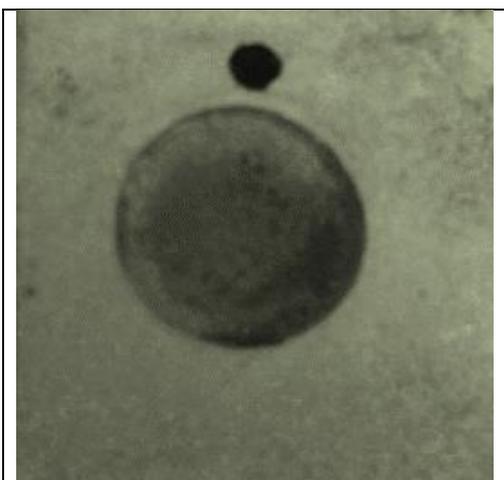


Figura 77: Imagem da superfície da amostra obtida após ensaio de Impedância eletroquímica, com 96 horas de imersão NaCl 0,05 M, para a aço galvanizado.

5.1.3.5 Caracterização mecânica

A Figura 78 apresenta os coeficientes de fricção (COF) em função do tempo de ensaio de desgaste para todos os filmes híbridos estudados. Pode-se observar que, quanto menor a concentração de PEG e de BTSE nas amostras, maior a integridade da película durante o teste de desgaste, ou seja, maior é o tempo necessário para aumentar o coeficiente de fricção. Isso se deve a parte orgânica superior do filme híbrido ser mais flexível, aumentando a resistência ao desgaste, como observado nas imagens ópticas para estes sistemas. Entretanto, o aumento da concentração de silano se mostra prejudicial, já que nas duas amostras com 8% de BTSE os tempos foram menores. Isso pode ser devido ao fato do filme obtido com maior concentração de BTSE ter deixado o filme sem uma boa aderência ao substrato.

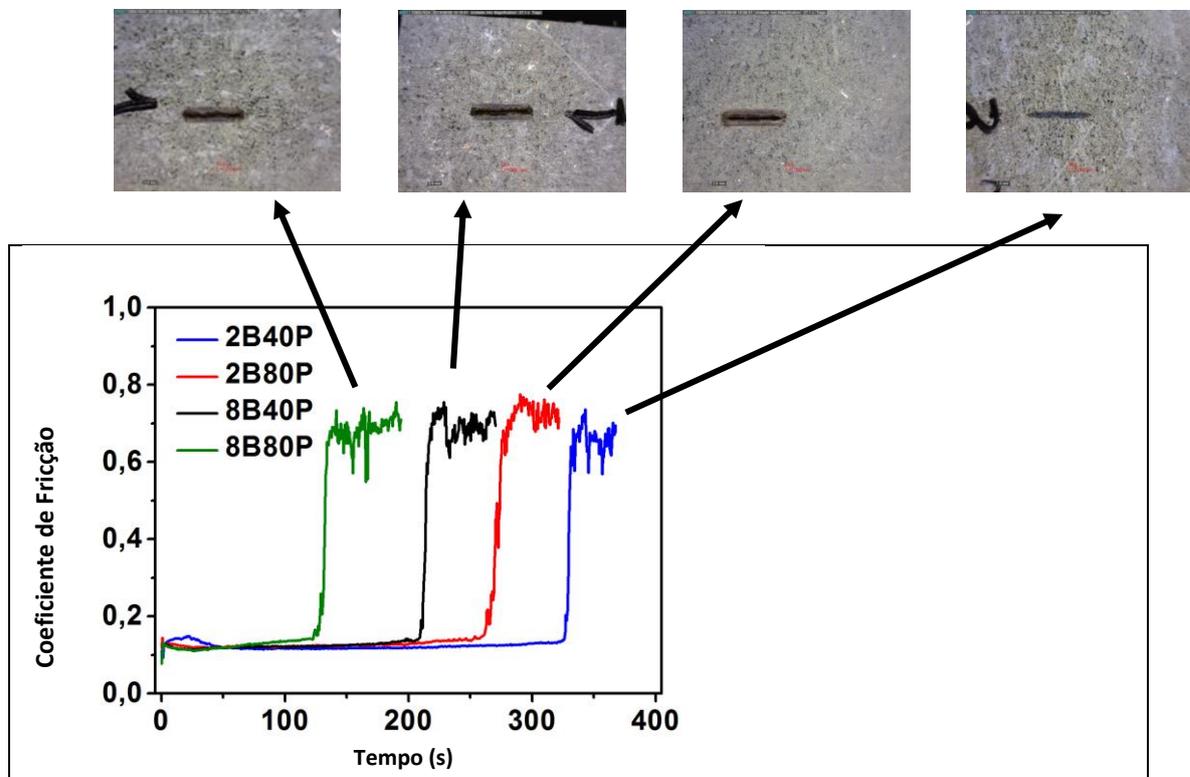


Figura 78: Coeficiente de fricção das amostras de aço galvanizado tratado com filme híbrido.

Na Figura 79, são apresentados os valores dos coeficientes de atrito para os principais constituintes do substrato utilizado para a deposição dos revestimentos. Analisando-se os resultados obtidos na Figura 78 e comparando-as com os da Figura 79, pode-se observar que os coeficientes de atrito das amostras com os filmes híbridos atingiram um valor estabilizado próximo do Fe ($\mu = 0,7$) após o rompimento dos filmes. Isto indica que as películas tinham uma elevada aderência em Zn de tal modo que ao romper o filme híbrido também desgasta o revestimento de Zn.

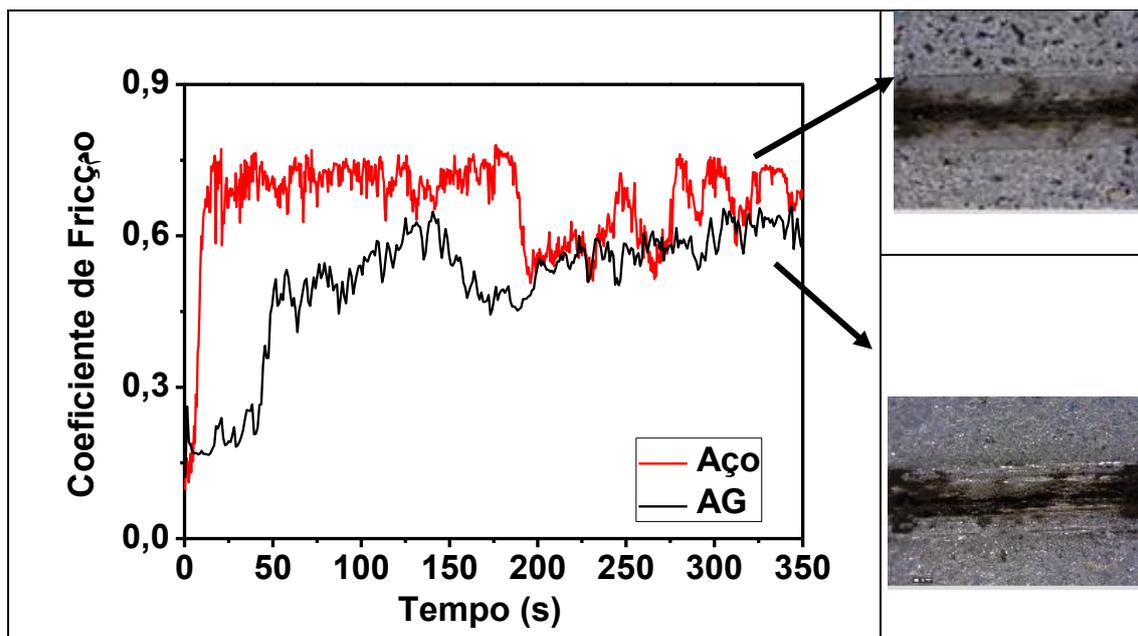


Figura 79: Coeficiente de Fricção do Aço e do Aço Galvanizado.

5.1.4 Avaliação da influência da adição e concentração de PEG no revestimento com silano BTSE contendo inibidor Ce

A Figura 80 mostra as curvas obtidas através do ensaio de potencial de circuito aberto (OCP), realizado em uma solução de NaCl 0.05 M. Analisando-se os valores obtidos de OCP, pode-se observar que, ao final do período de análise, o aço galvanizado sem tratamento com silano apresentou um potencial mais negativo, comparativamente as amostras recobertas com filme híbrido. Todas as amostras com filme híbrido apresentaram um comportamento semelhante ao longo do ensaio, ou seja, mantiveram-se com os potenciais muito próximos entre si.

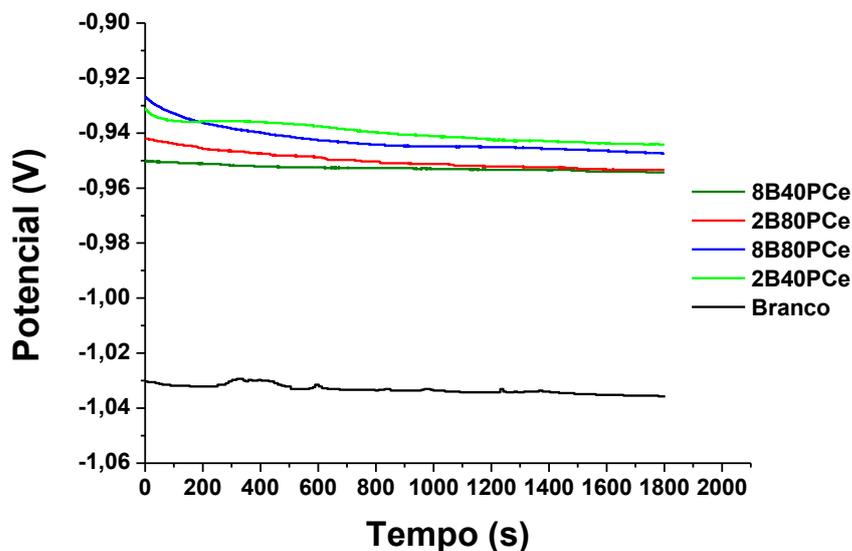


Figura 80: Potencial de Circuito Aberto para as amostras (2B40PCe, 2B80PCe, 8B40PCe e 8B80PCe com Ce) e aço galvanizado sem silano em solução de NaCl (0,05 M).

Pela análise das curvas de polarização (Figura 81 e Tabela 23), é possível observar que os filmes híbridos com adição de inibidor de Ce promoveram um decréscimo nos valores de densidade de corrente (i_{corr}) para as amostras

2B40PCe e 2B80PCe de três ordens de magnitude, comparada ao aço galvanizado sem tratamento, e de uma ordem de magnitude em relação as amostras 8B40PCe e 8B80PCe. Além disso, todas as amostras apresentaram valores mais ativos para E_{corr} em comparação ao aço galvanizado sem tratamento. Isso pode significar a ação do inibidor de Ce no revestimento híbrido. Nota-se ainda que, dentre os filmes híbridos avaliados, os filmes obtidos com menor concentração de BTSE, 2B80Ce e 2B40PCe apresentaram as maiores resistências de polarização comparativamente aos demais. Deste modo, observa-se que estes resultados estão coerentes com os anteriormente discutidos na análise de OCP.

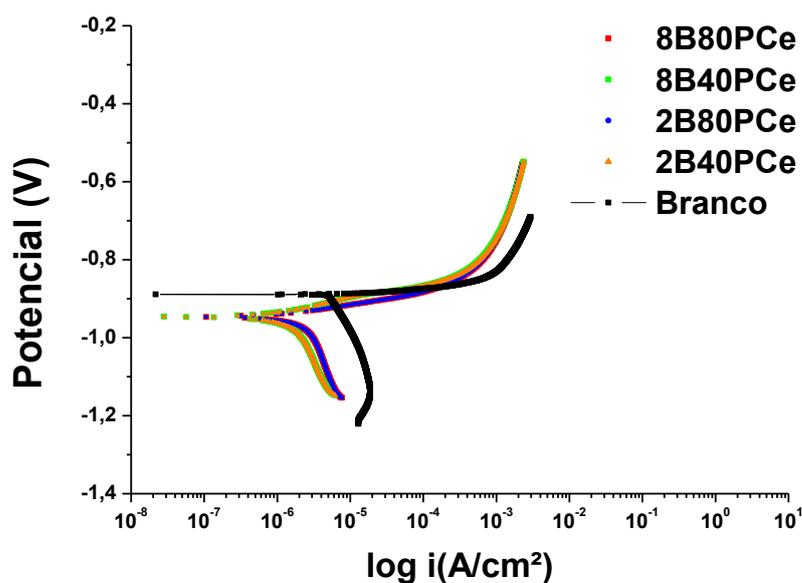


Figura 81: Curvas de Polarização para as amostras (2B40PCe, 2B80PCe, 8B40PCe e 8B80PCe com Ce) e aço galvanizado sem silano em solução de NaCl (0,05 M).

Tabela 23: Resultados obtidos por extrapolação de Tafel.

Amostra	i_{corr} (A/cm ²)	E_{corr} (mV)	R_p (Ω .cm ²)
2B40PCe	$7,44 \times 10^{-7}$	-929	$21,03 \times 10^3$
2B80PCe	$9,82 \times 10^{-7}$	-941	$21,90 \times 10^3$
8B40PCe	$3,68 \times 10^{-6}$	-943	$13,27 \times 10^3$
8B80PCe	$2,68 \times 10^{-6}$	-944	$7,94 \times 10^3$
Branco	$4,07 \times 10^{-4}$	-912	$6,41 \times 10^2$

Na Figura 82, Figura 83, Figura 84 e Figura 85 estão apresentados os diagramas de Nyquist e Bode, respectivamente, obtidos por ensaio de impedância eletroquímica para os tempos de 24 e 96 horas de imersão, em solução de NaCl 0,05 M, para os filmes estudados 2B40PCe, 2B80PCE, 8B40PCe e 8B80PCe.

Analisando os diagramas de Nyquist, nota-se à similaridade apresentada no formato das curvas representativas das amostras revestidas com o filme híbrido, porém, estas apresentam-se bastante diferenciadas em suas magnitudes.

Comparando os comportamentos resistivos de todos os sistemas avaliados, observa-se que os filmes formados com uma menor quantidade do silano BTSE apresentaram os maiores valores de resistência a polarização (Figuras 82 e 83).

Por outro lado, o revestimento sintetizado com uma menor quantidade de PEG (2B40PCe) apresentou a maior dimensão do semicírculo, revelando o melhor desempenho anticorrosivo do mesmo, seguido do revestimento 2B80PCe.

Evidencia-se este comportamento também durante o decorrer de 96 horas de ensaio (Figuras 84 e 85). Além disso, observou-se também que no final das 96 h de imersão, as amostras tratadas com silano BTSE contendo inibidor de Ce apresentaram maior resistência contra a corrosão do que as amostras sem Ce, evidenciando assim a atuação do inibidor de Ce no filme.

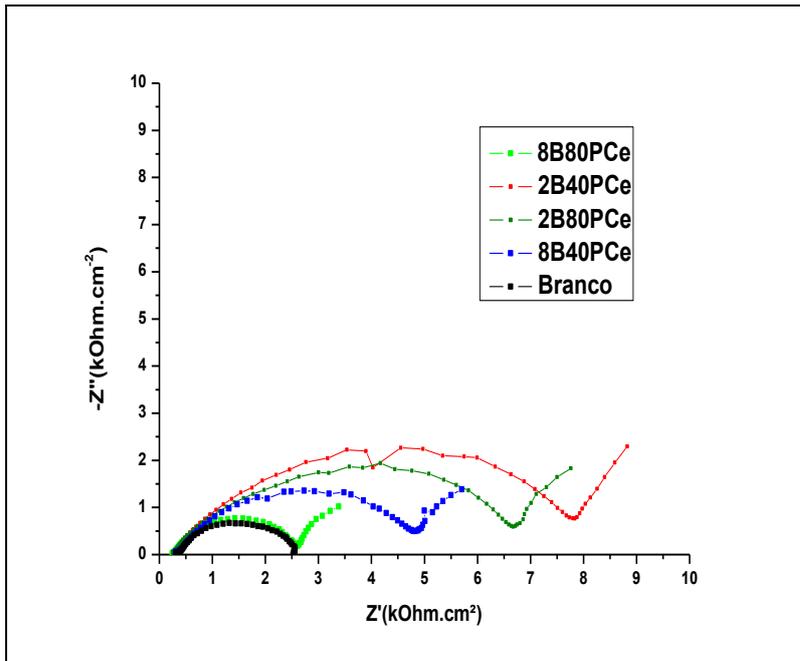


Figura 82: Diagrama de Nyquist obtidos para o aço galvanizado tratado com BTSE + PEG e inibidor Ce e sem tratamento, em 0,05 M NaCl, após 24 horas de imersão.

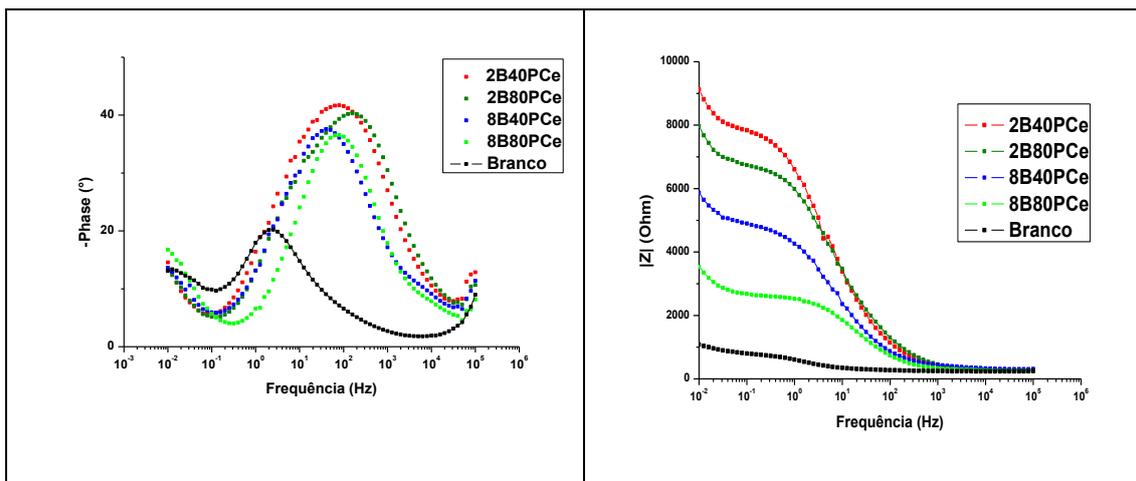


Figura 83: Diagrama de Bode obtido para o aço galvanizado tratado com BTSE + PEG e inibidor Ce e sem tratamento, em 0.05 M NaCl, após 24 horas de imersão.

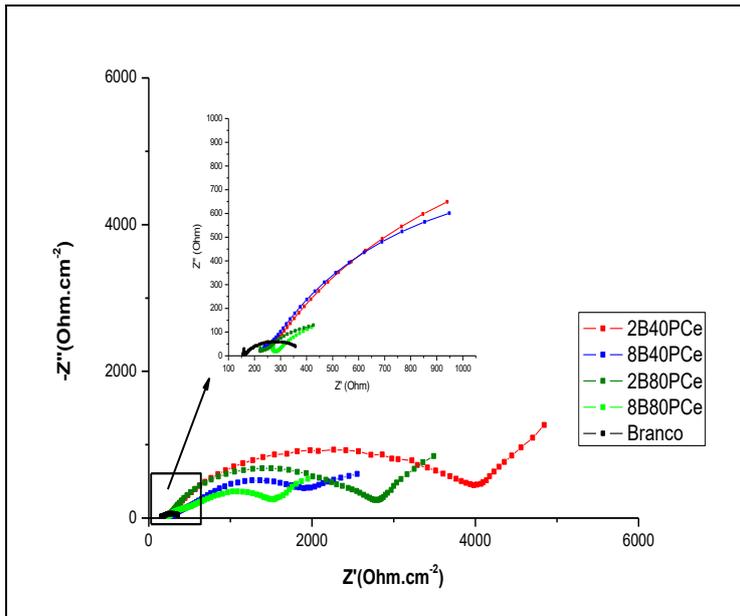


Figura 84: Diagrama de Nyquist obtidos para o aço galvanizado tratado com BTSE + PEG e inibidor Ce e sem tratamento, em 0,05 M NaCl, após 96 horas de imersão.

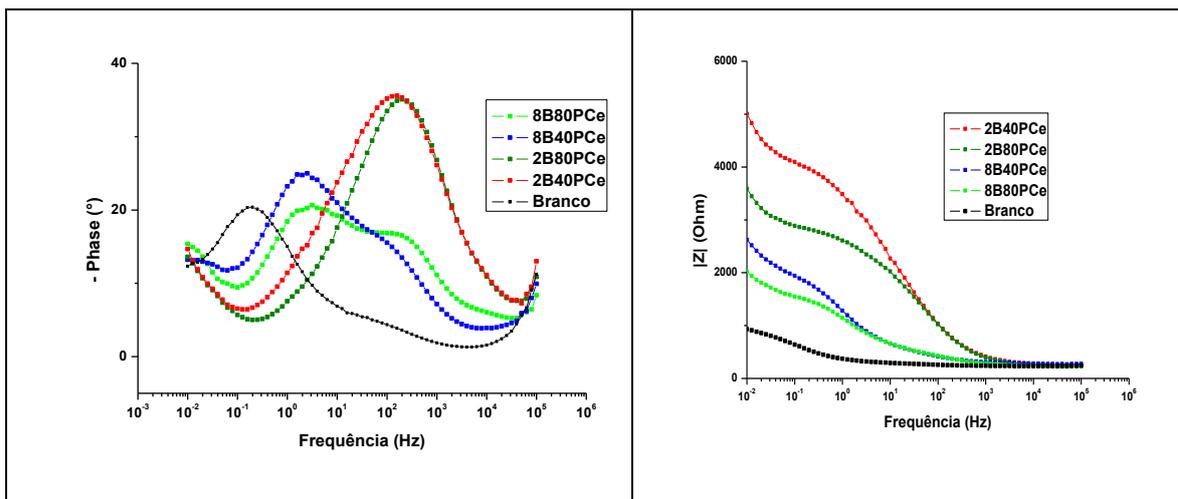


Figura 85: Diagrama de Bode obtido para o aço galvanizado tratado com BTSE + PEG e inibidor Ce e sem tratamento, em 0.05 M, NaCl após 96 horas de imersão.

As Figuras 86 a 89 apresentam as imagens de microscopia ótica obtidas após 96 h de ensaio de impedância eletroquímica em solução de NaCl 0,05 M. Através da análise das imagens observa-se que as amostras 2B40PCe e 2B80PCe apresentaram a formação de uma menor quantidade de produtos de corrosão, confirmando a maior resistência à corrosão apresentada por estes filmes durante os ensaios de impedância eletroquímica. Esses resultados estão de acordo com

os resultados obtidos para as amostras sem inibidor de Ce. Entretanto, analisando as amostras 2B40P, 2B80P, 8B40P e 8B80P (Figuras 73 a 76 respectivamente) e comparando com as amostras com adição de Ce, fica evidenciado a melhora quanto a resistência à corrosão de todos os sistemas com adição de inibidor de Ce depois de 96 h de imersão.

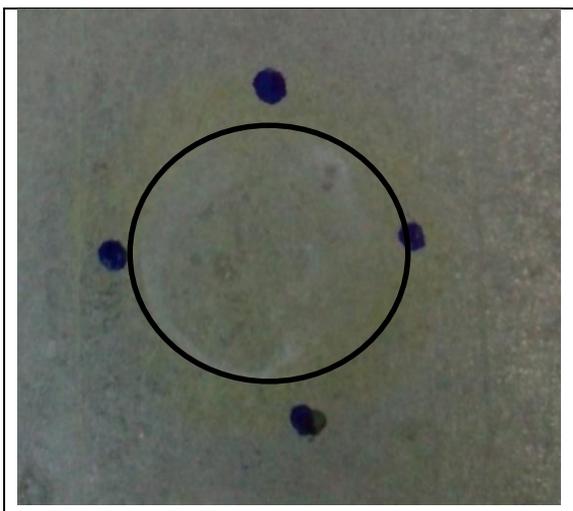


Figura 86: Imagem da superfície da amostra obtida após 96 horas de ensaio de Impedância eletroquímica para a amostra 2B40PCe.

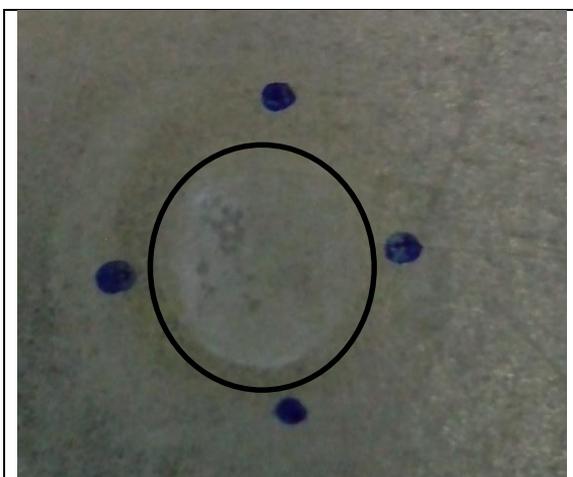


Figura 87: Imagem da superfície da amostra obtida após 96 horas de ensaio de Impedância eletroquímica para a amostra 2B80PCe.

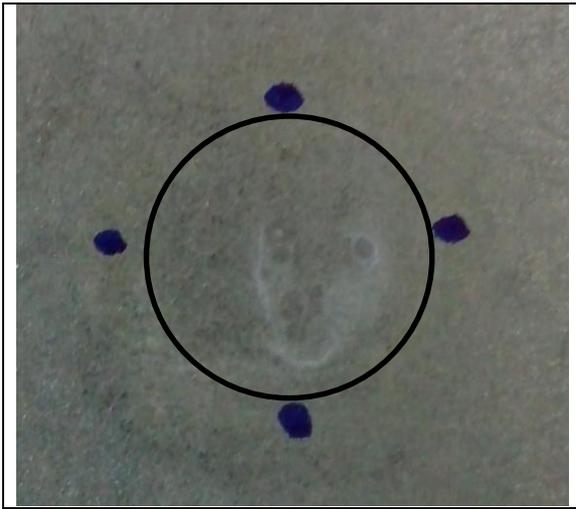


Figura 88: Imagem da superfície da amostra obtida após 96 horas de ensaio de Impedância eletroquímica para a amostra 8B40PCe.

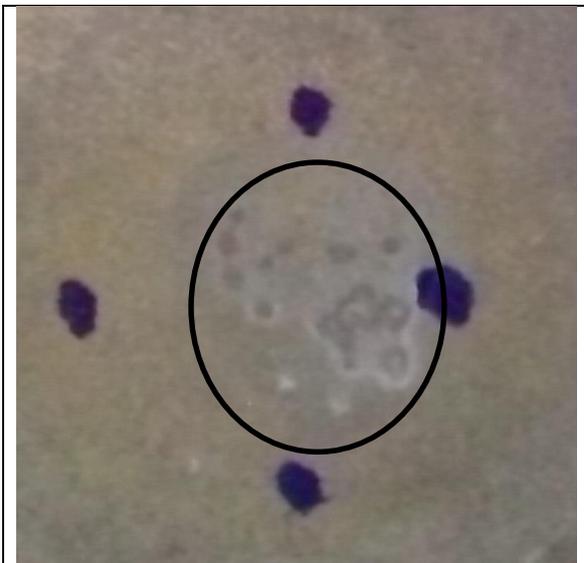


Figura 89: Imagem da superfície da amostra obtida após 96 horas de ensaio de Impedância eletroquímica para a amostra 8B80PCe.

A Figura 90 apresenta os coeficientes de fricção (COF) em função do tempo de ensaio de desgaste para todos os filmes híbridos estudados. Observa-se que a amostra 2B80PCe apresentou melhor resultado entre as amostras estudadas. Além disso, as amostras 2B40PCe e 8B40PCe apresentaram comportamento muito semelhante entre si. Por fim, a amostra 8B80PCe apresentou o pior comportamento mecânico com relação ao desgaste entre as amostras tratadas com PEG. Pode-se observar ainda que a adição de PEG nas amostras resultou

na maior integridade da película durante o teste de desgaste. Isso se deve a parte orgânica superior do filme híbrido ser mais flexível, aumentando a resistência ao desgaste como observado, na nas imagens ópticas para estes sistemas.

Ainda de acordo com a Figura 90, observa-se que o aumento da concentração de silano BTSE, associado ao aumento da concentração de PEG não contribuiu para um melhor resultado frente as amostras com concentração de 2% de BTSE. Isso pode ser devido ao fato do filme obtido com maior concentração de BTSE ter deixado o filme sem uma boa aderência ao substrato. Além disso, todas as amostras tratadas com PEG apresentaram maior resistência mecânica que a amostra cromatizada.

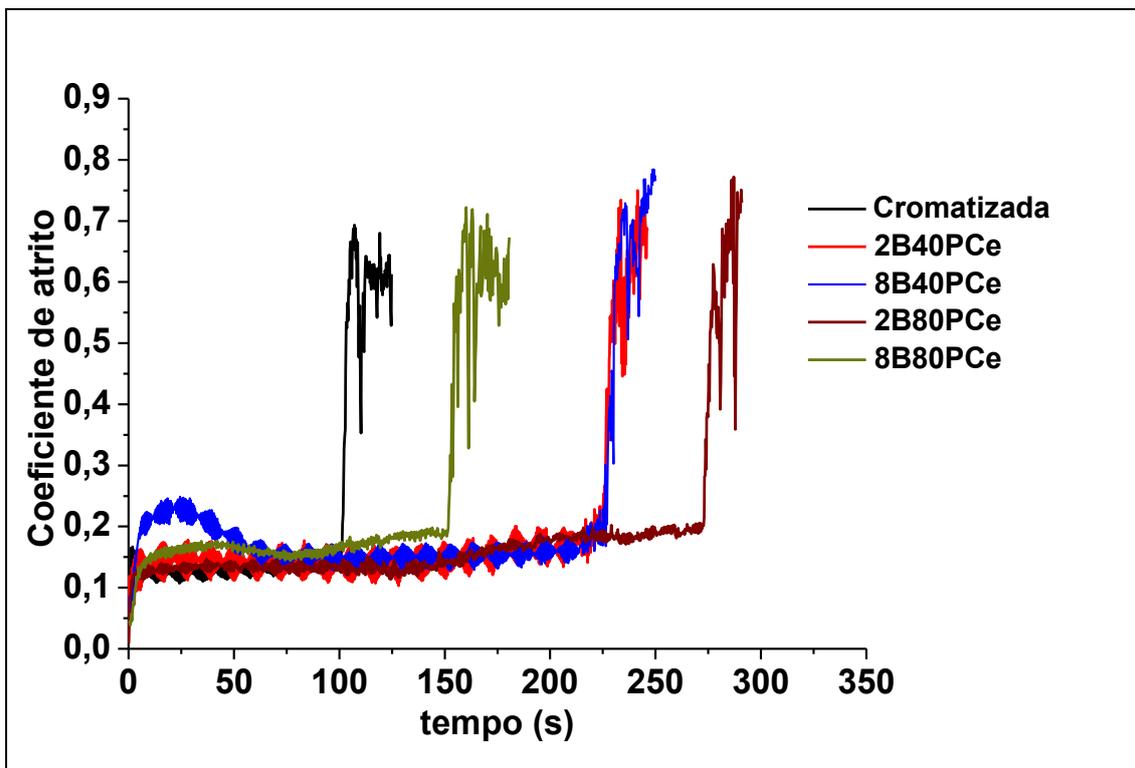


Figura 90: Coeficiente de fricção das amostras de aço galvanizado tratado com filme híbrido contendo Ce.

5.1.5. Conclusões parciais

As amostras de aço galvanizado tratadas com silano BTSE, com e sem adição de inibidor de corrosão de Ce, apresentaram melhora na resistência à corrosão, quando comparadas ao aço galvanizado. Porém, quando comparadas ao aço galvanizado cromatizado (Cr VI), ficaram muito aquém com relação à resistência à corrosão. Isso pode ser devido ao fato do filme cromatizado ser muito mais homogêneo e cobrir melhor a superfície do aço galvanizado. Além disso, cabe salientar que o filme de silano age como barreira e nesse caso se houver trincas e poros no filme o eletrólito vai agir no substrato. O filme cromatizado, ao contrário, vai agir formando um óxido fechando eventuais trincas e poros aumentando a vida útil do revestimento, uma vez que esse óxido é bem estável. Isso ficou bem evidente através dos ensaios eletroquímicos e acelerados de corrosão.

Quando foi adicionado o PEG no silano BTSE, com e sem inibidor de Ce, observou-se uma melhora na resistência a corrosão, comparativamente aos sistemas sem PEG. Além disso, a adição de PEG no silano BTSE modificou a resistência mecânica a abrasão dos filmes estudados, em comparação ao aço galvanizado, com e sem cromatização. A concentração de 2% de BTSE ainda permanece a mais indicada para a proteção do substrato.

5.2. Revestimentos à base de silanos TEOS + TMSM +Ce: avaliação da influência da adição e concentração de PEG

Nesta etapa do presente trabalho, foi estudada a influência da variação da concentração de PEG nas propriedades eletroquímicas e mecânicas do filme de TEOS/TMSM/Ce obtido. A temperatura de cura foi de 90 °C durante 20 minutos em estufa e a velocidade de retirada foi de 10 cm/min com tempo de imersão de 5 min.

5.2.1 Caracterização morfológica

As Figura 91, Figura 92, Figura 93, Figura 94 e Figura 95 mostram as micrografias para as películas híbridas estudadas: T20PCe, T40PCe, T60PCe, T80PCe e T0PCe, respectivamente, antes dos testes eletroquímicos. Pode-se observar a presença de rachaduras nos filmes híbridos com maior concentração de PEG, T40PCe, T60PCe, T80PCe, e para a amostra sem adição de plastificante, T0PCe. Para o último, este fenômeno é mais pronunciado. Segundo a literatura [102], o fato de a amostra T0PCe ter mais rachaduras e delaminação sobre o filme pode estar associada à ausência de agente plastificante, resultando em uma estrutura frágil e porosa, que é característica de filmes híbridos a base de silano TEOS. Para Tomachuk et al [103] a adição do agente plastificante em excesso interfere na hidrólise dos precursores de alcóxido que formam as redes densas entrelaçadas de PEG causando rachaduras nas películas. O sistema T20PCe (Figura 92), que apresenta a menor concentração de PEG (20 gL⁻¹), aparentemente, tem plastificante suficiente incorporado no filme híbrido para promover a elaboração de uma película regular e sem fissuras.

Tal como foi observado por Certhoux et al [104], durante o processo de cura, os componentes orgânicos não polimerizados podem volatilizar e em seguida, há criação de regiões tensionadas e áreas defeituosas, deixando o filme mais susceptível à corrosão nessas regiões.

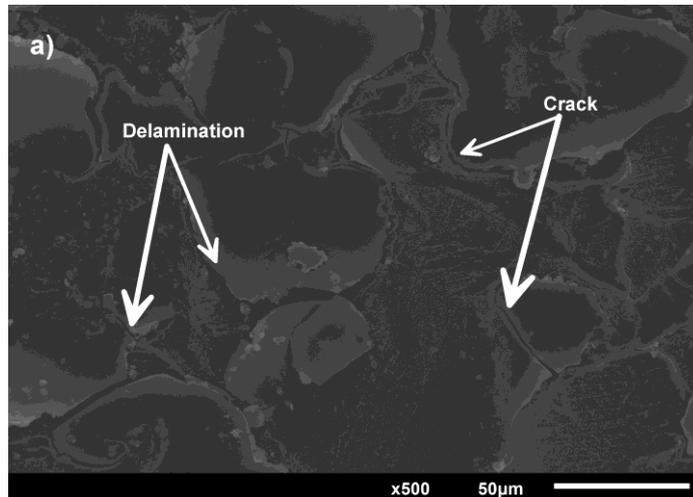


Figura 91: Micrografia obtida no MEV para o sistema T0PCe (TEOS + MTSM + Ce) sem plastificante.

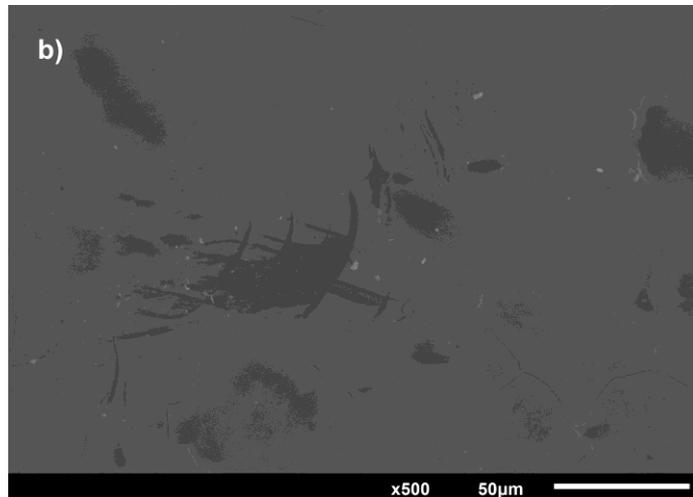


Figura 92: Micrografia obtida no MEV para o sistema T20PCe (TEOS + MTSM + Ce) com 20 gL^{-1} de PEG.

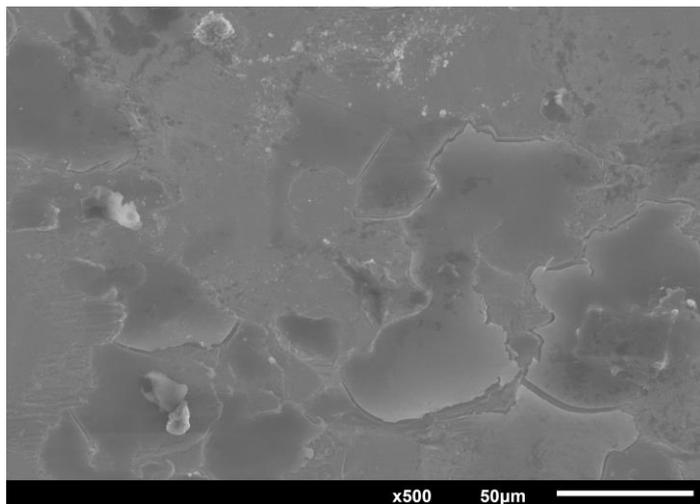


Figura 93: Micrografia obtida no MEV para o sistema T40PCe (TEOS + MTSM + Ce) com 40 gL^{-1} de PEG.

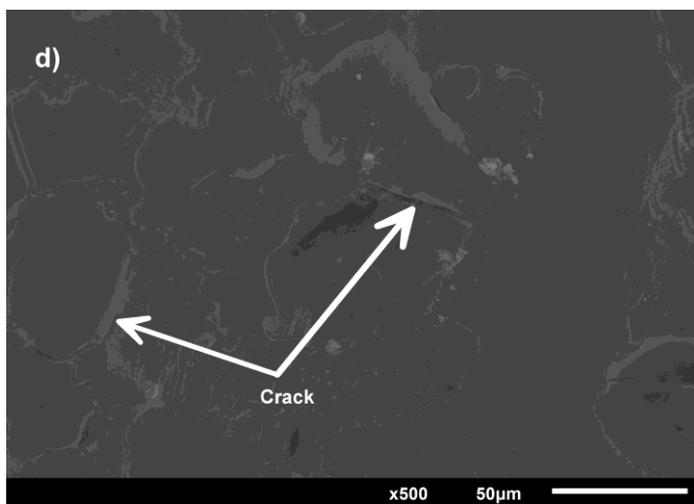


Figura 94: Micrografia obtida no MEV para o sistema T60PCe (TEOS + MTSM + Ce) com 60 gL^{-1} de PEG.

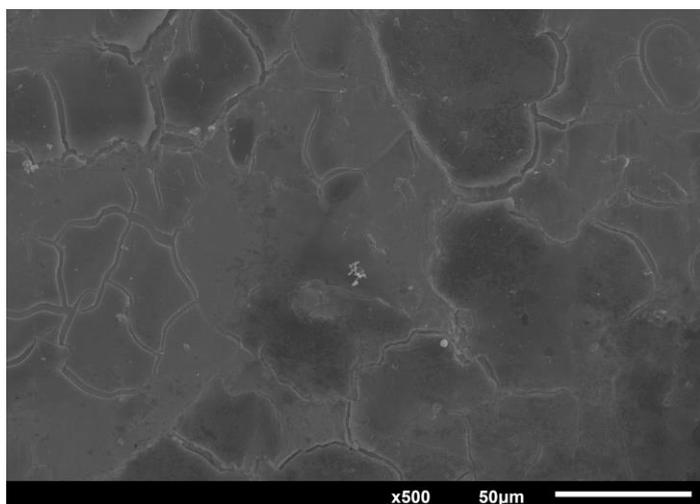


Figura 95: Micrografia obtida no MEV para o sistema T80PCe (TEOS + MTSM + Ce) com 80 gL^{-1} de PEG.

A espessura da camada das películas foi determinada por análise de seção transversal a partir de imagens obtidas por MEV (Figura 96; Figura 97; Figura 98 e Figura 99) e os resultados são apresentados na Tabela 24. As amostras T20PCe e T40PCe apresentaram uma espessura de camada muito próximas e bem acima da amostra sem PEG, evidenciando que a adição de PEG no silano TEOS/TMSM aumentou a espessura da camada. A amostra T60PCe apresentou a maior espessura de todos os sistemas estudados. A amostra T80PCe apresentou espessura de camada maior somente que o sistema sem PEG. Isso indica que grande concentração de plastificante prejudica a formação do filme. Isso está em concordância com a análise de MEV, onde a amostra com maior concentração de PEG apresentou muitas fissuras e delaminação do filme.

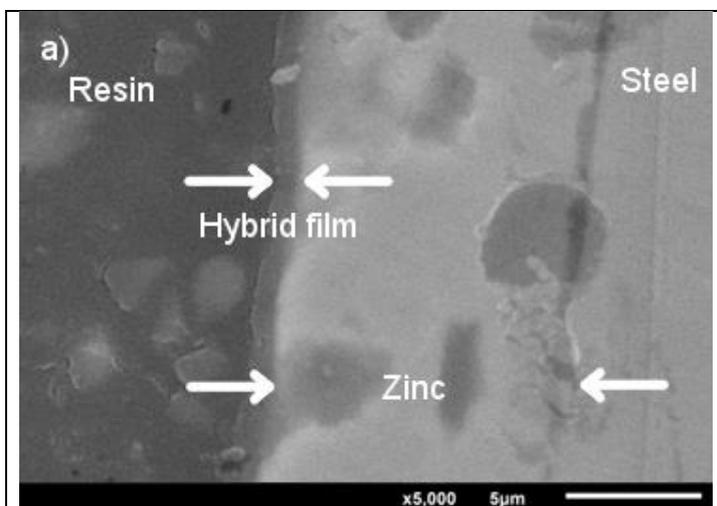


Figura 96: Micrografia obtida no MEV para seção transversal da amostra T0PCe sem PEG.

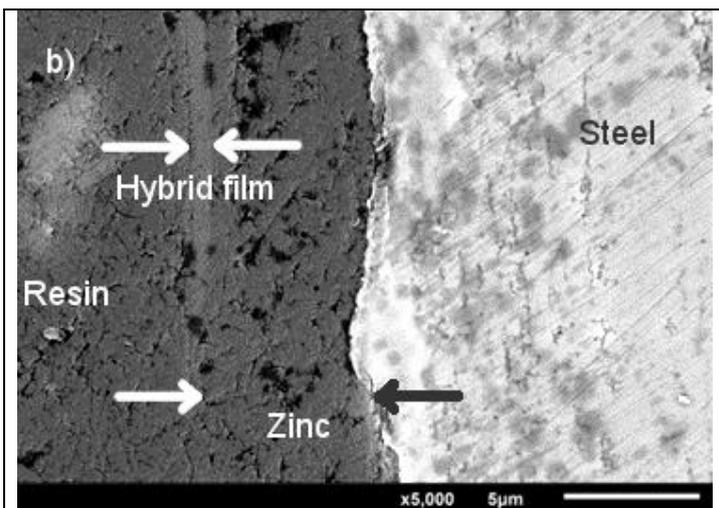


Figura 97: Micrografia obtida no MEV para seção transversal da amostra T20PCe com 20 gL^{-1} .

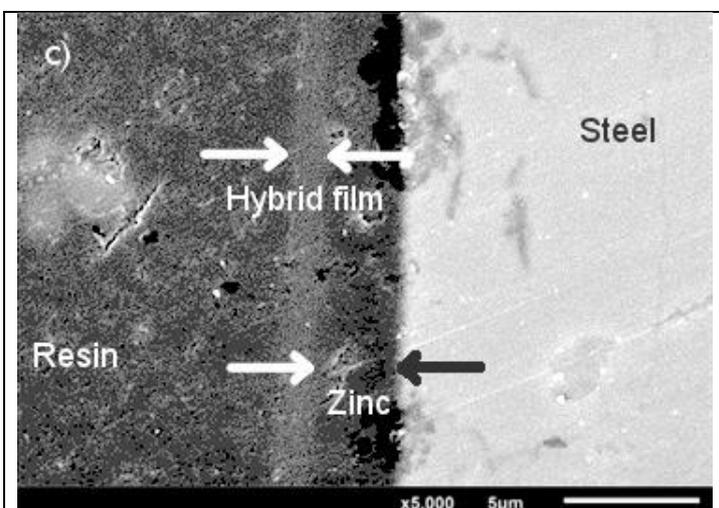


Figura 98: Micrografia obtida no MEV para seção transversal da amostra T40PCe com 40 gL^{-1} .

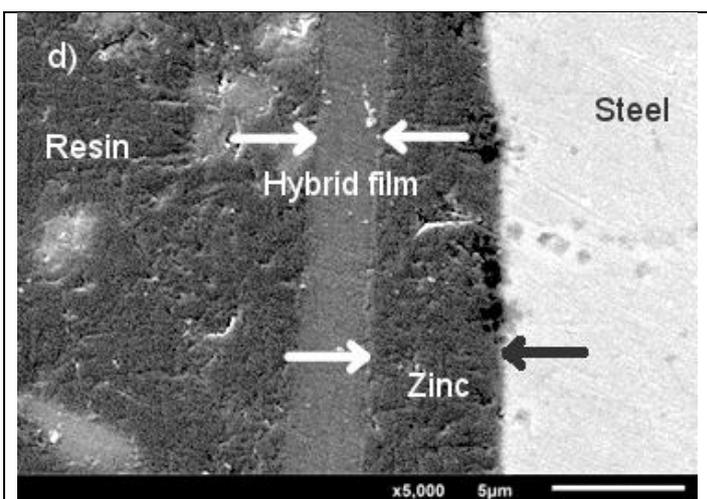


Figura 99: micrografia obtida no MEV para seção transversal da amostra T60PCe com 60 gL^{-1} .

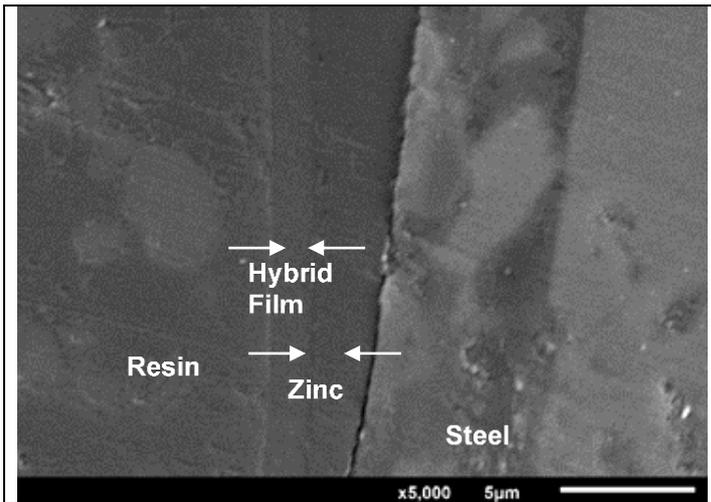


Figura 100: Micrografia obtida no MEV para seção transversal da amostra T80PCe com 80 gL⁻¹.

Tabela 24: Espessura da camada dos filmes híbridos.

Amostra	Espessura (μm)	Desvio padrão (μm)
T20PCe	1,67	0,39
T40PCe	1,71	0,22
T60PCe	2,57	0,27
T80PCe	1,42	0,48
T0PCe	1,04	0,29

A Figura 101, mostra a imagem obtida por distribuição elementar usando EDS para seções transversais das amostras revestidas, mapeando os elementos silício, zinco e ferro.

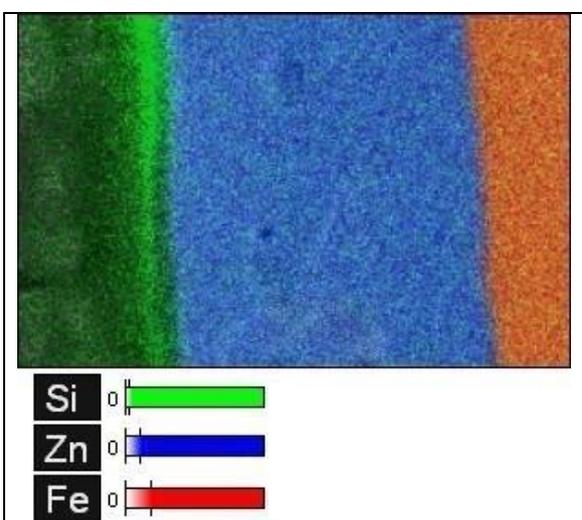


Figura 101: Distribuição dos elementos Si, Zn e Fe na seção transversal do filme híbrido.

5.2.2 Análise Perfilométrica

Através das imagens tridimensionais obtidas por perfilometria óptica para os sistemas estudados (Figura 102; Figura 103; Figura 104; Figura 105; Figura 106 e Figura 107) foi possível observar a variação da rugosidade dos filmes híbridos com a variação da concentração de PEG adicionados ao mesmos. Os valores de rugosidade estão resumidos na Tabela 25. Amostra T20PCe apresentou o menor valor de rugosidade (Figura 103 e Tabela 25) em comparação com todas as amostras estudadas. Isto significa que, neste sistema, se formou uma estrutura regular do filme, compatível com o que indica a literatura, formando monômeros orgânicos com os átomos de silício e, assim, formando uma estrutura cristalina regular, homogênea e compacta [105]. Além disso, a temperatura de 90 ° C parece ter sido suficiente para reticular este filme sem presença de fissuras, como se pode ver nas imagens de MEV (Figura 92). Mesmo assim, todas as amostras com adição de plastificante PEG apresentaram menor rugosidade que o aço galvanizado e a amostra de silano sem PEG, T0PCe. Portanto, a presença de plastificante no revestimento sobre a superfície de aço galvanizado rugosa e heterogênea aumenta a espessura da camada de forma uniforme e homogênea. No entanto, concentrações mais elevadas de plastificante (40, 60 e 80 gL⁻¹) produziram valores de rugosidade mais elevados em comparação com T20PCe amostra (20 gL⁻¹), que pode ser associada com o fenômeno observado por Certhoux et al [79]; a não polimerização de componentes orgânicos volatilizam durante o processo de cura, o que contribui para o aumento da rugosidade da película.

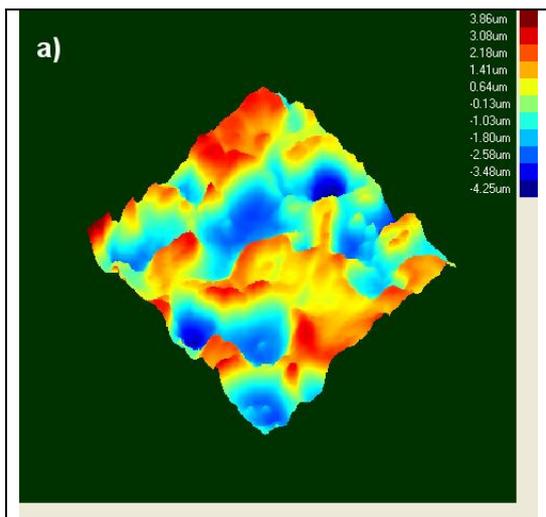


Figura 102: Imagem obtida através do ensaio de perfilometria para amostra T0PCe (sem PEG).

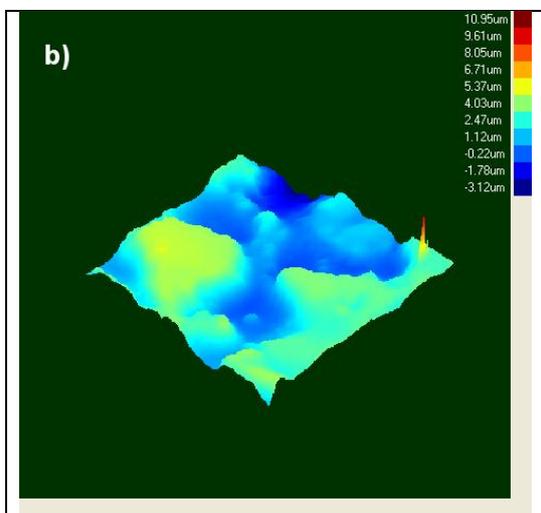


Figura 103: Imagem obtida através do ensaio de perfilometria para amostra T20PCe (20 g.L⁻¹ de PEG).

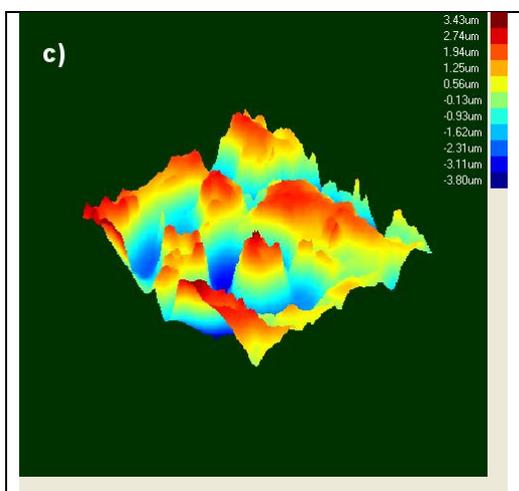


Figura 104: Imagem obtida através do ensaio de perfilometria para amostra T40PCe (40 g.L⁻¹ de PEG).

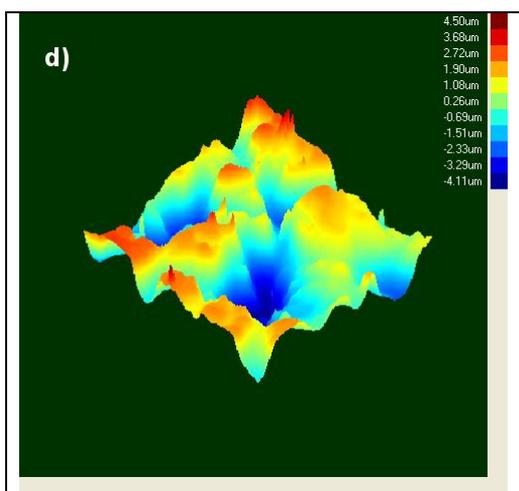


Figura 105: Imagem obtida através do ensaio de perfilometria para amostra T60PCe (60 g.L⁻¹ de PEG).

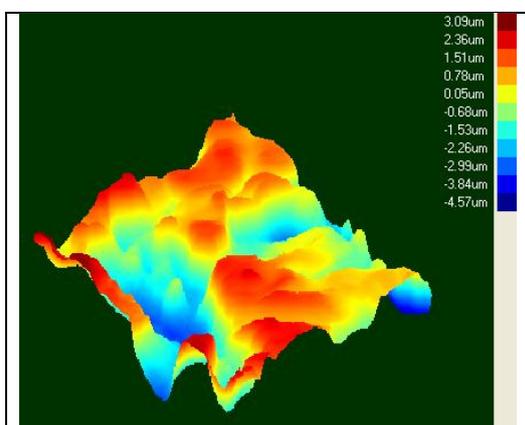


Figura 106: Imagem obtida através do ensaio de perfilometria para amostra T80PCe (80 g.L⁻¹ de PEG).

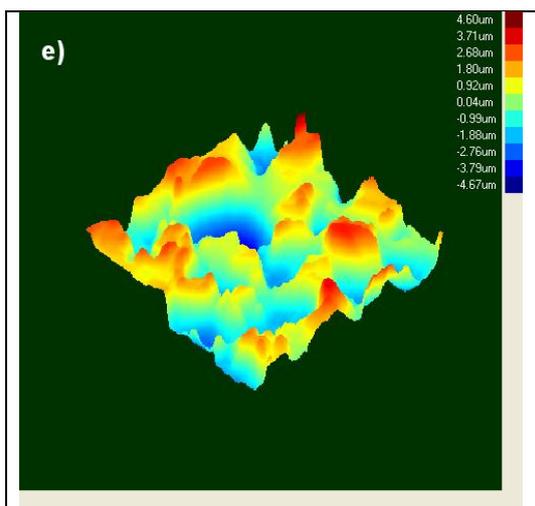


Figura 107: Imagem obtida através do ensaio de perfilometria para amostra de aço galvanizado.

Tabela 25: Tabela comparativa da rugosidade entre os sistemas estudados por Perfilometria.

Amostra	Rugosidade		
	R_a média (μm)	R_{ms} média (μm)	R_t Pico a pico médio (μm)
T20PCe	$1,20 \pm 0,17$	$1,34 \pm 0,24$	$7,83 \pm 0,8$
T40PCe	$1,28 \pm 0,19$	$1,52 \pm 0,29$	$7,23 \pm 0,83$
T60PCe	$1,31 \pm 0,22$	$1,58 \pm 0,26$	$8,61 \pm 0,88$
T80PCe	$1,25 \pm 0,27$	$1,51 \pm 0,29$	$7,66 \pm 0,73$
T0PCe	$1,40 \pm 0,18$	$1,62 \pm 0,33$	$8,10 \pm 0,71$
Branco	$1,34 \pm 0,25$	$1,60 \pm 0,31$	$9,27 \pm 0,83$

5.2.3 Ângulo de Contato

Imagens da determinação do ângulo de contato através do método da gota séssil estão representadas nas Figura 108, Figura 109 e Figura 110. A Tabela 26 apresenta um resumo dos valores dos ângulos de contato para os diferentes sistemas estudados. Os filmes híbridos T20PCe e T40PCe apresentaram maior ângulo de contato, seguidos da amostra T60PCe e, conseqüentemente, menor molhabilidade, indicando que a adição de plastificante, até uma certa concentração, favorece a hidrofobicidade da amostra.

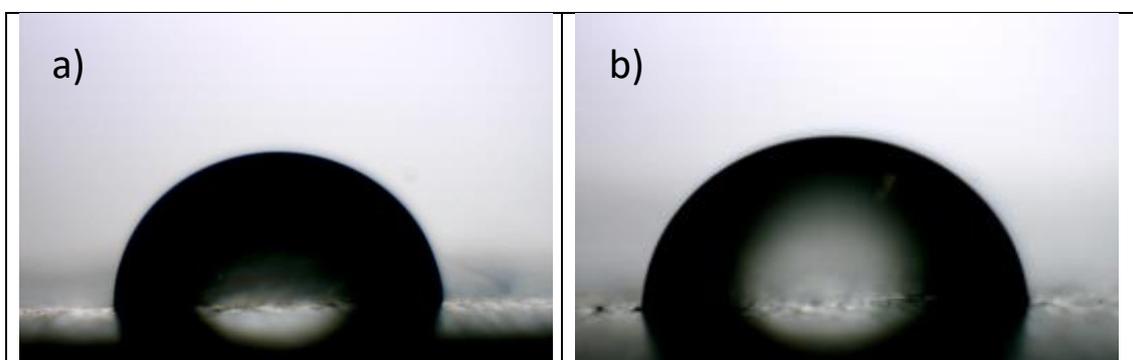


Figura 108: Imagem do ângulo de contato pelo método da gota séssil: (a) T20PCe, (b) T40PCe

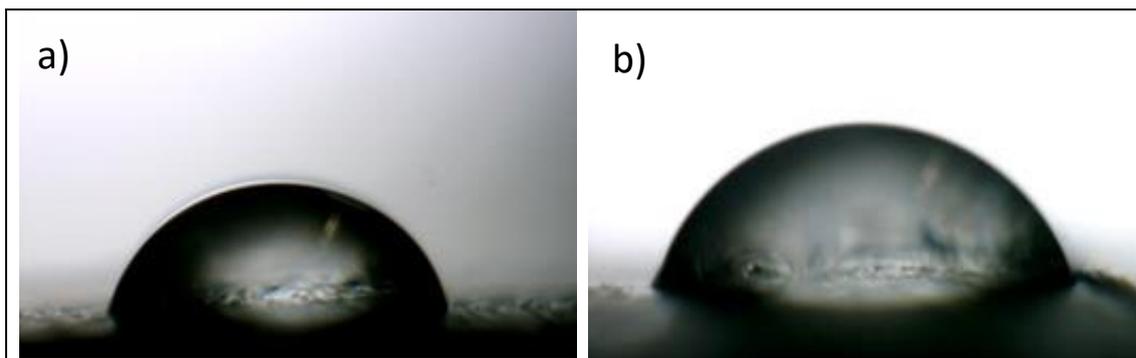


Figura 109: Imagem do ângulo de contato pelo método da gota séssil: (a) T60PCe, (b) T80PCe

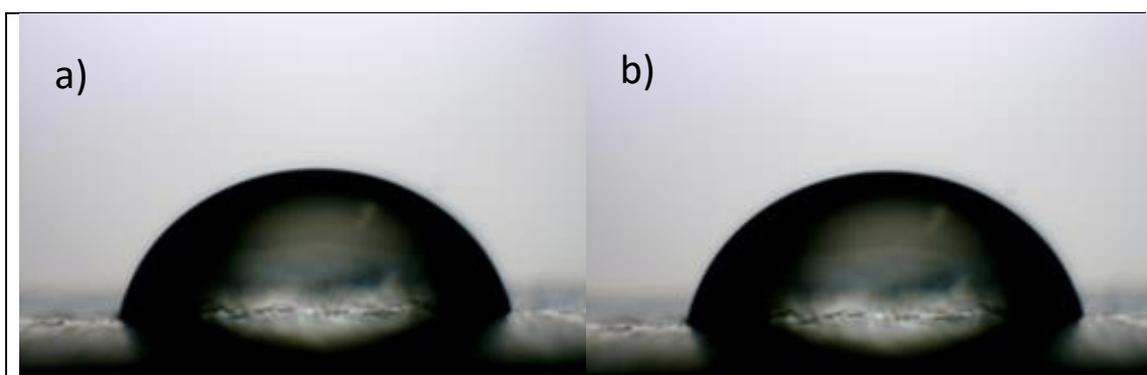


Figura 110: Imagem do ângulo de contato pelo método da gota séssil: (a) para o aço galvanizado, (b) T0PCe.

Tabela 26: Ângulos de contato para os diferentes sistemas estudados pelo método de gota séssil.

Amostra	Ângulo de contato	Desvio Padrão
T20PCe	80°	4.23
T40PCe	80°	2.95
T60PCe	73°	1.58
T80PCe	61°	5.87
T0PCe	71°	3.20
Branco	66°	0.53

5.2.4 Caracterização eletroquímica

O ensaio de Potencial de Circuito Aberto (OCP) foi realizado em solução de NaCl a 0,05 M. As curvas são mostradas na Figura 111. Observa-se que os potenciais dos filmes híbridos estão deslocados para valores mais positivos em relação ao aço galvanizado sem revestimento, ou seja, todas as amostras apresentaram um valor de potencial de corrosão mais nobre do que o substrato.

Este comportamento está associado com a camada de barreira entre o substrato e o eletrólito fornecido pelos filmes híbridos[103]. Além disso, dentre as amostras estudadas, na T20PCe e T60PCe verificou-se que este comportamento é reforçado pela superfície mais regular obtida para a amostra T20PCe, como se vê na imagem de MEV da Figura 92, onde também foi observado a menor rugosidade da superfície (Tabela 25 e Figura 103, Figura 104, Figura 105 e Figura 106), bem como o valor de espessura de camada mais elevado encontrado para a amostra T60PCe (Tabela 24).

No entanto, para a amostra com maior concentração do plastificante polietileno-glicol, ou seja, amostra T80PCe e também a amostra sem PEG (T0PCe) observou-se que ficaram com potencial de circuito aberto muito perto do aço galvanizado sem revestimento. Isto mostra a fragilidade destes revestimentos, permitindo a permeação do eletrólito através do filme. Embora a formulação de sistemas com maior concentração de PEG, como as amostras T80PCe, tenha promovido um aumento na espessura da camada (Figura 98 e Tabela 24), em comparação com o sistema sem PEG (T0PCe), é formada uma estrutura porosa e fraca devido à formação de cadeias entrelaçadas de PEG denso formado apenas por ligações fracas (ligações de hidrogênio), causando rachaduras e

delaminação dos filmes formados, contribuindo para o mau desempenho desses sistemas em relação à resistência à corrosão [106].

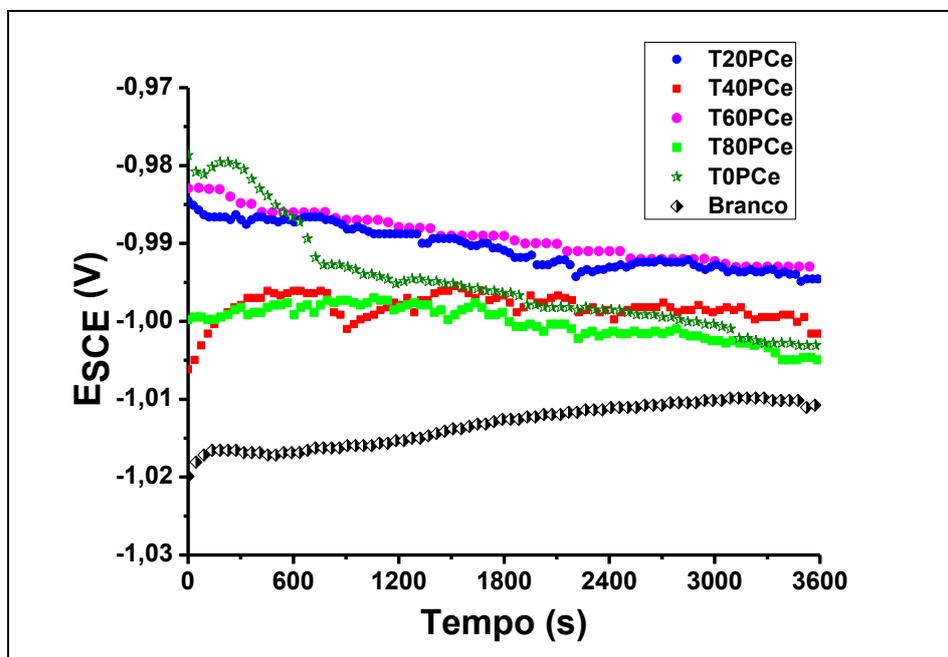


Figura 111: Curva de Potencial de circuito aberto para os filmes (T20PCe, T40PCe, T60PCe, T80PCe e T0PCe) e aço galvanizado sem tratamento com filme híbrido.

Na Figura 112 são mostradas curvas de polarização para as amostras estudadas. Através da extrapolação das retas de Tafel, determinou-se a corrosão de corrente (i_{corr}), potencial de corrosão (E_{corr}) e a resistência de polarização (R_p), Tabela 25.

Os resultados mostraram que todos os filmes híbridos estudados promoveram o aumento da resistência de polarização (R_p) e o decréscimo dos valores de densidade de corrente de corrosão (i_{corr}) em relação ao aço galvanizado, evidenciando o comportamento de proteção desses filmes. Quando comparou-se as regiões catódicas das curvas de polarização, observou-se que a densidade de corrente obtida para todas as amostras em um mesmo potencial (-1000 mV) observou-se a seguinte ordem T60PCe < T20PCe < T40PCe < T80PCe < T0PCe

< Branco. A reação catódica das películas híbridas diminuiu, significativamente, em relação ao aço galvanizado sem revestimento por ação do inibidor de cério como inibidor da reação catódica do filme híbrido.

Além disso, observa-se a película T60PCe mostrou o melhor desempenho entre os filmes híbridos estudados, isto indica que, embora a concentração de 60 g / L de polietileno-glicol tenha sido insuficiente para impedir que as tensões provocadas pelos precursores de silano (TEOS) e TMSM durante a hidrólise e condensação (Figura 94), observa-se que a adição de plastificante aumentou significativamente, a espessura da película, reduzindo as fissuras em comparação com a amostra sem PEG (T0PCe) [107].

Este resultado está de acordo com a análise do ângulo de contato (Tabela 26), onde as amostras T20PCe, T40PCe e T60PCe apresentaram respectivamente maior ângulo de contato e assim menor molhabilidade em relação ao revestimento sem plastificante. Por outro lado, a formulação do filme híbrido T0PCe apresentou uma estrutura completamente porosa tornando o filme híbrido frágil, agindo assim para a fraca proteção contra a corrosão, como se observa nas imagens de MEV da Figura 95 [108,109].

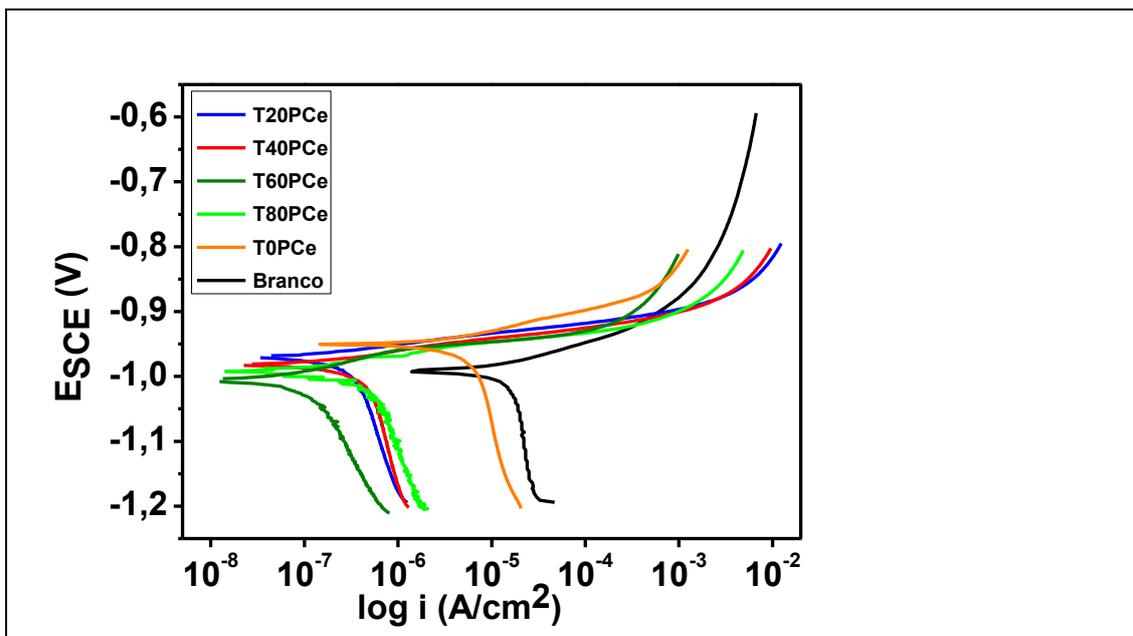


Figura 112: Curvas de Polarização para os filmes híbridos T20PCe, T40PCe, T60PCe, T80PCe, T0PCe e para o aço galvanizado sem tratamento com filme híbrido.

Tabela 27: Resultados obtidos por extrapolação de Tafel.

Amostra	i_{corr} (A/cm ²)	E_{corr} (mV)	R_p (Ω.cm ²)
T20PCe	$1,1 \times 10^{-8}$	-1002	$1,6 \times 10^8$
T40PCe	$4,1 \times 10^{-7}$	-966	$5,6 \times 10^7$
T60PCe	$2,3 \times 10^{-7}$	-979	$4,4 \times 10^7$
T80PCe	$8,2 \times 10^{-6}$	-950	$3,2 \times 10^6$
T0PCe	$1,5 \times 10^{-6}$	-989	$9,6 \times 10^5$
Branco	$4,0 \times 10^{-5}$	-992	$6,4 \times 10^2$

Na Figura 113, Figura 114, Figura 115, e Figura 116, são mostrados os diagramas de Nyquist e Bode obtidos por ensaio de impedância eletroquímica para as películas estudadas, T20PCe, T40PCe, T60PCe, T80PCe e T0PCe, e aço galvanizado sem revestimento realizada durante 96 horas em uma solução de 0,05 M de NaCl. Através dos diagramas de Nyquist (Figura 113; Figura 115) nota-se que, todos os filmes estudados apresentaram fenômenos semelhantes durante as 96 h de ensaio. As amostras T20PCe, T40PCe T60PCe

apresentaram valores de resistência muito próximos e bem superiores as demais amostras. Além disso, ambas apresentaram dois fenômenos bem distintos, sendo um em alta frequência, devido ao filme híbrido, e uma em média baixa que pode ser atribuído a interface metal/óxido [110]. Além disso, as amostras T20PCe e T60PCe apresentaram maiores diâmetros capacitivos e maiores valores do módulo de impedância na região de baixa frequência, revelando desta forma o caráter protetivo destes filmes [111].

Além disso, comparando as amostras T20PCe e T60PCe com o aço galvanizado, verificou-se que essas amostras mostraram uma resistência com duas ordens de magnitude maior durante as 96 horas de imersão em 0,05 M de NaCl, demonstrando a ação protetora do filme híbrido em aço galvanizado em relação à resistência à corrosão.

Por outro lado, a amostra sem PEG (T0PCe) e com maior concentração de PEG (T80PCe) apresentaram menores valores de resistência durante as 96 h de ensaio em 0,05 M de NaCl. Esse comportamento revelou a fragilidade destes revestimentos, permitindo a permeação do eletrólito através do filme. Embora a formulação destes sistemas tenha promovido uma espessura de camada crescente (Tabela 24), devido à adição do agente plastificante, esta formou uma estrutura porosa e fraca, contribuindo para o mau desempenho destas amostras em relação à resistência à corrosão e, conseqüentemente, não resistindo a longos períodos de imersão.

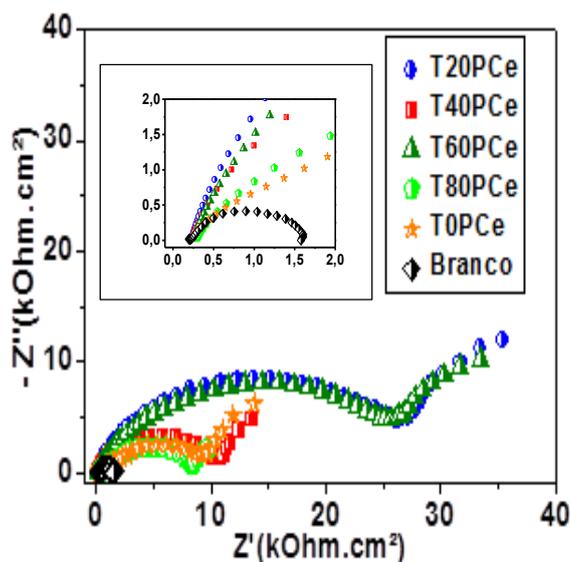


Figura 113: Diagrama de Nyquist obtido para os filmes híbridos T20PCe, T40PCe, T60PCe, T80PCe, T0PCe e para o aço galvanizado sem tratamento com filme híbrido em 0,05 M NaCl após 24 horas de imersão.

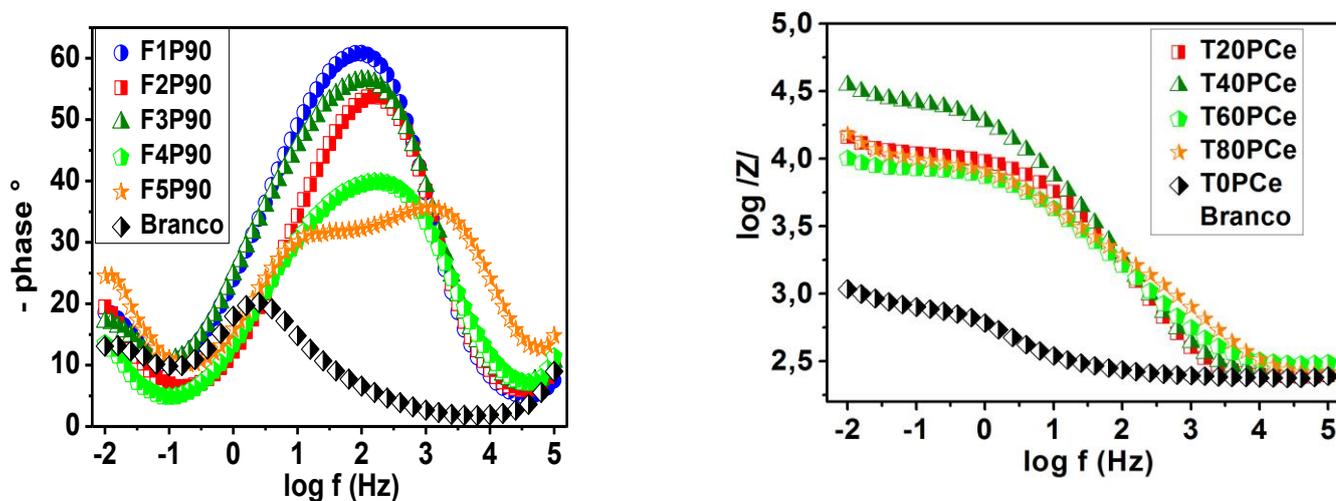


Figura 114: Diagrama de Bode obtido para os filmes híbridos T20PCe, T40PCe, T60PCe, T80PCe, T0PCe e para o aço galvanizado sem tratamento com filme híbrido, em 0,05 M NaCl após 24 horas de imersão.

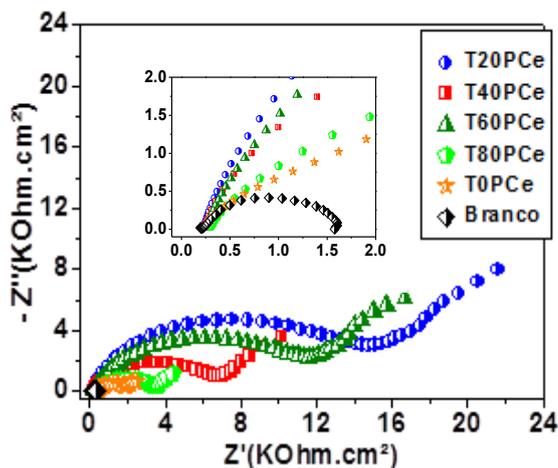


Figura 115: Diagrama de Nyquist obtido para os filmes híbridos T20PCe, T40PCe, T60PCe, T80PCe, T0PCe e para o aço galvanizado sem tratamento com filme híbrido em 0,05 M NaCl após 96 horas de imersão.

Os diagramas de Bode (Figura 114 e Figura 116) mostraram que, em 24 horas de imersão, os sistemas T20PCe, T40PCe e T60PCe demonstraram maior ângulo de fase e maiores valores de módulo de impedância e permaneceram assim durante as 96 horas de imersão, quando comparado com os sistemas T80PCe, T0PCe e aço galvanizado sem revestimento. Esta boa resposta com relação a resistência à corrosão está associada com a adição de PEG, que, em concentrações de 20, 40 e 60 g/L, melhoraram a hidrólise e condensação, aumentando a espessura da camada e assim melhorando o efeito de barreira contra a corrosão.

O sistema T80PCe, que tem uma elevada concentração de PEG (80 g / L), apresentou valores mais baixos de resistência, ângulo de fase e módulo de impedância, indicando que pode ter havido uma ramificação excessiva do revestimento orgânico, devido à hidrólise e condensação ficar mais lenta, e também devido às cadeias entrelaçadas de PEG, impedindo, assim, a formação e reação dos grupos silanol com grupos siloxano [112]. Dessa forma, como

consequência, existe a formação de películas irregulares com trincas e poros que apresentaram menor resistência à corrosão. No entanto, todos os filmes híbridos com a adição de plastificantes mostraram melhor comportamento eletroquímico do que o filme híbrido sem PEG (T0PCe) e de aço galvanizado sem revestimento.

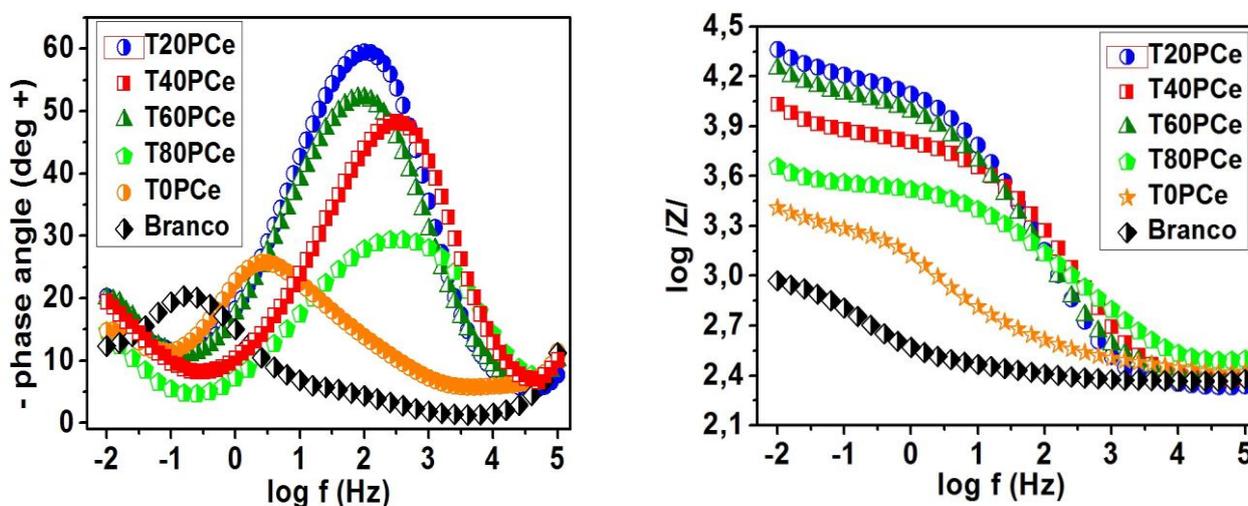


Figura 116: Diagrama de Bode obtido para os filmes híbridos T20PCe, T40PCe, T60PCe, T80PCe, T0PCe e para o aço galvanizado sem tratamento com filme híbrido, em 0,05 M NaCl, após 96 horas de imersão.

Uma interpretação mais detalhada das medidas de EIS foi realizada pelo ajuste das medidas experimentais obtidas, usando modelos de circuitos elétricos equivalentes que foram propostos para simular o comportamento eletroquímico dos revestimentos estudados (Figura 117).

As Tabelas 28 a 32, apresentam os valores dos parâmetros elétricos obtidos pelo ajuste do circuito elétrico equivalente a partir dos dados experimentais de EIS, obtidos para os filmes híbridos T20PCe, T40PCe, T60PCe, T80PCe e T0PCe para 96 h de imersão em uma solução 0,05 M NaCl. Vale ressaltar, no entanto,

que para todas as amostras estudadas não foi possível ajustar as curvas de impedância da primeira hora de imersão, devido à sua instabilidade em solução. Em todos os circuitos a capacitância foi substituída por um CPE, a fim de levar em conta que os sistemas não são ideais. Nestes circuitos (Figura 117), R_{ele} representa a resistência do eletrólito, R_{sil} e CPE_{sil} representam, respectivamente, a resistência de um elemento de fase constante, associado à resistência da barreira filme híbrido. No mesmo circuito, R_{ox} e CPE_{ox} representam a resistência de um elemento de fase constante, indicando uma aceleração do processo interfacial associada com o óxido de zinco sobre a superfície do substrato.

O mesmo modelo de circuito equivalente (Figura 117-a) foi proposto para a simulação em todos os momentos de imersão estudados (24, 48, 72 e 96 horas), do comportamento eletroquímico de amostras T20PCe, T40PCe e T60PCe. Estas amostras apresentaram duas constantes de tempo, uma em alta frequência, associado à resistência da barreira do filme híbrido, e o outro representa um elemento em baixas frequências, que foram atribuídos a um determinado óxido, presente na interface metal / revestimento. Este comportamento foi observado por outros autores [113,114].

Para as amostras T80PCe e T0PCe foi proposto outro modelo de circuito equivalente (Figura 117-b), onde R_{cp} e CPE_{cp} foram adicionados e representam, respectivamente, o processo de corrosão desenvolvido junto ao metal. Dessa forma, confirmando a menor resistência à corrosão destes sistemas.

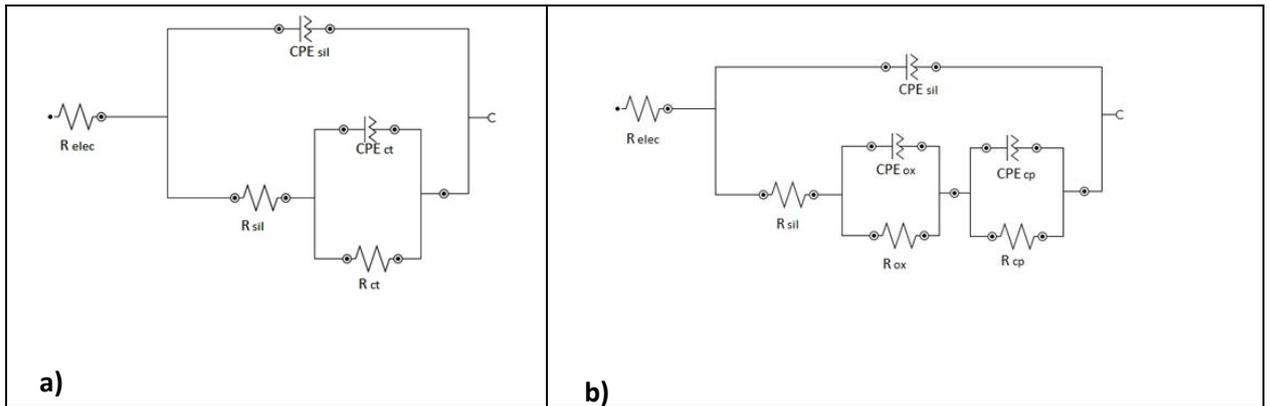


Figura 117: Circuito Equivalente para (a) T20PCe, T40PCe e T60PCe e (b) T80PCe e T0PCe.

A resistência do revestimento de silano R_{sil} pode ser estimada pelo diagrama de Nyquist, em altas frequências. As amostras T20PCe e T60PCe apresentaram valores muito similares, em torno de 23 a 24 $k\Omega \cdot cm^2$, para as 24 horas de imersão (Tabela 28 e Tabela 30). Depois disso, foi observada uma diminuição nos valores de impedância, mas ambas as amostras T20PCe e T60PCe mantiveram valores de resistência bem próximos entre si.

Durante o ensaio de EIS, a resistência do óxido R_{ox} , para as amostras T80PCe (Tabela 31) e T0PCe (Tabela 32), mostrou um valor mais baixo em comparação com outros sistemas T20PCe (Tabela 28), T40PCe (Tabela 29) e T60PCe (Tabela 30), indicando o aumento de permeabilidade para os filmes híbridos das amostras T80PCe e T0PCe associadas com a degradação do efeito barreira desses filmes.

Tabela 28: Valores obtidos pela simulação dos dados de impedância através do circuito elétrico equivalente para a amostra T20PCe, para diferentes tempos de imersão em solução de 0.05 M NaCl.

Tempo (horas)	R_s ($\Omega.cm^2$)	R_{sil} ($k\Omega.cm^2$)	CPE_{sil-Q} ($\mu F.cm^2$)	CPE_{sil-n} n	R_{ox} ($k\Omega.cm^2$)	CPE_{ox-Q} ($\mu F.cm^2$)	CPE_{ox-n} n
24	221	23,5	4,48	0,78	74,0	309	0,66
48	214	17,8	4,57	0,79	59,8	410	0,62
96	207	12,7	4,75	0,79	47,1	329	0,59

Tabela 29: Valores obtidos pela simulação dos dados de impedância através do circuito elétrico equivalente para a amostra T40PCe, para diferentes tempos de imersão em solução de 0,05 M NaCl.

Tempo (horas)	R_s ($\Omega.cm^2$)	R_{sil} ($k\Omega.cm^2$)	CPE_{sil-Q} ($\mu F.cm^2$)	CPE_{sil-n} n	R_{ox} ($k\Omega.cm^2$)	CPE_{ox-Q} ($\mu F.cm^2$)	CPE_{ox-n} n
24	227	9,82	4,81	0,76	25,0	936	0,60
48	220	7,40	5,16	0,73	22,3	683	0,51
96	217	5,89	4,92	0,72	18,0	686	0,49

Tabela 30: Valores obtidos pela simulação dos dados de impedância através do circuito elétrico equivalente para a amostra T60PCe, para diferentes tempos de imersão em solução de 0,05 M NaCl.

Tempo (horas)	R_s ($\Omega.cm^2$)	R_{sil} ($k\Omega.cm^2$)	CPE_{sil-Q} ($\mu F.cm^2$)	CPE_{sil-n}	R_{ox} ($k\Omega.cm^2$)	CPE_{ox-Q} ($\mu F.cm^2$)	CPE_{ox-n}
24	231	23,8	5,69	0,72	80,3	362	0,64
48	236	14,6	6,73	0,73	52,6	306	0,58
96	238	10,3	7,62	0,73	48,6	385	0,56

Tabela 31: Valores obtidos pela simulação dos dados de impedância através do circuito elétrico equivalente para a amostra T80PCe, para diferentes tempos de imersão em solução de 0,05 M NaCl.

Tempo (horas)	R_s ($\Omega.cm^2$)	R_{sil} ($k\Omega.cm^2$)	CPE_{sil-Q} ($\mu F.cm^2$)	CPE_{sil-n}	R_{ox} ($k\Omega.cm^2$)	CPE_{ox-Q} ($\mu F.cm^2$)	CPE_{ox-n}	R_{df} ($k\Omega.cm^2$)	CPE_{df-Q} ($\mu F.cm^2$)	CPE_{df-n}
24	281	0,63	5,99	0,87	8,89	13,2	0,63	13,42	7,60	0,76
48	271	0,71	5,73	0,82	5,86	19,0	0,59	11,42	10,03	0,95
96	275	0,38	2,42	0,90	3,64	20,0	0,56	7,59	6,30	0,83

Tabela 32: Valores obtidos pela simulação dos dados de impedância através do circuito elétrico equivalente para a amostra T0PCe, para diferentes tempos de imersão em solução de 0,05M NaCl.

Tempo (horas)	R_S ($\Omega.cm^2$)	R_{SiI} ($k\Omega.cm^2$)	CPE_{SiI-Q} ($\mu F.cm^2$)	CPE_{SiI-n}	R_{OX} ($k\Omega.cm^2$)	CPE_{OX-Q} ($\mu F.cm^2$)	CPE_{OX-n}	R_{df} ($k\Omega.cm^2$)	CPE_{df-Q} ($\mu F.cm^2$)	CPE_{df-n}
24	217	1,61	5,60	0,65	9,78	15,7	0,67	35,04	1,17	0,84
48	204	1,22	10,7	0,70	6,93	17,7	0,70	35,04	1,40	0,72
96	189	1,11	77,9	0,40	2,19	36,8	0,79	7,50	3,36	0,73

A Figura 118 e a Figura 119 apresentam a evolução da resistência e da capacitância dos filmes híbridos, onde podemos observar as propriedades de barreira dos filmes híbridos quanto à degradação do mesmo com o tempo de imersão. As amostras T40PCe, T80PCe e T0PCe apresentaram valores de resistência que permaneceram baixos até ao final do experimento. Para a amostra T60PCe, que apresentou o valor de resistência mais alta em 24 horas de imersão, onde após mostrou uma diminuição nos valores de resistência até 96 horas de imersão de uma forma mais significativa quando comparada à amostra T20PCe, que teve o melhor desempenho. Amostras T20PCe e T60PCe apresentaram valores de CPE_{SiI} inferiores após 24 horas de imersão (Figura 119) em comparação com outros sistemas estudados. No entanto, todos os filmes híbridos estudados apresentaram um aumento progressivo nos valores de capacitância, semelhante ao longo do ensaio em que ambos tinham valores dentro da mesma ordem de grandeza.

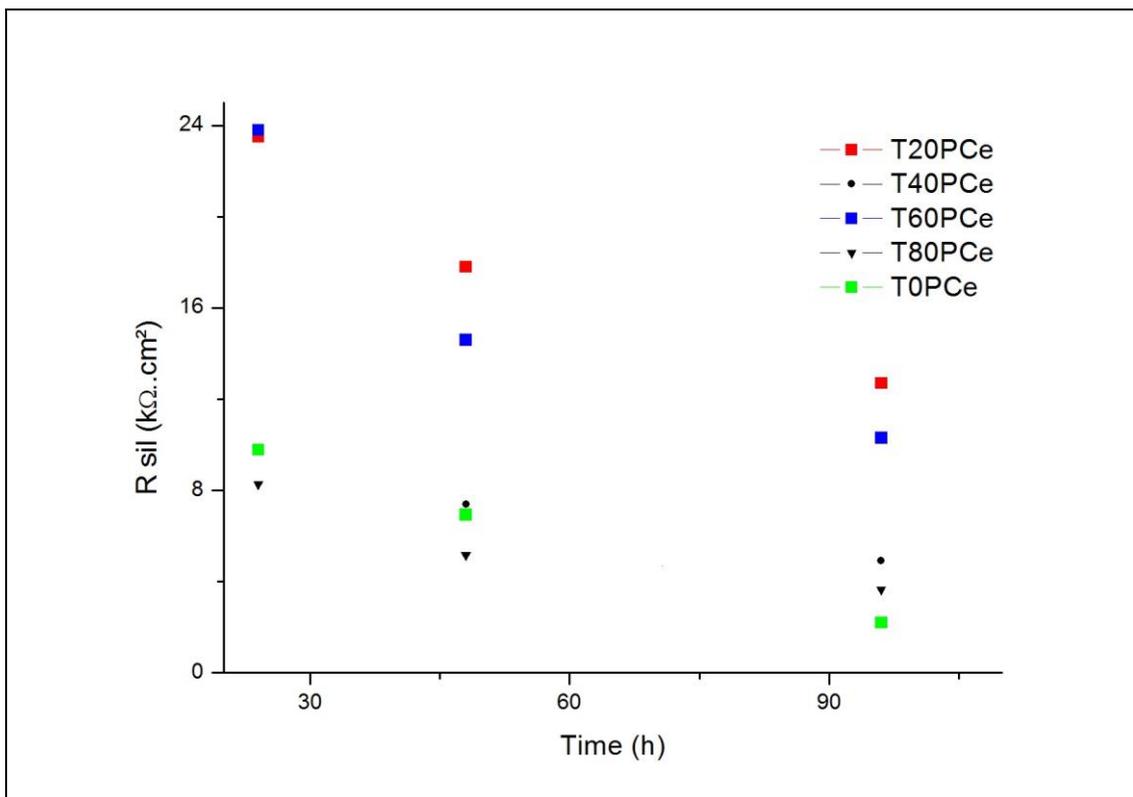


Figura 118: Evolução da resistência dos filmes híbridos para as amostras T20PCe, T40PCe, T60PCe, T80PCe e T0PCe, em solução de 0,05 M NaCl com o tempo de imersão.

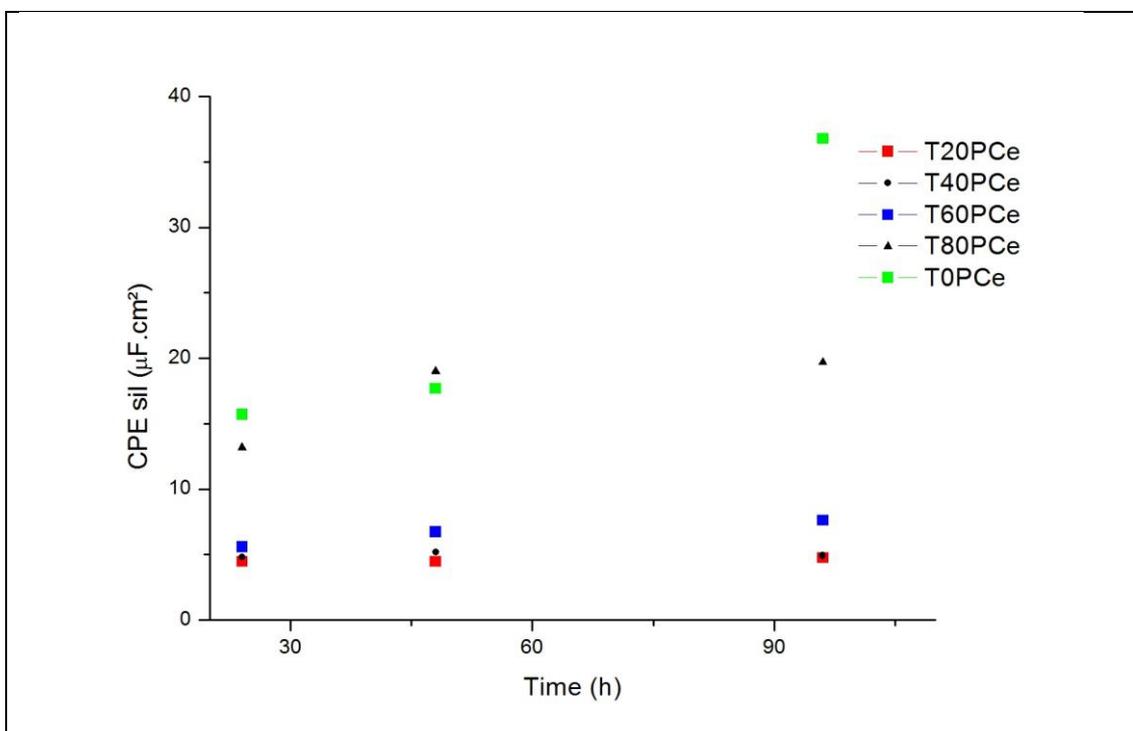


Figura 119: Evolução dos elementos de fase constante dos filmes híbridos para as amostras T20PCe, T40PCe, T60PCe, T80PCe e T0PCe, em solução de 0,05 M NaCl com o tempo de imersão.

Na Figura 120, Figura 121, Figura 122, Figura 123, Figura 124 e Figura 125 observam-se as imagens de todos os filmes híbridos, obtidos após 96 horas de ensaio de impedância eletroquímica em NaCl 0,05 M. O filme híbrido sem a adição de PEG, a amostra T0PCe (Figura 124), mostrou mais produto de corrosão, confirmando os resultados obtidos nos demais testes eletroquímicos. Além disso, observa-se que todas as amostras tratadas com silano, com e sem PEG, apresentaram menos áreas com produtos de corrosão em relação ao aço galvanizado sem tratamento. O aço galvanizado sem tratamento (Figura 125) apresentou corrosão generalizada após 96 h de ensaio. Já a amostra T20PCe (Figura 120) mostrou menos produto de corrosão, seguido da amostra T60PCe, o que era esperado devido ao bom desempenho destes filmes durante os testes de impedância eletroquímica.

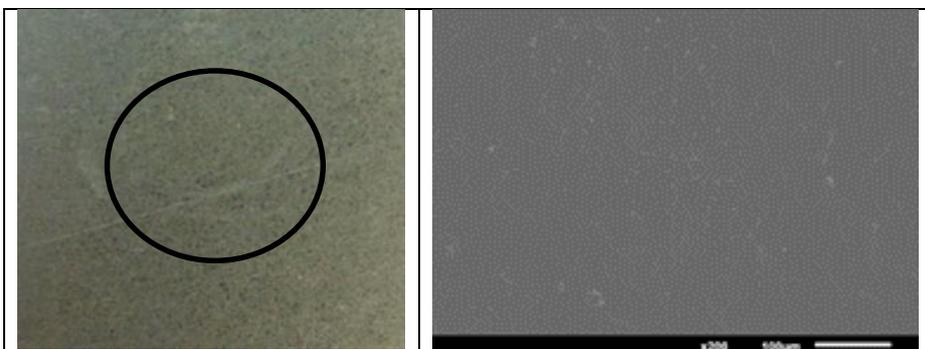


Figura 120: Imagens da superfície obtidas por microscopia ótica e eletrônica de varredura, após 96 horas de EIS para a amostra T20PCe.

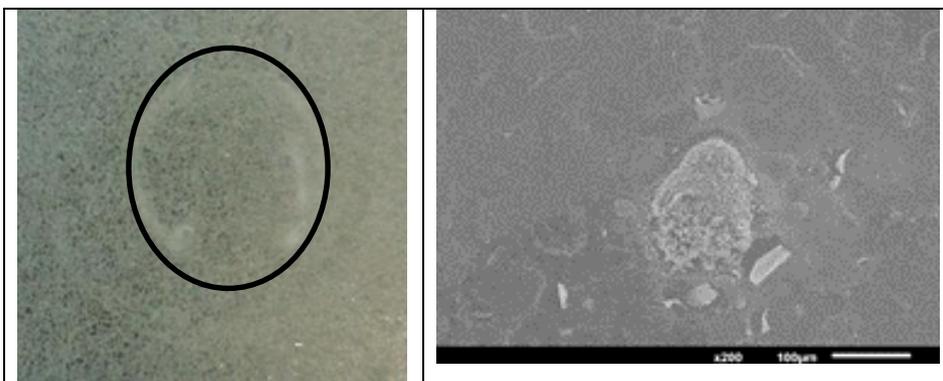


Figura 121: Imagens da superfície obtidas por microscopia ótica e eletrônica de varredura, após 96 horas de EIS para a amostra T40PCe.

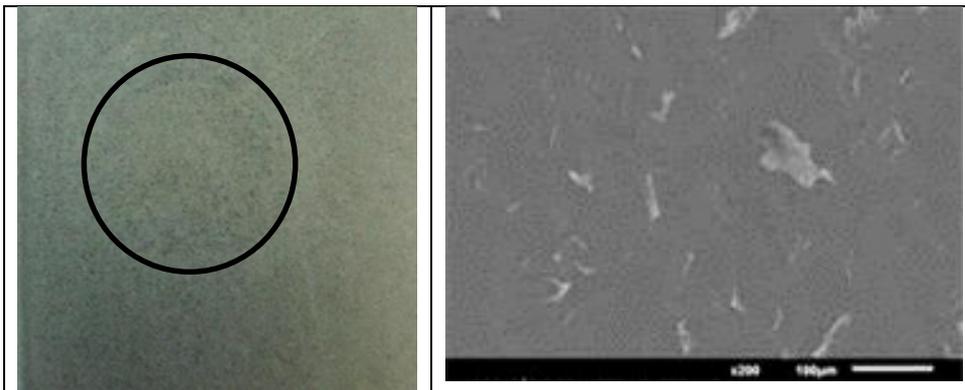


Figura 122: Imagens da superfície obtidas por microscopia ótica e eletrônica de varredura, após 96 horas de EIS para a amostra T60PCe.

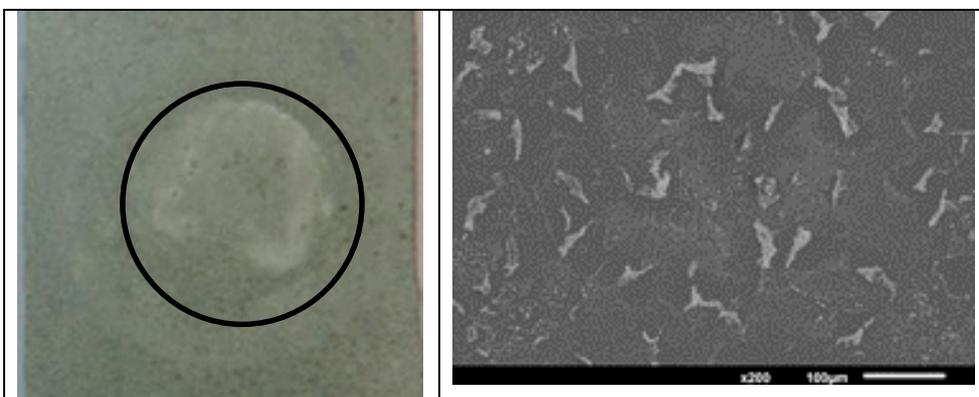


Figura 123: Imagens da superfície obtidas por microscopia ótica e eletrônica de varredura, após 96 horas de EIS para a amostra T80PCe.

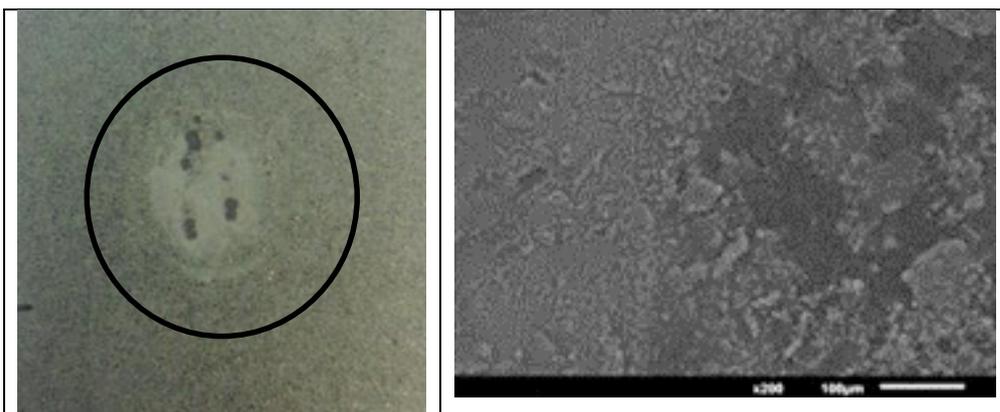


Figura 124: Imagens da superfície obtidas por microscopia ótica e eletrônica de varredura, após 96 horas de EIS para a amostra T0PCe.

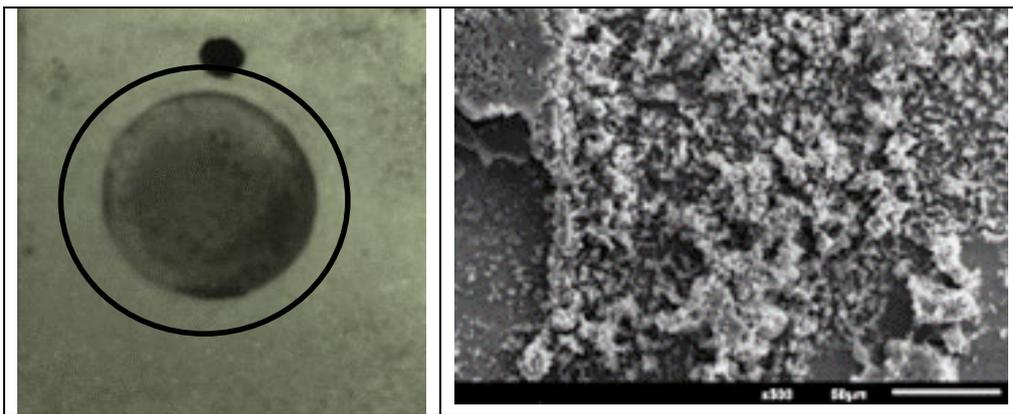


Figura 125: Imagens da superfície obtidas por microscopia ótica e eletrônica de varredura, após 96 horas de EIS para a o aço galvanizado sem tratamento.

A Figura 126 mostra o coeficiente de fricção (COF) com o tempo do ensaio de desgaste de todos os filmes híbridos obtidos. Pode-se observar que quanto maior a concentração de PEG maior foi a durabilidade no ensaio de desgaste da película. Isso se deve a parte orgânica superior do filme híbrido ser mais flexível, aumentando a resistência ao desgaste, como observado nas imagens óticas para estes sistemas.

Além disso, nota-se que a amostra sem adição do plastificante (TOPCe) obteve valores de resistência ao desgaste muito semelhantes ao aço galvanizado sem revestimento (Figura 90) denotando a alta dureza e fragilidade. Além disso, a baixa resistência ao desgaste deste revestimento é muito semelhante ao zinco [115] como pode ser visto nas imagens óticas (Figura 126). Isto é devido à formação de uma estrutura porosa bem característica de materiais cerâmicos quebradiços depois da hidrólise e da reticulação do silanos TEOS com precursor TMSM curado a uma temperatura de 90 ° C, onde há a formação de estrutura irregular, com valores de rugosidade semelhantes aos de aço galvanizado (Tabela 24).

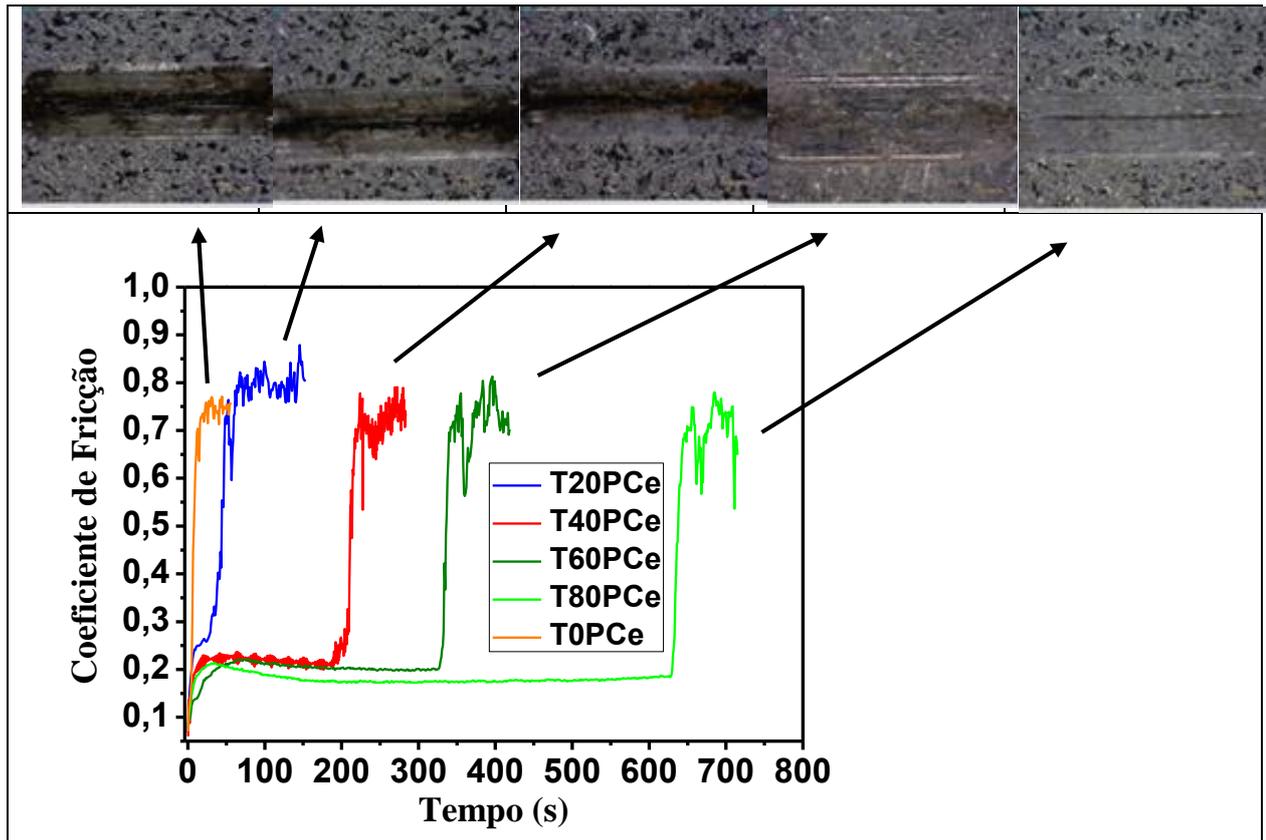


Figura 126: Coeficiente de fricção dos filmes híbridos T20PCe, T40PCe, T60PCe, T80PCe e T0PCe.

A alteração do coeficiente de atrito observado na Figura 90, mostra o ponto determinado onde há a troca do par tribológico, indicando o rompimento do revestimento. Como pode ser visto na Figura 126, os coeficientes de atrito das amostras com os filmes híbridos atingiram o nível estabilizado Fe ($\mu = 0,7$) após o rompimento dos filmes. Isto indica que as películas tinham uma elevada aderência em Zn, de tal modo que, ao romper o filme híbrido, houve também o desgaste do revestimento de Zn até chegar ao aço. Avaliando a Figura 126 e Figura 90, observou-se similaridade da amostra de aço galvanizado com amostras T20PCe e T0PCe. Isto denota que a ausência ou baixa concentração de plastificante (PEG) não altera as propriedades tribológicas de Zn.

6 CONCLUSÕES

Por meio do presente trabalho, pode-se verificar que, com relação à resistência a corrosão, as amostras de aço galvanizado tratadas com silano BTSE com adição de inibidores de corrosão apresentaram desempenho semelhante ou até melhor, em alguns casos, quando comparadas as amostras cromatizadas, indicando que este sistema pode ser um possível substituto da cromatização. Neste caso concentração de 2% de BTSE, com velocidade de retirada de 42 cm/min e 0,01M de Ce, ainda permanece a mais indicada para a proteção do substrato.

Os filmes híbridos, contendo uma maior concentração do plastificante PEG em sua composição, apresentam menor rugosidade.

Foi observada a influência do silano BTSE nas propriedades de molhabilidade dos filmes formados, uma vez que quanto maior a concentração deste silano, mais característico o comportamento hidrofílico do filme formado. Da mesma forma, tal propriedade proporcionou uma diminuição do efeito protetivo e uma menor estabilidade do filme após 96 horas de ensaios eletroquímicos de impedância, devido a sua maior afinidade com o eletrólito.

Com relação a caracterização mecânica, a adição de PEG aos silanos utilizados no presente trabalho mostrou que para todos os sistemas estudados houve um aumento na resistência mecânica a abrasão.

Para a película híbrida TEOS+ TMSM as concentrações de PEG (20 g / L e 60g/L) mostraram o melhor desempenho nos testes eletroquímicos.

No entanto, para a amostra com uma concentração de PEG superior (80 g / L), o excesso de PEG evitou a hidrólise do TEOS com a formação de densos fios

entrelaçados de PEG causando fissuras no filme e falta de aderência, prejudicando o seu desempenho eletroquímico.

Todos os filmes híbridos com a adição de plastificantes mostraram um comportamento eletroquímico melhor em relação à resistência à corrosão do que a película híbrida sem PEG (T0PCe) e do aço galvanizado sem tratamento.

7 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

-
- [1] S. PATHAK, A. KHANNA. "Synthesis and performance evaluation of environmentally compliant epoxysilane coatings for aluminum alloy"; *Progress in Organic Coatings* 62 (2008) 409-416
- [2] N. VOEVODIN, V. BALBYSHEV, M. DONLEY. "Investigation of corrosion protection performance of sol-gel coatings on AA2024-T3". *Progress in Organic Coatings* 52 (2005) 28-33.
- [3] A.S. HAMDY, D. BUTT. "Environmentally compliant silica conversion coatings prepared by sol-gel method for aluminum alloys". *Surface and Coating Technology* 201 (2006) 401-407.
- [4] Y.LI, A. BA, M.S. MAHMOOD. "An environmentally friendly coating for corrosion protection of aluminum and copper in sodium chloride solutions". *Electrochimica Acta* 53 (2008) 7859-7862.
- [5] T.L. METROKE, R.L. PARKHILL, E.T. KNOBBE, "Passivation of metal alloys using sol-gel-derived materials — a review"; *Progress in Organic Coatings*. 41 (2001) 233.
- [6] R.G. BUCHHEIT, R.P. GRANT, P.F. HLAVA, B. MCJEBZUE, G.L. ZENDER, "Local Dissolution Phenomena Associated with S Phase (Al_2CuMg) Particles in Aluminum Alloy 2024-T3"; *J. Electrochem. Soc.* 144 (1997) 2621.
- [7] LE ZINC ET L'ANTICORROSION DANS LES ANNÉES 1990. "Techniques et produits nouveaux". *Ventre Français de l'Anticorrosion*, Paris 1991.
- [8] M. KENDING; R. BUCHHEIT, *Proc. Corrosion, NACE*, Orlando ,2000.
- [9] D. WANG, G. P. BIERWAGEN, "Sol-gel coatings on metals for corrosion protection". *Progress in Organic Coatings* 64 (2009) 327-338.
- [10] V. Meiffren, K. Dumont, P. Lenormand, F. Ansart, S. Manov. *Progress in Organic Coatings* 71 (2011) 329-335.

-
- [11] OOIJ, W.J. VAN E PUOMI, P. Environmental and Solubility Issues Related to Novel Corrosion Ctrl. Thermodynamics, Solubility and Enviromental Issues. 2007, Chapter 6.
- [12] Z. Panossian; IPT – INSTITUTO DE PESQUISAS TECNOLÓGICAS. Corrosão e proteção contra corrosão em equipamentos e estruturas metálicas. 1993 - 642 p., vol.2
- [13] 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.
- [14] HANSAL, W.E.; et al. Investigation of polysiloxane coatings as corrosion inhibitors of zinc surfaces. Surface and Coatings Technology 200 (2006) 3056–3063.
- [15] ZHU D., OOIJ W. J. V. Corrosion protection of AA 2024-T3 by bis-[3-(triethoxysilyl)propyl]tetrasulfide in sodium chloride solution.: Part 2: mechanism for corrosion protection. Corrosion Science 45 (2003) 2177-2197.
- [16] SETH A., OOIJ W.J. van, PUOMI P., YIN Z., ASHIRGADE A., BAFNA S., SHIVANE C. Novel, one-step, chromate-free coatings containing anticorrosion pigments for metals—An overview and mechanistic study. Progress in Organic Coatings 58 (2007) 136-145.
- [17] 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.
- [18] WITUCKI, G. L., A Silane Primer: Chemistry and Applications of Alkoxy Silanes. Dow Corning Corporation. 1992.
- [19] 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.

-
- [20] L.M. PALOMINO, P.H. SUEGAMA, I. V. AOKI, M.F. MONTEMOR, H.G. DE MELO. Electrochemical study of modified cerium–silane bi-layer on Al alloy 2024-T3. *Corrosion Science*. 2009.
- [21] 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.
- [22] M.F. MONTEMOR, 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.
- [23] 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.
- [24] MALFATTI C. F., MENEZES T. L., RADTKE C., ESTEBAN J., ANSART F., BONINO J. P. The influence of cerium ion concentrations on the characteristics of hybrid films obtained on AA2024-T3 aluminum alloy. *Materials and Corrosion* 63 (2011) 819-827.
- [25] Marino IG, Lottici PP, Bersani D, Raschellà R, Lorenzi A and Montenero A. Micro-Raman monitoring of solventfree TEOS hydrolysis. *Journal of Non-Crystalline Solids*. 2005; 351(6):495-498.
- [26] Sakai RT, Cruz FMDL, Melo HG, Benedetti AV, Santilli CV and Suegama PH. Electrochemical study of TEOS, TEOS/ MPTS, MPTS/MMA and TEOS/MPTS/MMA films on tin coated steel in 3.5% NaCl solution. *Progress in Organic Coatings*. 2012; 74(2):288-301.
- [27] KUNST, S.R. ; CARDOSO, H.R.P. ; OLIVEIRA, C.T. ; SANTANA, J.A. ; SARMENTO, V.H.V. ; MULLER, I.L. ; MALFATTI, C.F. . Corrosion resistance of siloxane-poly(methyl methacrylate) hybrid films modified with acetic acid on tin plate substrates: Influence of tetraethoxysilane addition. *Applied Surface Science*, v. 298, p. 1-11, 2014.
- [28] KUNST, S.R. ; LUDWIG, G. A. ; CARDOSO, H. R. P. ; SANTANA, J.A. ; SARMENTO, V. H. V. ; MALFATTI, C. F. . Hybrid films with (trimethoxysilylpropyl)

methacrylate (TMSM), poly (methyl methacrylate) PMMA and tetraethoxysilane (TEOS) applied on tinplate. *Materials Research (São Carlos. Impresso)*, v. 17, p. 75-81, 2014.

[29] KONG G., LU J., WU H., Post treatment of silane and cerium salt as chromate replacers on galvanized steel. *Journal of rare earths*, Vol. 27, No. 1, Feb. 2009, p. 164.

[30] BLUE RIBBON ADVISORY REPORT, Wright Laboratory, Wright Patterson Airforce Base, Dayton, OH, 1995.

[31] J.M. West, *Basic Corrosion and Oxidation*, Halsted Press, New York, 1980.

[32] I. Suzuki, *Corrosion-Resistant Coatings Technology*, Marcel Dekker, New York, 1989.

[33] J. Zhao, G. Frankel, R.L. McCreery, “Corrosion Protection of Untreated AA-2024-T3 in Chloride Solution by a Chromate Conversion Coating Monitored with Raman Spectroscopy”; *J. Electrochem. Soc.* 145 (1998) 2258.

[34] RITA B. FIGUEIRA, CARLOS J. R. SILVA, ELSA V. PEREIRA, M. MANUELA SALTA; “Alcohol-Aminosilicate Hybrid Coatings for Corrosion Protection of Galvanized Steel in Mortar”. *Journal of The Electrochemical Society*, 161 (6) C349-C362 (2014)

[35] S.H. ZAFERANI, M. PEIKARI, D. ZAAREI, I. DANAEI, J.M. FAKHRAEI, D. M. MOHAMMADI, “Using Silane Films to Produce an Alternative for Chromate Conversion Coatings”. *CORROSION—Vol. 69* (2013).

[36] C. GABRIELLI, M. KEDDAM, F. MINOUFLET-LAURENT, K. OGLE, H. PERROT, Investigation of zinc chromate. I. Application of QCM-ICP coupling; *Electrochim. Acta* 48 (2003) 965.

[37] R.G. DUARTE, A.C. BASTOS, A.S. CASTELA, M.G.S. FERREIRA. A comparative study between Cr (VI)-containing and Cr-free films for coil coating systems, *Progress in Organic Coatings* 52 (2005) 320–327.

[38] J. WINIARSKI, J. MASALSKI, B. SZCZYGIEL; Corrosion resistance of chromium-free conversion coatings deposited on electrogalvanized steel from potassium hexafluorotitanate(IV) containing bath. *Surface & Coatings Technology* 236 (2013) 252–261.

[39] European Directive 2002/95/EC on the restriction of the use of certain hazardous substances in electrical and electronic equipment, 2002, The Council of the European Union.

[40] European Directive 2000/53/EC on end-of life vehicles, 2000, The Council of the European Union.

[41] Management Methods for Controlling Pollution by Electronic Information Products Production (China RoHS), 2007, The Chinese Ministry of Information Industry.

[42] J. WEN, G.L. WILKES, "Organic/Inorganic Hybrid Network Materials by the Sol-Gel Approach"; Chem. Mater. 8 (1996) 1667.

[43] S. PRABAKAR, R.A. ASSINK, A.D. IRWIN, "Spinnability of Silica Sols: the Role of Alkoxy Group Exchange". Mater. Res. Soc. Symp. Proc.346 (1997) 433.

[44] C.J. BRINKER, A.J. HURD, P.R. SCHUNK, G.C. FRYE, A.S. ASHLEY, "Review of sol-gel thin film formation"; J. Non-Cryst. Solids 147/148 (1992) 424.

[45] J.D. MACKENZIE, Glasses from melts and glasses from gels. Journal Non-Crystalline Solids, 1982, 48, 1-10.

[46] D WANG, G. P. BIERWAGEN, Sol-gel coatings on metals for corrosion protection. Progress in Organic Coatings 64 (2009) 327-338.

[47] J.D. WRIGHT, N.A.J. SOMMERDIJK, Sol-Gel Materials Chemistry and Applications, CRC Press, OPA Overseas Publishers Association, 2001.

[48] M. GUGLIELMI, "Sol-Gel Coatings on Metals"; J. Sol-Gel Sci. Technol. 8 (1997) 443.

[49] J. WEN, G.L. WILKES, " Chem. Mater. 8 (1996) 1667.

[50] C.J. BRINKER, G.W. SCHERER, Sol–Gel Science: The Physics and Chemistry of Sol–Gel Processing, Harcourt Brace Jovanovich (Academic Press, Inc.), Boston, 1990.

[51] L.L. HENCH, Sol–Gel Silica, Properties, Processing, Technology Transfer, Noyes Publications, 1998.

[52] A.C. PIERRE, Introduction aux procedes sol-gel. Editions SEPTIMA. Paris, 1992.

[53] SCHIMIDT, H. Chemistry of material preparation by the sol-gel process. Journal Non-Cryst. Solids, 1988, 100, 51-64.

[54] Y. ADRAIDERA, Y.X. PANGA, F. NABHANIA, S.N. HODGSONA, M.C. SHARPB, A. AL-WAIDHB, Fabrication of zirconium oxide coatings on stainless steel by a combined laser/sol–gel technique. Ceramics International 39 (2013) 9665–9670.

[55] F. HESHMATPOUR, R.B. AGHAKHANPOUR, Synthesis and characterization of nanocrystalline zirconia powder by simple sol–gel method with glucose and fructose as organic additives, Powder Technology 205 (2011) 193–200.

[56] V.G. DESHMANE, Y.G. ADEWUYI, Synthesis of thermally stable, high surface area, nanocrystalline mesoporous tetragonal zirconium dioxide (ZrO₂): effects of different process parameters, Microporous and Mesoporous Materials 148 (2012) 88–100.

[57] RIDER AN, ARNOTT DR. Boiling water and silane pre-treatment of aluminium alloys for durable adhesive bonding. Int J Adhes Adhes 2000;20:209–20.

[58] K.L. Mittal, Silanes and Other Coupling Agents, VSP, Utrecht, 1992.

[59] K.L. Mittal, Silanes and Other Coupling Agents, vol 2, VSP, Utrecht, 2000.

[60] K.L. Mittal, Silanes and Other Coupling Agents, vol 3, VSP, Brill, 2004.

-
- [61] K.L. Mittal, *Silanes and Other Coupling Agents*, vol 4, VSP, Brill/Leiden, 2007.
- [62] WU HF, DWIGHT DW, HUFF NT. Effects of silane coupling agents on the interphase and performance of glass–fiber-reinforced polymer composites. *Compos Sci Technol* 1997;57:975–83
- [63] CLARK HA, PLUEDDEMANN EP. Bonding of silane coupling agents in glass reinforced plastics. *Mod Plast* 1963;40. p. 133–5, 137–8, 195–6.
- [64] PARK JM, SUBRAMANIAN RV, BAYOUMI AE. Interfacial shear strength and durability improvement by silanes in single-filament composite specimens of basalt fiber in brittle phenolic and isocyanate resins. *J Adhes Sci Technol* 1994;8:133–50.
- [65] FAVIS BD, BLANCHARD LP, LEONARD J, PRUD’HOMME RE. The interaction of a cationic silane coupling agent with mica. *J Appl Polym Sci* 2003;28:1235–44.
- [66] PLUEDDEMANN EP. *Silane coupling agents*. 2nd ed. New York and London: Plenum Press; 1991.
- [67] A.P. Romano, M. Fedel, F. Deflorian, M.G. Olivier. “Silane sol–gel film as pretreatment for improvement of barrier properties and filiform corrosion resistance of 6016 aluminium alloy covered by cathodic coating”. *Progress in Organic Coatings* 72 (2011) 695-702.
- [68] S.W. Tang, J. Hu, X.H. Zhao. “Corrosion behavior of a cerium-based conversion coating on alumina borate whisker-reinforced AA6061 composite pre-treated by hydrogen fluoride”; *Corrosion Science* 53 (2011) 2636-2644.
- [69] DANQING ZHU, WIM J. VAN OOIJ. *Corrosion protection of metals by water-based silane mixtures of bis-[trimethoxysilylpropyl]amine and vinyltriacetoxysilane*. Elsevier. 2004.
- [70] GABBARDO, A.D.; *Influência do pH e do envelhecimento da solução precursora na deposição do revestimento a base de silano BTSE com adição de inibidor Ce (III) e estudo do envelhecimento desse revestimento aplicado sobre aço galvanizado*. Dissertação de Mestrado; UFRGS (2014).

[71] FRANQUET, A.; TERRY, N.; VEREECKEN, H.J.; IRSE study on effect of thermal curing on the chemistry and thickness of organosilane films coated on aluminium. *Applied Surface Science*. 2003.

[72] DANQING ZHU, WIMJ. VAN OOIJ. Corrosion protection of AA 2024-T3 by bis-[3-(triethoxysilyl)propyl]tetrasulfide in sodiumchloride solution. Part 2: mechanism for corrosion protection. *Corrosion Scienc*. 2003.

[73] PENG T., MAN R., Rare earth and silane as chromate replacers for corrosion protection on galvanized steel. *Journal of Rare Earths* . 2009.

[74] 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.

[75] V. 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.

[76] L. M. PALOMINO, P. H. SUEGAMA, I.V. AOKI, M. F. MONTEMOR, H. G. DE MELO. Electrochemical study of modified non-functional bis-silane layers on Al alloy 2024-T3. *Corrosion Scienc*. 2008.

[77] W. TRABELSI, E. TRIKI, L. DHOUBI, 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.

[78] Vanin FM, Sobral PJA, Menegalli FC. “Effects of plasticizers and their concentrations on thermal and functional properties of gelatin-based films”. *Food Hydrocolloids* 19:899–907. (2005).

-
- [79] CHENG-HSIEN WU, JIANN-SHING JENG, JIE-LUN CHIA, SHANGWU DING. Multi-nuclear liquid state NMR investigation of the effects of pH and addition of polyethyleneglycol on the long-term hydrolysis and condensation of tetraethoxysilane. *Journal of Colloid and Interface Science* 353 (2011) 124.
- [80] FAZENDA J.M.R., *Tintas & Vernizes Ciência e Tecnologia*, Abrafati, 3^o edição, (2005) 490-495.
- [81] BRUSCIOTTI F., SNIHIROVA D.V., HUIBIN XUE, MONTEMOR M.F., LAMAKA S.V., FERREIRA M.G.S. Hybrid epoxy-silane coatings for improved corrosion protection of Mg alloy. *Corrosion Science* 67 (2013) 82.
- [82] SAKAI R.T., CRUZ F.M. Di L., MELO H.G., BENEDETTI A.V., SANTILLI C.V., SUEGAMA P.H. Electrochemical study of TEOS, TEOS/MPTS, MPTS/MMA and TEOS/MPTS/MMA films on tin coated steel in 3.5% NaCl solution. *Progress in Organic Coatings* 74 (2012) 288.
- [83] CHANGLU ZHOU, XIN LU, ZHONG XIN, JUAN LIU. Corrosion resistance of novel silane-functional polybenzoxazine coating on steel. *Corrosion Science* 70 (2013) 145.
- [84] ALYAMAC E., HUA GU, SOUCEK M.D., SHUYAN QIU, RUDOLPH G. BUCHHEIT. Alkoxysilane oligomer modified epoxide primers. *Progress in Organic Coatings* 74 (2012) 67.
- [85] LOPEZ, D. A. ROSERO-NAVARRO N.C., BALLARRE J., DURÁN A., APARICIO M., CERÉ S. Multilayer silica-methacrylate hybrid coatings prepared by sol-gel on stainless steel 316L: electrochemical evaluation. *Surface & Coatings Technology*, v. 202 (2008) 2194.
- [86] VILAR, Lucio. Prevalência da macroprolactinemia entre 115 pacientes com hiperprolactinemia. *Arq Bras Endocrinol Metab* [online] vol.51 (2007) 86.

[87] SPITZER, M. Formulação de Creme de Barbear e Propriedades do Polietilenoglicol. Campinas:

<http://www.iqm.unicamp.br/~wloh/offline/qg661/trabalho20.html>. Acessado em 2013.

[88] FINE, SPECIALTY & PERFORMANCE PRODUTOS QUÍMICOS; Polietileno, Alemanha junho de 2002: www.clariant.com.br. Acessado em 04/04/2013.

[89] KULKARNI S., SHEARROW A.M., MALIK A. Sol-gel immobilized short-chain poly(ethylene glycol) coating for capillary microextraction of underivatized polar analytes. *Journal of Chromatography A*, 1174 (2007) 50.

[90] FERREIRA A.O. Guia Prático de Farmácia Magistral. 3° ed, São Paulo: Pharmabooks, 2008.

[91] CHENG-HSIEN WU, JIANN-SHING JENG, JIE-LUN CHIA, SHANGWU DING. Multi-nuclear liquid state NMR investigation of the effects of pH and addition of polyethyleneglycol on the long-term hydrolysis and condensation of tetraethoxysilane. *Journal of Colloid and Interface Science* 353 (2011) 124.

[92] BARRERA C., HERRERA A.P., BEZARES N., FACHINI E., OLAYO-VALLES R., HINESTROZA J.P., RINALDI C. Effect of poly(ethylene oxide)-silane graft molecular weight on the colloidal properties of iron oxide nanoparticles for biomedical applications. *Journal of Colloid and Interface Science* 377 (2012) 40.

[93] HIEMENZ PC AND R. R, Principles of Colloid and Surface Chemistry. Vol. 3rd Ed. 1997, New York. 670 pp.

[94] FLIZ J., KANOZA M. Electrochemical and surface analytical study of vinyl-triethoxy silane films on iron after exposure to air. *Electrochimica Acta* 51 (2006) 2338.

[95] BUZETO F.A., CAMPO J.S.C. Modificação do ângulo de contato de amostras de borracha natural submetida a tratamento por descarga corona. Congresso Conamet/SAM 2009.

-
- [96] MENEZES, Tiago Lemos ; Araújo, Renan ; Meneguzzi ; FERREIRA, Jane Zoppas ; Aoki . Desenvolvimento e caracterização de revestimentos híbridos nano-estruturados para proteção contra a corrosão de substratos metálicos. INTERCORR 2010, Fortaleza.
- [97] A. FRANQUET, J. DE LAET, T. SCHRAM, H. TERRYN, V. SUBRAMANIAN, W.J. VAN OOIJ, J. VEREECKEN. Determination of the thickness of thin silane films on aluminium surfaces by means of spectroscopic ellipsometry. s.l.: Elsevier, 2001.
- [98] MENEZES, Tiago Lemos; GABBARDO, A.; Araújo, Renan; FERREIRA, Jane Zoppas. Avaliação do uso de inibidores de corrosão em revestimentos híbridos. In: 18 Simpósio Brasileiro de Eletroquímica e Eletroanalítica - XVIII SIBEE, 2011, Bento Gonçalves.
- [99] F. Deflorian, S. Rossi, L. Fedrizzi, P.L. Bonora, EIS study of organic coating on zinc surface pretreated with environmentally friendly products. *Progress in Organic Coatings* 52 (2005) 271–279.
- [100] MENEZES, T. L.; FERREIRA, Jane Zoppas; SANCHEZ-TOVAR, R.; LEIVA-GARCIA, R.; GARCIA-ANTON, J. Characterization of silane films formed on galvanized steel by means of electrochemical techniques. In: 10th SYMPOSIUM ON ELECTROCHEMICAL METHODS IN CORROSION RESEARCH, 2012, Maragogi.
- [101] S.R. Kunst, H.R.P. Cardoso, C.T. Oliveira, J.A. Santana, V.H.V. Sarmiento, I.L. Muller, C.F. Malfatti. “Corrosion resistance of siloxane–poly(methyl methacrylate) hybrid films modified with acetic acid on tin plate substrates: Influence of tetraethoxysilane addition.” *Applied Surface Science* 298 (2014) 1–11.
- [102] X. Zhang, Y. Wu, S. He, D. Yang, “Structural characterization of sol–gel composites using TEOS/MEMO as precursors.” *Surface and Coatings Technology* 2007, 201, 6051–6058.

[103] C. R. Tomachuk, C. I. Elsner, A. R. D. Sarli, O. B. Ferraz, “Morphology and corrosion resistance of Cr(III)-based conversion treatments for electrogalvanized steel.”

J Coat Technol Res 2010, 7, 493–502.

[104] E. Certhoux, F. Ansart, V. Turq, J. P. Bonino, J. M. Sobrino, J. Garcia, J. Reby, “New sol–gel formulations to increase the barrier effect of a protective coating against the corrosion of steels”. Progress in Organic Coatings 2013, 76, 165–172.

[105] R. T. Sakai, F. M. D. L. da Cruz, H. G. de Melo, A. V. Benedetti, C. V. Santilli, P. H. Suegama, “Electrochemical study of TEOS, TEOS/MPTS, MPTS/MMA and TEOS/MPTS/MMA films on tin coated steel in 3.5% NaCl solution”. Progress in Organic Coatings 2012, 74, 288–301.

[106] Kunst, S. R.; Cardoso, Henrique R. P.; Beltrami, L. V. R.; Oliveira, C. T.; Menezes, T. L.; Ferreira, J. Z.; Malfatti, C.F.; “New Sol-gel Formulations to Increase the Barrier Effect of a Protective Coating Against the Corrosion and Wear of Galvanized Steel”. Materials Research, vol.18, n.1, p.138-150, 2015.

[107] D. Zhu, PhD. Dissertation. Department of Materials Science and Engineering, University Cincinnati, United State (2005).

[108] C. Sanchez, F. Ribot, “Molecular design of hybrid organic-inorganic nanocomposites synthesized via sol-gel chemistry”; New J. Chem. 9 (1999) 35-44.

[109] P. Gómez-Romero, C. Sanchez, “Hybrid Materials, Functional Applications. An Introduction”, Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, Weinheim 2005.

[110] H. Eivaz Mohammadloo, A.A. Sarabi, A.A. Sabbagh Alvani, R. Salimi, H. Sameie; “The effect of solution temperature and pH on corrosion performance and morphology of nanoceramic-based conversion thin film”. Materials and Corrosion 2013, 64, 535-543.

[111] M. E. Orazem, B. Tribollet, "Electrochemical impedance spectroscopy", John Wiley & Sons, New Jersey 2008.

[112] A.O. Ferreira, "*Guia Prático de Farmácia Magistral*". 3^o ed, Pharmabooks, São Paulo 2008.

[113] M. Garcia-Heras, A. Jimenez-Morales, B. Casal, J. C. Galvan, S. Radzki, M. A. Villegas; "Preparation and electrochemical study of cerium–silica sol–gel thin films"; *J. Alloys Compd.* 2004, 380, 219.

[114] A. F. Galio, S. V. Lamaka, M. L. Zheludkevich, L. F. P. Dick. I. L. Muller, M. G. S. Ferreira; "Inhibitor-doped sol–gel coatings for corrosion protection of magnesium alloy AZ31"; *Surf. Coat. Technol.* 2010, 204, 1479.

[115] Chai Zhimin, Lu Xinchun, He Dannong. "Atomic layer deposition of zinc oxide films: Effects of nanocrystalline characteristics on tribological performance"; *Surf. Coat. Technol.* 2012, 207, 361.