ISABELLA PACIFICO AQUINO

**CARACTERIZAÇÃO DA SUPERFÍCIE DO AÇO-CARBONO ABNT 1008
REVESTIDA COM ORGANO-SILANOS POR MEIO DE TÉCNICAS
ELETROQUÍMICAS E FÍSICO-QUÍMICAS**

Dissertação apresentada à Escola Politécnica
da Universidade de São Paulo para a
obtenção do Título de Mestre em Engenharia

São Paulo
2006

ISABELLA PACIFICO AQUINO

**CARACTERIZAÇÃO DA SUPERFÍCIE DO AÇO-CARBONO ABNT 1008
REVESTIDA COM ORGANO-SILANOS POR MEIO DE TÉCNICAS
ELETROQUÍMICAS E FÍSICO-QUÍMICAS**

Dissertação apresentada à Escola Politécnica
da Universidade de São Paulo para a
obtenção do Título de Mestre em Engenharia

Área de Concentração: Engenharia Química

Orientadora: Prof^a. Dr^a. Idalina Vieira Aoki

São Paulo

2006

Dedico este trabalho especialmente ao meu esposo, fonte inesgotável de incentivo e companheirismo e a minha querida irmã pelo estímulo dado para ingressar no mestrado. Aos meus pais Winston e Lucia e a minha avó Helena pelo incentivo e apoio dado aos estudos desde criança.

AGRADECIMENTOS

- Agradeço primeiramente a Deus por tudo o que sou e que tenho e pela saúde que tem me dado para enfrentar todos os desafios desta vida.
- A minha orientadora Prof^ª. Dr^ª Idalina Vieira Aoki pela exemplar orientação e paciência desde o início do mestrado .
- Ao meu querido esposo Plínio Junior pelo amor, companheirismo, incentivo e por estar presente principalmente em todos os momentos felizes e tristes dos últimos doze anos da minha vida.
- Aos meus pais por toda dedicação, carinho e amor, ou melhor, por tudo que fizeram por mim em toda minha vida.
- A minha irmã Ornella pela grande amizade, pelo apoio e incentivo que me deu para a obtenção do título de mestre, afinal ela adora me ver estudando.
- Aos demais familiares, em especial a minha avó Helena por todo amor, carinho e apoio (inclusive o financeiro).
- A Tereza por toda amizade durante os últimos anos, além de toda colaboração dada para a execução do trabalho. Agradeço também ao Antônio Carlos por toda colaboração dada no laboratório.
- A Prof^ª Isabel Correia Guedes por todo apoio dado para elaboração do trabalho.
- Ao meu grande amigo Luís Palomino (cabeção) agradeço por sua ajuda e por todos os momentos que passamos juntos no laboratório.
- Ao Prof. Hercílio Gomes de Melo agradeço por toda a colaboração durante o desenvolvimento do trabalho.
- A Prof^ª Patrícia Matai e ao Prof. Augusto Neiva pelo auxílio dado durante o trabalho.

- Aos colegas de laboratório: Rocio, Paulo Renato e em especial a Patrícia por toda colaboração e ajuda, além dos demais que passaram alguns meses no laboratório.
- Aos meus amigos André, Guilherme, Marcelo, Rita e principalmente a Fernanda e ao Paulo (girando-girando) agradeço por todos os momentos felizes e por nossas risadas, além dos momentos conturbados que vivenciamos juntos.
- Aos professores agradeço pela paciência e conhecimentos transmitidos durante todo o curso de mestrado.
- Aos funcionários do Bloco 18, principalmente ao Alexandre, Elisete e Graça (funcionários da secretária) pela amizade e auxílio prestado.
- Ao departamento de Engenharia Metalúrgica e de Materiais agradeço pelo auxílio concedido para realização de alguns experimentos necessários para o trabalho.
- A CNPq pela bolsa concedida.
- Aos meus grandes amigos Galba e Cacá por todos os fins de semana de descontração que passamos juntos no último ano e pela grande amizade que construímos em São Bernardo.
- Enfim, a todos que contribuíram para a realização deste trabalho.

RESUMO

O objetivo deste trabalho foi caracterizar por meio de técnicas eletroquímicas e físico-químicas o comportamento das camadas de silano aplicadas diretamente sobre as chapas de aço-carbono ABNT 1008 pela técnica de imersão, como uma proteção contra a corrosão. O estudo compreendeu a avaliação do comportamento das monocamadas de BTSE [Bis-1,2-(triethoxysilil)etano], VS (Vinyltriethoxysilano) e BTSPA [Bis-(γ -trimethoxysililpropil)amina], variando as condições de cura (tempo e temperatura) e também da dupla camada de silano. A dupla camada consistiu na combinação de BTSE como primeira camada e uma segunda camada de VS ou BTSPA. A espectroscopia de impedância eletroquímica (EIS) em solução de NaCl 0,1 M possibilitou detectar a resistência à corrosão das camadas de silano, revelando que a sua eficiência aumenta com o aumento da temperatura e do tempo de cura e também que uma dupla camada apresenta um efeito protetor mais eficiente que o das monocamadas. Assim, a dupla camada de BTSE + BTSPA forneceu o melhor resultado, comprovando que confere melhor proteção ao aço-carbono. Com a medida ângulo de contato foi possível caracterizar a hidrofobicidade da superfície metálica revestida com o filme de silano, constatando-se que as camadas de BTSE, VS e BTSPA, e as duplas camadas curadas em altas temperaturas são mais hidrofóbicas que o aço-carbono. As curvas de polarização confirmaram os resultados obtidos por EIS, mostrando que a densidade de corrente de corrosão (i_{corr}) diminui com o tempo e a temperatura de cura. A espectroscopia no infravermelho (IR) permitiu acompanhar a extensão da reação de polimerização dos silanos. A microscopia eletrônica de varredura (SEM) e as análises por espectroscopia de energia dispersiva de Raios-X (EDX) evidenciaram o efeito da cura na morfologia e topografia da superfície. Logo, conclui-se que os filmes à base de silanos como pré-tratamentos de aço são eficientes contra a corrosão.

ABSTRACT

The aim of this work is to characterize by means of electrochemical and physico-chemical techniques the behavior of the silane layers applied directly on steel plates as a protection against corrosion. The silane film was obtained by the dip coat technique. This study presents the evaluation of the behavior of monolayers of BTSE [Bis-1,2-(triethoxysilyl)ethane], BTSPA [Bis-(γ -trimethoxysilylpropyl)amino] and VS (Vinyltriethoxysilane), varying the curing conditions (time and temperature) and also with a double silane layer, consisting of a combination of BTSE as first layer and a VS or BTSPA second layer. The electrochemical impedance spectroscopy (EIS) in a NaCl 0.1 M solution allowed the corrosion resistance assessment of the silane layers, showing that their protection efficiency increases for higher curing temperatures and curing times. Double layers were always more protective than monolayers. The contact angle measurements allowed to characterize the hydrophobicity of the metallic surface coated with the silane film, showing that the layers of BTSE, VS and BTSPA cured at higher temperatures are more hydrophobic and, therefore, more protective. The polarization curves confirmed the results obtained by EIS, showing that the corrosion current densities (i_{corr}) decreased when the curing time and temperature were increased. The infrared spectroscopy (IR) showed the extension of the polymerization reaction of the silane layers. The SEM images and the EDX analyses evidenced the effect of the cure on the morphology and topography of the surface. Thus, the results lead to conclude that silane based films are good alternatives as pre-treatments for steel against corrosion.

ÍNDICE

LISTA DE FIGURAS

LISTA DE TABELAS

1	INTRODUÇÃO.....	1
2	OBJETIVOS.....	3
3	REVISÃO DA LITERATURA.....	4
3.1	DEFINIÇÃO DA CORROSÃO DE METAIS.....	4
3.2	AÇO-CARBONO	5
3.2.1	<i>Classificação do aço-carbono.....</i>	<i>6</i>
3.3	OS PROCESSOS DE PRÉ-TRATAMENTO COMUMENTE APLICADOS NA INDÚSTRIA AUTOMOTIVA.....	7
3.3.1	<i>Processo de Cromatização.....</i>	<i>7</i>
3.3.2	<i>Processo de Fosfatização.....</i>	<i>8</i>
3.4	SILANOS.....	9
3.4.1	<i>Classificação e propriedade dos silanos.....</i>	<i>9</i>
3.4.2	<i>Interação metal/silano.....</i>	<i>12</i>
3.4.2.1	<i>Limpeza do metal.....</i>	<i>12</i>
3.4.2.2	<i>Mecanismo de ligação do silano com o substrato metálico.....</i>	<i>14</i>
3.4.3	<i>Hidrólise e condensação de silanos.....</i>	<i>18</i>
3.4.4	<i>Pré-tratamento a base de silano.....</i>	<i>22</i>
3.4.4.1	<i>Parâmetros que influenciam a formação das camadas de silano .....</i>	<i>25</i>
3.4.5	<i>Dupla camada .....</i>	<i>29</i>
3.4.6	<i>Ligação silano/polímero.....</i>	<i>32</i>
3.4.7	<i>Mecanismo de proteção à corrosão dos silanos .....</i>	<i>33</i>
3.5	FUNDAMENTOS DAS TÉCNICAS DE CARACTERIZAÇÃO DAS CAMADAS DE SILANO	36
3.5.1	<i>Técnicas Eletroquímicas .....</i>	<i>36</i>
3.5.1.1	<i>Potencial de corrosão .....</i>	<i>36</i>
3.5.1.2	<i>Espectroscopia de Impedância Eletroquímica (EIS).....</i>	<i>37</i>
3.5.1.3	<i>Curvas de Polarização Potenciodinâmicas anódicas e catódicas .....</i>	<i>43</i>
3.5.2	<i>Caracterização físico-química e morfológica.....</i>	<i>45</i>
3.5.2.1	<i>Espectroscopia no Infravermelho (IR).....</i>	<i>45</i>

3.5.2.2	Espectroscopia Fotoeletrônica	46
3.5.2.3	Microscopia Eletrônica de Varredura (SEM)	53
3.5.3	Ângulo de Contato.....	56
4	MATERIAIS E MÉTODOS	59
4.1	MATERIAIS.....	59
4.1.1	Aço-carbono	59
4.1.2	Silanos utilizados.....	59
4.2	METODOLOGIA	60
4.2.1	Preparação dos corpos-de-prova.....	60
4.2.2	Procedimento de hidrólise do silano em etanol/água	61
4.2.3	Aplicação do silano	62
4.2.4	Cura do silano	63
4.2.5	Ensaio eletroquímico.....	65
4.2.5.1	Monitoramento do potencial de circuito aberto	66
4.2.5.2	Espectroscopia de impedância eletroquímica (EIS).....	66
4.2.5.3	Curvas de polarização potenciodinâmica anódicas e catódicas.	66
4.2.6	Caracterização físico-química e morfológica	66
4.2.6.1	Espectroscopia no infravermelho (IR)	67
4.2.6.2	Microscopia Eletrônica de Varredura (SEM)	67
	EDX (Análise por energia dispersiva de raios-X).....	67
4.2.7	Medidas do ângulo de contato	68
5	RESULTADOS E DISCUSSÕES	69
5.1	ENSAIOS ELETROQUÍMICOS.....	69
5.1.1	Espectroscopia de impedância eletroquímica	69
5.1.1.1	Resultados do aço-carbono com monocamadas de BTSE curadas em diferentes temperaturas	69
5.1.1.2	Resultados do aço-carbono com monocamadas de BTSPA curadas em diferentes temperaturas.....	70
5.1.1.3	Resultados do aço-carbono com monocamadas de VS curadas em diferentes temperaturas	72
5.1.1.4	Influência do tempo de cura das monocamadas de BTSE, BTSPA e VS.....	73
5.1.1.5	Resultados do aço-carbono revestido com dupla camada de silano	75
5.1.2	Curvas de polarização potenciodinâmicas anódicas e catódicas	77
5.2	CARACTERIZAÇÃO FÍSICO-QUÍMICA E MORFOLÓGICA.....	85
5.2.1	Infravermelho (IR).....	85

5.2.2	<i>Espectroscopia de elétrons Auger (AES)</i>	89
5.2.3	<i>Microscopia Eletrônica de Varredura e EDX</i>	91
5.3	MEDIDAS DO ÂNGULO DE CONTATO	101
6	CONCLUSÕES	103
7	SUGESTÕES PARA A CONTINUIDADE DO TRABALHO	104
8	REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	105

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 - Estrutura química. (a) monossilano; (b) bissilano (van Ooij et al., 2002).....	11
Figura 2 - Mecanismo de acoplamento dos silanos entre fases inorgânicas – orgânicas (Dow Corning, 2005).	12
Figura 3 - Mecanismo de ligação entre as moléculas de silano e as hidroxilas presentes no metal durante a etapa de imersão.	15
Figura 4 - Representação esquemática do mecanismo de ligação entre as moléculas de silano e as hidroxilas da superfície do metal. (a) antes da condensação - ligações de hidrogênio e (b) depois da condensação - ligações covalentes (Zhu; van Ooij, 2003).	16
Figura 5 - Mecanismo de ligação de um sistema metal/silano. (a) bissilano e (b) monossilano (van Ooij et al., 2002).	18
Figura 6 - Modelos dos tipos de adsorção das moléculas de silano sobre a superfície do metal. a) Ligação via grupo funcional R'; b) ligação via grupo silanol e grupo funcional R'; c) superfície metálica ligada pela interação entre os grupos silanol e as hidroxilas do metal (Franquet et al., 2001).	24
Figura 7 - Evolução da espessura (determinada pela Espectroscopia Elipsométrica) dos filmes curados a 200 °C por 180 min e não curados em função da concentração da solução de BTSE (Franquet et al., 2003a).	28
Figura 8 - Dupla camada de silanos formada pela reação entre BTSE e VS sobre uma superfície metálica (van Ooij, 1999 apud Oliveira, 2003).....	30
Figura 9 – Representação da estrutura de ligação de uma dupla camada de silanos recoberta com tinta sobre o substrato metálico (Subramanian; van Ooij, 1999).	32
Figura 10 – Mecanismo de formação da rede polimérica interpenetrante (Dow corning, 2005).	33
Figura 11 - Representação da estrutura química e da permeabilidade de um filme de bissilano sobre o alumínio quando exposto em solução de NaCl (van Ooij, 2000).	34
Figura 12 - Reticulação incompleta de um filme de silano (van Ooij, 2000).	35
Figura 13 - Representação genérica de um sistema metal/solução. (a) Diagrama de Nyquist e (b) Diagrama de Bode (Melo, 1999), (Guedes, 2004).	40
Figura 14 - Circuito equivalente do sistema metal/solução (Melo, 1999); (Guedes, 2004).	41
Figura 15 - Circuito equivalente para filmes poliméricos (Melo, 1999); (Guedes, 2004).	41
Figura 16 - Circuito equivalente para filmes poliméricos defeituosos (Thompson, 1994).	42
Figura 17 – Arranjo esquemático para a obtenção das curvas de polarização.	43
Figura 18 - Curvas de polarização anódica (ia) e catódica (ic) num diagrama monologarítmico (Wolyne, 2003).	45

Figura 19 - Esquema geral para a espectrometria de superfícies (Skoog, 2002).....	48
Figura 20 – Representação esquemática do processo de XPS (Skoog, 2002).....	49
Figura 21 – Representação esquemática da fonte de emissão de elétrons Auger (Skoog, 2002) 51	
Figura 22 – Representação esquemática de um perfurador por íons para a determinação dos perfis de profundidade (Skoog, 2002).....	53
Figura 23 - Esquema geral do microscópio eletrônico de varredura (Kahn, 2005).....	55
Figura 24 - Representação esquemática do ângulo de contato formado por uma gota de um líquido sobre um sólido (Hansen, 2005).	56
Figura 25 - Ângulo de contato da água com o filme de polissiloxano (Viana, 2002).	58
Figura 26 - Fluxograma do procedimento experimental para a preparação da solução de silano.	62
Figura 27 - Fluxograma do procedimento experimental para obtenção das camadas de silano (mono e dupla camada) sobre chapas de aço-carbono.	64
Figura 28 - Célula eletroquímica empregada nos testes eletroquímicos (Oliveira, 2003).	65
Figura 29 - Representação da imagem observada no aparelho utilizado para medir o ângulo de contato entre uma gota de água e a superfície metálica.	68
Figura 30 - Diagramas de impedância em meio de NaCl 0,1 M para aço-carbono revestido com monocamadas de BTSE em diferentes temperaturas de cura, durante 30 min. (a) Diagramas de Nyquist e (b) Diagramas de Bode.	70
Figura 31 - Diagramas de impedância em meio de NaCl 0,1 M para aço-carbono revestido com monocamadas de BTSPA em diferentes temperaturas de cura, durante 30 min. (a) Diagramas de Nyquist e (b) Diagramas de Bode.	71
Figura 32 - Diagramas de impedância em meio de NaCl 0,1 M para aço-carbono revestido com monocamadas de VS em diferentes temperaturas de cura, durante 30 min. (a) Diagramas de Nyquist e (b) Diagramas de Bode.	72
Figura 33 - Diagramas de impedância em meio de NaCl 0,1M para aço-carbono revestido com monocamadas de BTSE em diferentes tempos de cura, e mantendo-se a temperatura de cura de 100 °C. (a) Diagramas de Nyquist e (b) Diagramas de Bode.	73
Figura 34 - Diagramas de impedância em meio de NaCl 0,1M para aço-carbono revestido com monocamadas de BTSPA em diferentes tempos de cura, e mantendo-se a temperatura de cura de 100 °C. (a) Diagramas de Nyquist e (b) Diagramas de Bode.	74
Figura 35 - Diagramas de impedância em meio de NaCl 0,1M para aço-carbono revestido com monocamadas de VS em diferentes tempos de cura, e mantendo-se a temperatura de cura de 100 °C. (a) Diagramas de Nyquist e (b) Diagramas de Bode.....	74
Figura 36 - Diagramas de impedância em meio de NaCl 0,1M para aço-carbono sem revestimento e revestido com dupla camada de BTSE. (a) Diagramas de Nyquist e (b) Diagramas de Bode.	76

Figura 37 - Diagramas de impedância em meio de NaCl 0,1M para aço-carbono sem revestimento e revestido com dupla camada de BTSE + BTSPA. (a) Diagramas de Nyquist e (b) Diagramas de Bode.....	76
Figura 38 - Diagramas de impedância em meio de NaCl 0,1M para aço-carbono sem revestimento e revestido com dupla camada de BTSE + VS. (a) Diagramas de Nyquist e (b) Diagramas de Bode.	77
Figura 39 - Modelo para determinação dos parâmetros i_{corr} e E_{corr} pelo método da intersecção das retas de Tafel anódica e catódica.	78
Figura 40 - Curvas de polarização potenciodinâmicas anódicas e catódicas do aço-carbono em meio de NaCl 0,1M na ausência e presença da camada de BTSE em diferentes temperaturas de cura, durante 30 min.....	80
Figura 41 - Curvas de polarização potenciodinâmicas anódicas e catódicas do aço-carbono em meio de NaCl 0,1M na ausência e presença da camada de BTSPA em diferentes temperaturas de cura, durante 30 min.	81
Figura 42 - Curvas de polarização potenciodinâmicas anódicas e catódicas do aço-carbono em meio de NaCl 0,1M na ausência e presença da camada de VS em diferentes temperaturas de cura, durante 30 min.	82
Figura 43 - Curvas de polarização potenciodinâmicas anódicas e catódicas do aço-carbono em meio de NaCl 0,1M na ausência e presença da camada de BTSE em diferentes tempos de cura e temperatura de 100 °C.	83
Figura 44 - Curvas de polarização potenciodinâmicas anódicas e catódicas do aço-carbono em meio de NaCl 0,1M na ausência e presença da camada de BTSPA em diferentes tempos de cura e temperatura de 100 °C.	84
Figura 45 - Curvas de polarização potenciodinâmicas anódicas e catódicas do aço-carbono em meio de NaCl 0,1M na ausência e presença da camada de VS em diferentes tempos de cura e temperatura de 100 °C.....	84
Figura 46 - Espectros no infravermelho das amostras de aço recobertas com monocamadas de BTSE curadas na estufa a 60 °C e a 150 °C por 30 min.....	87
Figura 47 - Espectros no infravermelho das amostras de aço recobertas com monocamadas de BTSPA curadas na estufa a 60 °C e 150 °C por 30 min.....	88
Figura 48 - Espectros no infravermelho da amostra de aço recoberta com monocamadas de VS curadas na estufa a 60 °C e 150 °C por 30 min.	89
Figura 49 - Perfis de profundidade para o aço-carbono recoberto com monocamada de BTSPA curada a 120 °C por 30 min.....	90
Figura 50 – Foto da amostra de aço-carbono recoberta com monocamada de BTSPA curada a 120 °C por 30 min.	91

Figura 51 - Micrografias obtidas por SEM da superfície do aço-carbono recoberta com monocamada de BTSE curada a 60 °C por 30 min (a) por elétrons retroespalhados com aumento de 50X; (b) por elétrons retroespalhados com aumento de 500X da região clara; (c) por elétrons retroespalhados com aumento de 500X da região escura; (d) por elétrons secundários com aumento de 2000X da região clara.	92
Figura 52 - Micrografias obtidas por SEM da superfície do aço-carbono recoberta com monocamada de BTSE curada a 120 °C por 30 min (a) por elétrons secundários com aumento de 50X; (b) por elétrons secundários com aumento de 500X da região clara; (c) por elétrons secundários com aumento de 500X dos precipitados ricos em Si.	93
Figura 53 - Micrografia obtida em SEM por elétrons retroespalhados da superfície do aço-carbono recoberta com dupla camada de BTSE. Aumento de 500X.	94
Figura 54 - Micrografia obtida em SEM por elétrons retroespalhados da superfície do aço-carbono recoberta com monocamada de BTSPA curada a 60 °C por 30 min. Aumento de 500X.	96
Figura 55 - Micrografia obtida em SEM por elétrons retroespalhados da superfície do aço-carbono recoberta com monocamada de BTSPA curada a 120 °C por 30 min. Aumento de 500X.	96
Figura 56 - Micrografia obtida em SEM por elétrons retroespalhados da superfície do aço-carbono recoberta com dupla camada de BTSE + BTSPA. Aumento de 500X.	97
Figura 57 - Micrografias obtidas em SEM por elétrons retroespalhados da amostra de aço-carbono recoberta com monocamada de VS curada a 60 °C por 30 min.	98
Figura 58 - Micrografias obtidas por SEM da amostra de aço-carbono recoberta com monocamada de VS curada a 120 °C por 30 min (a) por elétrons retroespalhados com aumento de 50X; (b) por elétrons retroespalhados com aumento de 500X da região escura; (c) por elétrons secundários com aumento de 500X dos precipitados de Si.	99
Figura 59 - Micrografias obtidas por SEM da amostra de aço-carbono recoberta com dupla camada de BTSE + VS (a) por elétrons retroespalhados com aumento de 50X; (b) por elétrons retroespalhados com aumento de 500X da região escura; (c) por elétrons retroespalhados com aumento de 2000X.	100

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 - Especificação da composição química do aço ABNT 1008.	6
Tabela 2 - Classificação do aço-carbono com base no teor de carbono	7
Tabela 3 - Exemplos de monossilanos e bissilanos apropriados para a proteção à corrosão de metais.	11
Tabela 4 - Exemplos de silanos utilizados em tratamentos de metais.....	25
Tabela 5 - Composição química do aço estudado, segundo a norma ABNT NBR 5915.....	59
Tabela 6 - Resultados de impedância real do aço-carbono recoberto com monocamadas de BTSE.....	70
Tabela 7 - Resultados de impedância real do aço-carbono recoberto com monocamadas de BTSPA em diferentes temperaturas de cura, durante 30 min.	71
Tabela 8 - Resultados de impedância real do aço-carbono recoberto com monocamadas de VS em diferentes temperaturas de cura, durante 30 min.....	73
Tabela 9 - Resultados de impedância real do aço-carbono recoberto com dupla camada.	77
Tabela 10 - Valores de i_{corr} e E_{corr} para o aço-carbono em meio de NaCl 0,1 M na ausência e presença da camada de BTSE em diferentes temperaturas de cura, durante 30 min.	80
Tabela 11 - Valores de i_{corr} e E_{corr} para o aço-carbono em meio de NaCl 0,1 M na ausência e presença da camada de BTSPA em diferentes temperaturas de cura, durante 30 min.....	81
Tabela 12 - Valores de i_{corr} e E_{corr} para o aço-carbono em meio de NaCl 0,1 M na ausência e presença da camada de VS em diferentes temperaturas de cura, durante 30 min.....	82
Tabela 13 - Valores de i_{corr} e E_{corr} para o aço-carbono em meio de NaCl 0,1 M na ausência e presença da camada de BTSE, BTSPA e VS em diferentes tempos de cura e temperatura de cura de 100 °C.....	85
Tabela 14 - Bandas de absorção características no espectro do infravermelho.....	86
Tabela 15 – Composição do filme de BTSPA obtida por AES.....	91
Tabela 16 – Resultados do teor de Si (%) obtidos pelas análises de EDX para as camadas de BTSE curadas em diferentes temperaturas de cura.....	95
Tabela 17 - Resultados do teor de Si (%) obtidos pelas análises de EDX para as camadas de BTSPA curadas em diferentes temperaturas de cura.	97
Tabela 18 - Resultados do teor de Si (%) obtidos pelas análises de EDX para as camadas de VS curadas em diferentes temperaturas de cura.....	100
Tabela 19 - Média e desvio padrão das medidas de ângulo de contato obtidas para o aço-carbono, na ausência e presença das camadas de BTSE curadas por 30 min.	101

Tabela 20 - Média e desvio padrão das medidas de ângulo de contato obtidas para o aço-carbono, na ausência e presença das camadas de BTSPA curadas por 30 min.....	102
Tabela 21 - Média e desvio padrão das medidas de ângulo de contato obtidas para o aço-carbono, na ausência e presença das camadas de VS curadas por 30 min.	102

1 INTRODUÇÃO

As características dos filmes de óxidos naturais que se formam quando a superfície do aço está exposta ao meio ambiente são responsáveis pela baixa resistência à corrosão do metal. A presença de óxidos diminui a aderência dos revestimentos orgânicos e conseqüentemente a durabilidade dessa camada de pintura. Dessa forma, para evitar estes problemas, o substrato geralmente é submetido ao processo de pré-tratamento.

Os pré-tratamentos das superfícies metálicas que levam à formação de um filme protetor são geralmente realizados para mudar as propriedades da superfície, pois além de melhorar várias características do metal tais como a resistência à corrosão deverão também colaborar com a aderência das próximas camadas de pintura que proporcionam o efeito visual e protetor efetivo da superfície metálica.

Entretanto, os pré-tratamentos como a cromatização e a fosfatização têm sido utilizados atualmente pelas indústrias como métodos de prevenção à corrosão eficientes para o aço e também por suas excelentes características de adesão. Porém estes processos, mesmo sendo funcionais, produzem resíduos tóxicos e carcinogênicos ao meio ambiente. Por este motivo, esses tratamentos são submetidos a severas regulamentações governamentais de órgãos de proteção ao meio ambiente (EPA, 2006). Assim, tratamentos alternativos não tóxicos têm sido desenvolvidos durante os últimos anos para substituí-los com eficiência. Entre as possíveis alternativas, os pré-tratamentos baseados em silanos (funcionais e organofuncionais) têm mostrado resultados promissores atraindo também a atenção das indústrias nos últimos anos, pois os silanos melhoram as características de proteção contra a corrosão do substrato e as propriedades de adesão dos revestimentos orgânicos, além de provocar impactos ambientais bem menores comparados a cromatização e fosfatização (Trabelsi et al., 2004).

Diversas formas de corrosão podem ser prevenidas utilizando os filmes à base de silanos, incluindo corrosão generalizada, galvânica, por tensão fraturante e por pite. Outras formas de corrosão, tais como a corrosão por frestas, permeação de hidrogênio, de H_2S e corrosão microbiológica também podem ser reduzidas pelo filme de silano (Subramanian; van Ooij, 1999).

Os silanos organofuncionais, também conhecidos como agentes de acoplamento, são largamente usados por unir interfaces inorgânicas – orgânicas, formando fortes ligações. Dessa forma, os silanos são empregados atualmente como promotores de aderência em revestimentos orgânicos (tintas, vernizes e adesivos), quando aplicados em metais ou vidros e, sua utilização isolada como pré-tratamento tem sido também muito pesquisada.

Nos últimos anos, diversos trabalhos têm proposto o uso de organo-silanos como métodos protetores contra a corrosão para diferentes substratos metálicos, pois o uso principalmente dos silanos não-funcionais tem demonstrado que a proteção contra a corrosão pode ser obtida mesmo sem a aplicação de uma camada de pintura posterior (Child; van Ooij, 1999a).

Os métodos utilizados para avaliar o comportamento da corrosão dos diversos metais revestidos com silanos são semelhantes aos utilizados na avaliação de outras películas poliméricas, como as tintas e os vernizes.

2 OBJETIVOS

O objetivo deste trabalho consistiu em caracterizar por meio de técnicas eletroquímicas e físico-químicas o comportamento da camada de silano aplicada diretamente sobre as chapas de aço-carbono ABNT 1008 como uma proteção contra a corrosão. Neste trabalho foram avaliadas as influências do tempo e da temperatura de cura de três tipos de silanos, sendo um bissilano não funcional (BTSE), um bissilano funcional (BTSPA) e um monosilano funcional (VS).

O comportamento eletroquímico do aço-carbono na presença e ausência da camada de silano em meio de NaCl 0,1 M foi estudado por espectroscopia de impedância eletroquímica e curvas de polarização potenciodinâmicas anódicas e catódicas. A espectroscopia no infravermelho por reflexão/absorção foi empregada para identificar as estruturas químicas presentes bem como monitorar o processo de reticulação quando os filmes são curados. Foram utilizadas também as medidas do ângulo de contato para caracterização da hidrofobicidade da superfície revestida e a Microscopia Eletrônica de Varredura (SEM) para analisar a morfologia dos filmes obtidos, além das medidas feitas por EDX para determinar o teor de Si presente na superfície.

3 REVISÃO DA LITERATURA

3.1 Definição da corrosão de metais

Os metais e suas ligas possuem boas propriedades físicas e químicas tais como ductilidade, maleabilidade, condutividade térmica, condutividade elétrica e resistência aos diversos tipos de esforços mecânicos. Quase todos os materiais metálicos, apesar de seu grande e generalizado uso, são deteriorados ao reagir com o meio ambiente, devido ao fato de apresentarem uma condição termodinamicamente instável e por esse motivo, tendem espontaneamente a mudar novamente para uma condição de maior estabilidade, por meio da formação de óxidos, hidróxidos e sais, como por exemplo, o aço-carbono, que quando exposto ao meio ambiente transforma-se em óxidos de ferro, que são mais estáveis que o próprio aço (Gentil, 1996).

A corrosão metálica pode ser definida como sendo o processo em que os metais passam do estado metálico para a forma combinada (produto de corrosão), por uma interação com o meio. A interação entre o metal e o meio pode ser de natureza química ou eletroquímica e estar associada ou não a esforços mecânicos (Aoki, 2004), sendo então um processo natural, espontâneo e irreversível, que na maioria das vezes, ocorre em condições não controláveis.

A corrosão de um metal é consequência de uma reação de oxidação, visto que o átomo metálico perde elétrons transformando-se em íon positivo. Dessa forma, para que a reação de oxidação do metal ocorra é fundamental que no meio exista uma espécie ou espécies receptoras de elétrons. Logo, a corrosão metálica é um processo que ocorre via reações de oxi-redução.

Segundo Panossian (1993a), a corrosão é o processo inverso da metalurgia extrativa, em que o metal retorna ao seu estado original, ou seja, ao minério do qual foi extraído. Dessa forma, a corrosão em alguns casos é um processo natural indesejável. Por este motivo, o estudo da corrosão dos materiais e o da sua proteção tem importância fundamental para minimizar seus efeitos prejudiciais (Grundig, 1971). Assim, a proteção das superfícies metálicas pela aplicação de revestimentos orgânicos ou

inorgânicos tem sido prosperamente usada para minimizar o processo de corrosão por vários anos.

3.2 Aço-carbono

O ferro e suas ligas, sendo as mais comuns denominadas aço, isto é, liga Fe-C, estão sendo amplamente empregadas no dia-a-dia da vida moderna, principalmente na indústria automobilística, pois o aço é dentre as ligas metálicas, a que apresenta a combinação de propriedades mais útil para as aplicações da engenharia.

O ferro é um metal abundante na natureza, sendo encontrado na maioria das vezes na forma de óxidos de ferro (minério). Dessa forma, o ferro é obtido pelo aquecimento do minério de ferro com a presença de coque ou carvão de madeira, de tal forma que a reação de redução do óxido ocorre formando o ferro metálico. Sendo assim, o ferro liga-se ao átomo de carbono, formando uma liga de ferro e carbono denominada aço-carbono (Scheer, 1952).

O aço-carbono, de acordo com Scheer (1977), é uma liga contendo ferro e carbono, sem a adição intencional de outros elementos de liga. No entanto, certos elementos residuais, tais como manganês, fósforo, silício, enxofre, além do níquel, cobre, cromo, molibdênio, vanádio e alumínio são encontrados no aço-carbono. Logo, o carbono é o elemento de liga mais importante.

Segundo Chiaverini (1959), o aço-carbono é uma liga de natureza relativamente complexa. A sua definição não é tão simples, visto que, os aços comerciais não são ligas binárias. Os principais elementos de liga do aço são o ferro e o carbono. Entretanto, outros elementos residuais estão presentes, devido aos processos de fabricação, tais como fósforo, enxofre, silício e manganês. Dessa forma, o aço carbono pode ser definido como sendo uma liga de ferro-carbono (Fe-C) constituída geralmente de 0,008% até 2,0% de carbono, além de certos elementos residuais, resultantes dos processos de fabricação. O limite inferior de 0,008% corresponde à máxima solubilidade do carbono no ferro à temperatura ambiente e o limite superior de 2,0% à máxima quantidade de carbono que se dissolve no ferro a 1130°C.

O aço comum sem adição de elementos de liga possui baixa resistência à corrosão, levando à formação de filmes de óxidos/hidróxidos ou sais com baixa aderência e com mínima capacidade de proteger a superfície contra o ataque dos meios corrosivos. Isto implica na necessidade de um processo adicional, como por exemplo, a aplicação de um revestimento ou a formação de um filme capaz de garantir a proteção contra a corrosão no meio de emprego do material, pois o ferro e suas ligas corroem na presença de oxigênio e soluções aquosas.

3.2.1 Classificação do aço-carbono

A classificação mais comum dos aços-carbonos é feita de acordo com a composição química, processos de fabricação (laminação a frio ou a quente), forma do produto (chapas, tubos ou perfis), características predominantes (aços-ferramenta, inoxidáveis e para construção) e propriedade exigidas na utilização. As classificações dos aços são designadas com um número de quatro dígitos (10XX), segundo os critérios adotados pela Society of Automotive Engineers (SAE), American Iron and Steel Institute (AISI), American Society of Testing and Materials (ASTM) e pela Associação Brasileira de Normas Técnicas (ABNT). Os dois primeiros números indicam o tipo e o teor médio de elementos de liga, ou seja, os números 1 e 0 especificam que o aço é um aço-carbono, enquanto que os dois últimos números (representados por XX) indicam o teor médio de carbono. Assim, um aço-carbono ABNT 1008 é um aço com teor médio de carbono de 0,08%. (Panossian, 1993b). A Tabela 1 apresenta a especificação da composição química do aço ABNT 1008, um aço laminado de baixo carbono e de baixa liga.

Tabela 1 - Especificação da composição química do aço ABNT 1008.

C %	Mn %	P %	S %	Fe %
0,10 máx.	0,30-0,50	0,04 máx.	0,05 máx.	Bal.

Fonte: (Panossian, 1993b)

Van Vlack (1984) classifica o aço-carbono com base no teor de carbono presente na liga. A Tabela 2 apresenta esta classificação de acordo com a distribuição dos teores de carbono.

Tabela 2 - Classificação do aço-carbono com base no teor de carbono

Classificação do aço	Teor de carbono
Aço doce	$C < 0,15$
Aço baixo carbono	$0,15\% < C < 0,30\%$
Aço médio carbono	$0,30\% < C < 0,50\%$
Aço alto carbono	$0,50\% < C < 2,0\%$

3.3 Os processos de pré-tratamento comumente aplicados na indústria automotiva

3.3.1 Processo de Cromatização

A cromatização ou camada de conversão de cromo (CCC) é um tipo de pré-tratamento muito eficiente para proteger a superfície de um metal contra a corrosão. As camadas de conversão são formadas pela reação química entre o metal e uma solução com composição específica. Segundo Eppensteiner (1999), as camadas protetoras à base de cromo são produzidas por tratamentos químicos e eletroquímicos contendo uma mistura de cromo hexavalente com outros compostos. A formação do filme ocorre pela reação química da superfície metálica com uma solução ácida contendo o cromo hexavalente e trivalente, e outros compostos (catalisadores e ativadores). Sendo assim, a propriedade de proteção à corrosão deve-se à presença do Cr(VI) e Cr(III) no filme. Deve-se ressaltar que o cromo hexavalente é consideravelmente mais tóxico que o cromo trivalente (EPA, 2006).

Durante a formação da camada, o Cr(VI) que é altamente tóxico, é liberado ao meio ambiente, mas também é parcialmente reduzido a Cr(III), já que o processo é uma reação de oxi-redução, onde o metal é oxidado e o cromo hexavalente é reduzido ao estado trivalente. Dessa forma, o filme resultante adere-se ao substrato metálico formando uma barreira de proteção contra a corrosão. Geralmente os filmes a base de cromo são aplicados por imersão e sua estrutura final depende da formulação do banho, do metal usado e dos parâmetros do processo. O grau de proteção das CCC é proporcional à espessura do filme, mas este pode ser melhorado ao aumentar o teor de cromo na película.

Atualmente, os tratamentos das superfícies metálicas baseadas no uso de cromatos ainda são os mais usados, pois estes propiciam aos metais uma excelente resistência à corrosão. As CCC também têm a vantagem de melhorar a adesão entre o metal e a camada de pintura e, além disso, estes tratamentos são fáceis de aplicar e economicamente viáveis.

A EPA (Environmental Protection Agency) tem limitado o uso dos compostos contendo cromato desde 1982 por vários motivos, destacando que a maior desvantagem associada às CCC deve-se ao seu efeito tóxico e carcinogênico. A Europa, por meio dos órgãos de proteção ao meio ambiente, publicou em 2000, uma diretriz para proibir o uso do cromo a partir de 2003, porém tais regulamentações foram adiadas para 2007. Assim, regulamentações governamentais têm exigido uma alternativa para substituir estes tratamentos com eficiência, oferecendo propriedades semelhantes, tanto sob o ponto de vista tecnológico como econômico. Entre eles, o grupo dos silanos tem emergido como uma alternativa muito promissora para substituir as camadas à base de cromatos em uma grande variedade de indústrias (Palanivel, 2003a), (Zhu, 2005).

3.3.2 Processo de Fosfatização

A indústria automobilística utiliza, há vários anos, as camadas de conversão à base de fostato (fosfatização) para proteger a superfície do aço e outras ligas. Este processo é empregado também com o intuito de diminuir ou até abolir o uso de tratamentos superficiais que utilizam cromatos. Segundo Donofrio (2003), o processo de fosfatização consiste de uma camada cristalina de conversão que se forma sobre o substrato metálico, por meio de reações químicas entre íons dissolvidos em soluções aquosas de ácidos minerais, ou seja, as superfícies metálicas são recobertas com fosfatos neutros (PO_4^{3-}) e monoácidos $[\text{H}(\text{PO}_4)_2^-]$, de ferro, zinco ou manganês, criando uma espécie de camada de passivação. Os ácidos minerais mais utilizados são o nítrico e o fosfórico.

Ao contrário do processo de eletrodeposição que necessita da aplicação de uma corrente elétrica para a formação do filme protetor, a fosfatização baseia-se nas reações químicas sobre o substrato durante o processo de contato deste com a solução ácida, produzindo

íons Fe^{2+} que reagem com os íons PO_4^{3-} . Como os fosfatos desses elementos são pouco solúveis em água, depositam-se sobre a superfície metálica sob a forma de uma fina camada insolúvel de cristais de fosfato. A velocidade de deposição, o retículo e a forma do revestimento dependem da germinação e do crescimento dos cristais.

As principais propriedades da película de fosfato são: baixa porosidade; alto poder isolante, que impede a condução de correntes galvânicas; grande aderência à superfície metálica; boa afinidade pelos óleos e vernizes; baixo custo de aplicação e outros. A desvantagem deste processo deve-se a menor resistência à corrosão comparada com a camada de cromo. A deposição de cristais de fosfato exige que as peças estejam perfeitamente limpas, isentas de óleos ou de óxidos.

A proteção à corrosão propiciada pela camada de fosfato, sem um revestimento de selagem, é de baixa ordem, mas em conjunto com películas de pintura, é consideravelmente grande.

3.4 Silanos

3.4.1 Classificação e propriedade dos silanos

Os silanos são compostos usados em uma larga escala de aplicações e atualmente são empregados nas indústrias não apenas por fornecer boa proteção à corrosão, mas também, por sua excelente propriedade de adesão em revestimentos orgânicos, uma vez que são conhecidos como bons agentes de acoplamento. A aplicação dos pré-tratamentos baseados em silanos para proteção contra corrosão de metais foi iniciada há alguns anos pelo grupo de van Ooij, na Universidade de Cincinnati, nos EUA (van Ooij; Zhu, 2001); (Sundararajan; van Ooij, 2000). Recentes trabalhos têm proposto o uso de uma larga variedade de organossilanos como métodos protetores contra a corrosão de diferentes substratos metálicos. Resultados positivos foram obtidos sobre o alumínio e ligas de alumínio (van Ooij; Zhu, 2001), cobre (Zucchi et al., 2004), ferro e aço (Subramanian; van Ooij, 1998), zinco (Yuan; van Ooij, 1997) e até mesmo para ligas de

magnésio (Zucchi et al, 2005). Entre estes, o ferro e o alumínio são os metais mais estudados.

Os estudos direcionados para proteção de metais utilizando os silanos têm demonstrado que estes pertencem a um grupo de compostos ambientalmente aceitável, podendo proteger eficientemente um metal contra diferentes formas de corrosão por dois caminhos: (1) um filme de silano simples pode proteger um metal da corrosão atmosférica por 6 meses a 1 ano; e (2) silanos também podem ser usados como pré-tratamento superficial de metais antes da pintura, já que as ligações MeOSi e SiOSi são as responsáveis pela excelente ligação entre o filme e o substrato (Palanivel, 2003a); (Palanivel; Zhu; van Ooij, 2003b).

Os silanos ou trialcóxissilanos mais comumente usados são moléculas orgânicas com estrutura química geral do tipo $(\text{RO})_3\text{Si}(\text{CH}_2)_n\text{R}'$, sendo OR um grupo alcóxi hidrolisável tal como etóxi $(-\text{OCH}_2\text{CH}_3)$ ou metóxi $(-\text{OCH}_3)$, enquanto R' é um grupo funcional orgânico como cloro $(-\text{Cl})$, amina $(-\text{NH}_2)$, vinil $(-\text{C}=\text{C})$ (Zhu, van Ooij 2003) ou outro grupo alcoxi hidrolisável $\text{Si}(\text{OR})_3$, ou ainda, um grupo CH_3 pode ocupar a posição R' . O número n pode variar, mas normalmente $n=3$ (Subramarian, 1999).

Assim, os silanos mais apropriados para proteção contra a corrosão de metais são classificados em duas categorias, de acordo com sua estrutura química: monossilanos e bissilanos. A principal diferença entre o mono e o bissilano é o número de grupos hidrolisáveis OR presentes na molécula. Obviamente, o número de grupos hidrolisáveis presentes em um bissilano é o dobro de um monossilano, como ilustrado na Figura 1. Exemplos são listados na Tabela 3.

A molécula de um monossilano (Figura 1a) tem somente três grupos OR hidrolisáveis ligados ao átomo de Si e um grupo R' , sendo que o grupo R' pode ser um grupo funcional orgânico ou um grupo CH_3 , enquanto que uma molécula de um bissilano (Figura 1b) tem seis grupos OR no total e dois átomos de silício na extremidade da cadeia, ou seja, três grupos OR ligados em cada átomo de silício (van Ooij et al., 2002), porém os bissilanos podem conter ou não a presença de um grupo funcional orgânico (R') no interior da cadeia, e no caso da presença do grupo funcional podem ser descritos como $(\text{RO})_3\text{Si}(\text{CH}_2)_n\text{R}'(\text{CH}_2)_n\text{Si}(\text{OR})_3$ (Schaftinghen, 2003). Por este motivo, os

monossilanos e bissilanos podem ser subdivididos em funcionais e não-funcionais. Os silanos (monossilanos e bissilanos) são denominados funcionais quando há a presença de um grupo funcional orgânico (R') na molécula e não funcionais quando não há um grupo funcional orgânico presente na cadeia molecular.

Figura 1 - Estrutura química. (a) monossilano; (b) bissilano (van Ooij et al., 2002).

Tabela 3 - Exemplos de monossilanos e bissilanos apropriados para a proteção à corrosão de metais.

Nome do silano (abreviação)	Estrutura química
Monossilano	
Viniltrietoxissilano (VS ou VTES)	$\text{CH}_2=\text{CH}-\text{Si}-(\text{OC}_2\text{H}_5)_3$
γ -ureidopropiltrietoxissilano (γ -UPS)	$\text{N}_2\text{H}-\text{CO}-\text{NH}-(\text{CH}_2)_3-\text{Si}-(\text{OC}_2\text{H}_5)_3$
Bissilano	
Bis-1,2-[trietoxissilil]etano (BTSE)	$(\text{C}_2\text{H}_5\text{O})_3-\text{Si}-(\text{CH}_2)_2-\text{Si}-(\text{OC}_2\text{H}_5)_3$
Bis-[γ -trietoxissililpropil]tetrasulfano (BTESPT)	$(\text{C}_2\text{H}_5\text{O})_3-\text{Si}-(\text{CH}_2)_3-\text{S}_4-(\text{CH}_2)_3-\text{Si}-(\text{OC}_2\text{H}_5)_3$
Bis-[trimetoxissililpropil]amina (BTSPA)	$(\text{C}_2\text{H}_5\text{O})_3-\text{Si}-(\text{CH}_2)_3-\text{NH}-(\text{CH}_2)_3-\text{Si}-(\text{OCH}_3)_3$

Fonte: (Zhu, 2005)

Os bissilanos não-funcionais são conhecidos também como agentes reticuladores (*cross-linking*), porém este tipo de silano não promove uma boa adesão quando uma camada de pintura é aplicada sobre ele devido à ausência do grupo funcional em sua molécula (Schaftinghen, 2003).

Os grupos funcionais orgânicos são escolhidos por reatividade ou compatibilidade com a camada polimérica subsequente (Pluddemann, 1982), pois os silanos organofuncionais que também são conhecidos como agentes de acoplamento apresentam uma habilidade única para formar ligações fortes entre o metal (fase inorgânica) e uma subsequente camada de pintura (fase orgânica), isto é, unir fases diferentes em materiais compostos formando fortes ligações resistentes à água e a outras interações químicas (Subramanian; van Ooij, 1999), como mostra o esquema da Figura 2.

De um modo geral, todos os silanos funcionais do tipo ésteres trialcóxi podem ser aplicados em metais (Child; van Ooij, 1999a) e são também os mais recomendados quando usados como promotores de aderência entre os metais e os polímeros.

Figura 2 - Mecanismo de acoplamento dos silanos entre fases inorgânicas – orgânicas (Dow Corning, 2005).

3.4.2 Interação metal/silano

3.4.2.1 Limpeza do metal

Os filmes de óxidos formados devido à oxidação espontânea da superfície metálica em contato com a atmosfera ou quando submetida a tratamentos térmicos são geralmente pouco aderentes. Esses filmes de óxidos impedem a aplicação dos revestimentos protetores e devem ser removidos por meio do preparo da superfície, pois a eficiência dos filmes protetores depende também do tratamento da superfície.

A natureza e a preparação da superfície do metal é um fator importante a ser considerado no processo de interação dos silanos com o substrato metálico (van Ooij et al., 2005). Conforme Sabata et al. (1995) apud van Ooij et al. (2005), o metal deve ser tratado adequadamente para o filme de silano tornar-se efetivo. Dessa forma, o tratamento da superfície metálica antes da aplicação do filme é uma etapa fundamental no processo de ligação do silano (interação metal/silano), pois para fornecer uma boa proteção contra a corrosão, os filmes protetores devem ser aplicados sobre uma superfície bem limpa e livre de óxidos (Ferdusson, 1985). O objetivo do tratamento superficial é remover algumas contaminações presentes, como os óxidos, óleos ou graxas. Sendo assim, o preparo da superfície metálica pode ser feito por meio de uma limpeza com solventes, tratamentos químicos ou mecânicos.

Vários estudos mostram a importância do tratamento alcalino, pois este tratamento proporciona o aumento da concentração de hidroxilas (Me-OH) presentes na superfície metálica, o que torna a superfície mais ativa. Logo, a limpeza alcalina parece ser o melhor tratamento da superfície metálica. Este tratamento deve ser feito após a etapa de lixamento e desengraxe com solventes (álcool, acetona e outros) e antes da aplicação do silano. Segundo van Ooij e Child (1998) as limpezas ácidas ou neutras não favorecem o aumento das hidroxilas quando comparadas à limpeza alcalina.

Franquet et al. (2004) estudaram o efeito de diferentes tratamentos antes da aplicação do silano em alumínio. Dessa forma, os autores demonstraram que a quantidade de hidroxilas na superfície do alumínio produzidas pelos diferentes tratamentos influencia fortemente a iniciação e a formação das camadas de silano. Em resumo, a interação do silano com o substrato metálico é dependente das condições da superfície do metal.

Após o tratamento alcalino, as amostras metálicas devem ser lavadas com água e secadas em corrente de ar. Nesta etapa, as amostras já devidamente tratadas, isto é,

lixadas, desengraxadas e tratadas em solução alcalina, quando molhadas pela água não devem mais apresentar o fenômeno da quebra d'água. Dessa maneira, as amostras estão livres da quebra d'água somente quando a superfície do metal é completamente molhada pela água. (Subramanian; van Ooij, 1999); (van Ooij et al., 2000).

3.4.2.2 Mecanismo de ligação do silano com o substrato metálico

Os silanos são normalmente estocados no estado não-hidrolisado e na maioria dos casos precisam ser hidrolisados em uma solução aquosa antes da sua aplicação (van Ooij et al., 2002). Os fenômenos críticos como as reações de hidrólise e condensação têm sido extensivamente estudadas (Plueddemann, 1982).

O filme de silano pode ser obtido por aplicação a pincel, spray, eletrodeposição ou imersão, sendo este último método, o mais comum nos estudos sobre silanos. Há ainda trabalhos que empregam silanos sobre o aço desprotegido utilizando técnicas sofisticadas como a polimerização por plasma (van Ooij; Surman; Yasuda, 1995); (Viana, 2002). Recentemente, Gandhi e van Ooij (2004) apud van Ooij et al. (2005) têm demonstrado as vantagens da técnica de eletrodeposição, nas quais resulta em um filme mais uniforme, contendo uma camada interfacial mais forte entre a superfície metálica e o silano.

O pré-tratamento da superfície metálica à base de silanos é um processo muito simples. Deste modo, os filmes de silano normalmente são obtidos pela imersão do metal na solução de silano diluída e hidrolisada, seguida finalmente pela etapa de cura.

Antes da etapa de imersão os grupos alcóxi (OR) das moléculas de silano sofrem reações de hidrólise em água ou solução água/álcool para formar os grupos silanol (Si-OH) hidrofílicos. (Zhu; van Ooij, 2004a); (Zhu, 2005). Dessa forma, os silanos precisam ser hidrolisados para produzir grupos Si-OH suficientes para interagir com o substrato metálico (van Ooij et al., 2005).

Os silanos são hidrolisados em uma solução aquosa e os grupos Si-OH são formados de acordo com a seguinte reação:

Quando um metal é mergulhado em uma solução de silano diluída (2-5% vol.), em poucos segundos, as moléculas de silano adsorvem-se espontaneamente sobre a superfície do metal por meio das ligações de hidrogênio formadas entre os grupos silanol (Si-OH) e as hidroxilas presentes no metal (Me-OH). A Figura 3 mostra um esquema simplificado do mecanismo de ligação entre as moléculas de silano e a camada de hidróxidos presente na superfície do metal, durante a etapa de imersão.

Figura 3 - Mecanismo de ligação entre as moléculas de silano e as hidroxilas presentes no metal durante a etapa de imersão.

Segundo van Ooij et al. (2005), após as reações de hidrólise e formação das ligações de hidrogênio, os grupos Si-OH hidrolisados podem sofrer reações de condensação, resultando em uma lenta polimerização na interface e também eventual precipitação na solução. Plueddemann (1991) apud Zhu e van Ooij (2003) considera que há duas formas de reações de condensação ocorrendo na interface metal/silano ao secar ou curar o metal tratado, conforme o modelo sugerido na Figura 4. Uma é a condensação entre os grupos

silanol (Si-OH) da solução e os grupos Me-OH, formando ligações covalentes metal-silano (Me-O-Si) na interface e liberando a água como um subproduto.

A segunda reação suposta é a condensação entre o excesso de grupos Si-OH adsorvidos no metal, formando um retículo de ligações Si-O-Si (siloxano).

Assim, após a cura, ambas as ligações covalentes Me-O-Si e Si-O-Si são formadas na interface, sendo estas as ligações responsáveis pela excelente adesão do filme ao substrato metálico, bem como pela reticulação do filme polimérico formado (Zhu; van Ooij, 2003); (Palanivel; Zhu; van Ooij, 2003b).

Figura 4 - Representação esquemática do mecanismo de ligação entre as moléculas de silano e as hidroxilas da superfície do metal. (a) antes da condensação - ligações de hidrogênio e (b) depois da condensação - ligações covalentes (Zhu; van Ooij, 2003).

De acordo com Subramarian (1999), a reação de hidrólise pode ocorrer até que todos os grupos Si-OH tenham sido hidrolisados. Da mesma forma, a reação de condensação também pode ocorrer até que todos os grupos Si-OH tenham sido convertidos em um retículo de ligações Si-O-Si, porém a cinética dessas reações é dependente da

composição do sistema. Entretanto, se a hidrólise não é completa, filmes de boa qualidade ainda podem ser formados, pois os grupos não hidrolisados (Si-O-C-) que restaram podem-se hidrolisar lentamente quando o metal tratado é exposto à atmosfera ou quando está em contato com alguma solução. Além disso, esses grupos não hidrolisados também podem reagir com algum grupo presente na camada polimérica aplicada posteriormente, porém a presença desses grupos reduz a velocidade de reticulação do filme e diminui a sua energia superficial (van Ooij; Child, 1998).

Os autores observam nos testes de corrosão que os bissilanos oferecem uma proteção contra a corrosão aos metais e suas ligas (Al, Fe, Cu, Zn e Mg) bem melhor que os monossilanos, principalmente quando não há aplicação de uma camada de pintura (van Ooij; Zhu, 2001), (Subramanian; van Ooij, 1998). O efeito mais protetivo dos bissilanos deve-se à sua maior adesão interfacial e também a formação de filmes mais densos (retículo de Si-O-Si mais denso), como mostra a Figura 5(a). Os bissilanos também oferecem maior proteção quando usados em conjunto com um monossilano funcional. Neste caso, os bissilanos, principalmente os não-funcionais, devem ser usados como primeira camada, já que apresentam maior adesão interfacial e, os monossilanos funcionais são utilizados para aderir os revestimentos orgânicos aplicados posteriormente (van Ooij et al., 2005); (Subramanian, 1998).

A Figura 5(b) mostra uma possível região interfacial formada por um monossilano. Neste caso, a estrutura da película é muito mais porosa, devido à falta de grupos Si-OH suficientes para serem reticulados.

Com base nesta comparação é possível dizer que os bissilanos apresentam uma adesão mais forte ao substrato metálico do que os monossilanos e uma maior resistência à difusão da água, pois o retículo de ligações Si-O-Si possui caráter hidrofóbico, ao contrário dos grupos Si-OH que são hidrofílicos (van Ooij et al., 2002). Dessa forma, a natureza hidrofóbica e inorgânica do siloxano (Si-O-Si) fornece maior proteção ao metal.

Figura 5 - Mecanismo de ligação de um sistema metal/silano. (a) bissilano e (b) monossilano (van Ooij et al., 2002).

3.4.3 Hidrólise e condensação de silanos

Segundo Plueddamann (1982), são poucos os trialcóxissilanos miscíveis em água, mas a maioria torna-se solúvel quando os grupos alcóxi são hidrolisados. A hidrólise dos grupos alcóxi, entretanto, requer o contato molecular da água com o silano. Por esta razão, é muito difícil hidrolisar alguns silanos. De acordo com Zhu e van Ooij (2004b), a maioria dos silanos, devido à sua natureza hidrofóbica, necessita de uma grande quantidade de solvente orgânico tais como etanol ou metanol na preparação da solução,

ou seja, grande parte dos silanos possui limitada solubilidade em água e por isso devem ser dissolvidos em solventes apropriados, de modo a favorecer a reação de hidrólise.

A necessidade de uma alta concentração de álcool na solução de silano proporciona obviamente um grande obstáculo na introdução desses compostos no meio industrial, pois a legislação requer uma redução dos compostos orgânicos voláteis (VOCs) nas indústrias, por motivos de segurança humana. Por esse razão, demandas são feitas em busca das soluções de silano baseadas em água, contendo nenhuma ou pouquíssima quantidade de álcool. Entretanto, os silanos baseados em álcool oferecem maior resistência à corrosão que os silanos baseados em água (Plueddemann, 1982), já que uma proporção maior de álcool remove mais água do filme de silano durante o processo de cura. Assim os grupos Si-OH reagem mais facilmente para formar um filme bem mais denso, composto por ligações Si-O-Si. Além disso, os silanos solúveis em água são mais hidrofílicos, mesmo depois da etapa de cura, consequentemente, possuem maior afinidade com a água, comparada aos silanos baseados em solventes orgânicos (Palanivel; Huang; van Ooij, 2005).

Para compreender a cinética das reações de hidrólise e condensação é importante determinar a solubilidade bem como a estabilidade e reatividade das soluções de silano, pois os silanos parcialmente solúveis em água necessitam que parte da água seja substituída por álcool.

A estabilidade e reatividade dos silanos em soluções contendo água dependem dos seguintes fatores: natureza do grupo organofuncional (grupo catiônico ou aniônico), valor do pH da solução, concentração da solução (silano e água) e o tempo de hidrólise (Plueddemann, 1982); (van Ooij; Child, 1998); (van Ooij et al., 2005). Entre estes, o pH da solução é considerado o parâmetro mais importante e responsável pela estabilidade do silano em solução aquosa, pois controla o comportamento de um determinado silano durante as reações de hidrólise e condensação, já que ambas as reações são catalisadas por ácidos ou bases.

As reações de hidrólise e condensação ocorrem simultaneamente na solução de silano, porém a velocidade de hidrólise de grande parte dos silanos, em soluções aquosas levemente ácidas, é bem mais rápida do que a velocidade de condensação (Bexell,

2003). Dessa forma, o pH da mistura deve ser ajustado para um determinado valor em que se tem a máxima velocidade de hidrólise das moléculas de silano e a mínima velocidade de condensação das moléculas de silano já hidrolisadas (silanol) (Child; van Ooij, 1999a).

No entanto, Pluddemman (1982) afirma que a maioria das moléculas de silano (trialcxisilanos) apresenta velocidade de hidrólise rápida em soluções aquosas homogêneas ajustadas em pH 4 e baixa velocidade de condensação. As soluções de silano ajustadas em valores altos de pH favorecem as reações de condensação dos grupos Si-OH presentes nas soluções, conduzindo à formação prematura de precipitados resultantes dos produtos de condensação.

Para o ajuste do valor do pH em faixa ácida, recomenda-se a adição de ácido acético, pois outros ácidos podem provocar a corrosão do metal e também uma possível delaminação da camada polimérica (Child; van Ooij, 1999a). Além disso, o ácido acético evapora rapidamente da superfície.

Os grupos funcionais orgânicos básicos (ex: grupo amina) podem reagir com o ácido acético formando um sal. Dessa forma, as hidrólises ácidas, ao redor de pH 4, não podem ser usadas em aminosilanos ou silanos do grupo ureido. Logo, para esses grupos recomenda-se o ajuste do pH na faixa entre 8 e 10. Por esta razão, Subramanian e van Ooij (1998) e Yuan e van Ooij (1997) utilizam respectivamente, hidróxido de sódio (NaOH) e hidróxido de amônio (NH₄OH) para tornar o pH alcalino. Segundo Subramanian (1999), o grau de polimerização dos aminosilanos é dependente do pH.

De acordo com van Ooij e Child (1998), a hidrólise das moléculas de silano é geralmente suficiente, embora não completa, quando a mistura torna-se clara. Os sinais de turbidez quando formados na solução indicam a presença de produtos de condensação (moléculas oligoméricas) e, por este motivo, a mistura não deverá ser utilizada por um longo tempo. As moléculas monoméricas (silanol) não são estáveis em solução de silano concentrada, pois estas moléculas reagem entre si formando moléculas oligoméricas (Zhu, 2005). Os grupos silanol são estáveis apenas nas soluções diluídas e, segundo Child e van Ooij (1999b), apenas as moléculas monoméricas podem formar um

filme estável e resistente à corrosão. Logo, a solução deve apresentar uma concentração de silano de 1 a 10 %, dependendo do tipo de silano utilizado.

A velocidade de hidrólise é influenciada pela natureza do grupo funcional orgânico presente na molécula de silano e pelo número de grupos hidrolisáveis. O BTSE, por exemplo, hidrolisa o primeiro grupo éster ($-\text{OC}_2\text{H}_5$) rapidamente, porém a velocidade do grupo subsequente é baixa, dificultando a hidrólise dos seis grupos presentes (Child; van Ooij, 1999a). Segundo Arkles, et al. (1992) apud Zhu (2005), a velocidade de hidrólise dos grupos alcóxi ($-\text{OR}$) geralmente é associada ao seu efeito estérico: $\text{CH}_3\text{O} > \text{C}_2\text{H}_5\text{O} > \text{t-C}_4\text{H}_9\text{O}$. Desta forma, quanto menor o tamanho do grupo alcóxi, maior a velocidade de hidrólise. A velocidade de hidrólise de um metoxisilano é em torno de 6 a 10 vezes mais rápida que a velocidade de hidrólise de um etoxisilano. Os silanos que são mais hidrofóbicos e requerem maiores quantidades de álcool na mistura hidrolisam mais lentamente.

As reações de hidrólise e condensação dos silanos são dependentes do tempo. Na prática, os tempos de hidrólise são da ordem de 1 hora, porém é importante salientar que o tempo de hidrólise não é um parâmetro crítico, já que bons filmes de BTSE e vinilsilanos (VS) podem ser obtidos depois de 1 minuto de hidrólise (Child; van Ooij, 1999a), (van Ooij; Child, 1998). Entretanto, a solução de silano só é adequada para o tratamento de metais quando apresenta um número de grupos Si-OH suficiente para reagir com as hidroxilas presentes na superfície do metal. Sendo assim, se o tempo necessário para a reação de hidrólise não foi suficiente, um filme oleoso será formado sobre a superfície. Neste caso, o filme não fornece boa proteção à corrosão devido à falta de uma estrutura reticulada e com boa aderência ao substrato (Zhu, 2005). Além disso, quando a hidrólise não é completa os filmes formados tendem a apresentar baixas espessuras e grupos não hidrolisados (van Ooij; Child, 1998).

Estudos realizados por Capiotto (2005) e Oliveira (2003) mostram que o tempo ideal de hidrólise está entre 30 e 40 min, pois as imersões realizadas nas soluções de silano até 40 min de hidrólise apresentaram um aumento gradativo nos valores de impedância real do filme obtido. A partir de 50 min, os resultados evidenciaram uma redução na proteção contra a corrosão, indicando que a solução começa a perder sua eficiência, devido à reação de condensação das moléculas de silano na solução e, por este motivo,

não possuem mais disponibilidade para reagir com o substrato metálico, formando filmes com boa eficiência na proteção à corrosão (Oliveira, 2003).

3.4.4 *Pré-tratamento a base de silano*

Cada silano comporta-se de maneira diferente com um determinado tipo de metal, assim não existe como prever o melhor e tudo dependerá da melhor relação encontrada experimentalmente para cada um. Assim, a combinação metal/silano não pode ser facilmente determinada, pois há várias razões para isso (Child; van Ooij, 1999a):

- Os óxidos metálicos apresentam energia de superfície alta e contém hidroxilas reativas, dessa forma alguns silanos podem ser adsorvidos de forma invertida, isto é, com o grupo funcional adsorvido pela hidroxila do metal, impossibilitando uma possível reação da camada polimérica (tinta) com o grupo funcional e não permitindo também um bom desempenho contra a corrosão, como mostra a Figura 6 (a) e (b). Geralmente os grupos funcionais formam somente ligações de hidrogênio, tendo, portanto, grande afinidade com a água.
- As hidroxilas do metal são normalmente básicas e os grupos silanol são ácidos. A basicidade varia entre os metais e a acidez do grupo silanol depende do grupo funcional orgânico (R') presente na molécula do silano. Assim, nem todas as combinações metal/silano reagem formando ligações estáveis.
- Durante a hidrólise, as moléculas de silano podem sofrer reações de condensação, resultando em polimerização e eventual precipitação. No entanto, essas reações são prejudiciais para a qualidade do filme formado sobre o metal, pois o número de ligações resistentes diminui. Assim, são necessários alguns conhecimentos sobre a velocidade das reações de hidrólise e condensação, já que muitos silanos em pH 4 hidrolisam rapidamente e condensam lentamente. Em pH alto, ambas as reações ocorrem rapidamente, não conduzindo à formação de filmes de boa qualidade.

Então, de acordo com van Ooij (1999), o filme de silano ideal deve apresentar as seguintes características:

- Sólida ancoragem com o metal via ligações metal-silano (Me-O-Si) formadas pela reação entre as hidroxilas do metal e os grupos silanol. Isto implica que o silano deve ser primeiramente hidrolisado e posteriormente adsorvido. A adsorção das moléculas de silano seguida da reação de hidrólise na superfície do metal não resulta em filmes com boa resistência contra a corrosão.
- As ligações Me-O-Si devem ser estáveis. Os metais que formam as ligações mais estáveis são o Fe e o Al. Ligações menos estáveis são formadas na presença de Zn. Os metais que não possuem hidroxilas básicas não podem ser facilmente tratados por silanos, como por exemplo, o Cu.
- A espessura ideal da camada deve ser da ordem de 50 – 100 nm. Filmes com espessuras menores são difíceis de serem depositados de forma homogênea e não se misturam bem com as camadas poliméricas, ou seja, uma rede polimérica interpenetrante não é formada. Filmes finos também não possuem resistência mecânica, sendo, portanto, muito quebradiços.
- Os filmes devem ser homogêneos e livres de porosidades. Isto pode ser obtido somente quando o metal apresenta uma superfície completamente limpa, seja por desengraxamento ou por tratamento alcalino, ou seja, até que a superfície do metal não apresente o fenômeno da quebra d'água. Além disso, a concentração deve ser otimizada, de forma a conduzir a formação de um filme livre de poros e que esteja dentro da faixa ideal de espessura.
- A orientação das primeiras camadas de moléculas tem que ser extremamente uniforme e regular. Neste caso, os grupos silanol livres que não reagiram com as hidroxilas do metal podem reagir entre si, formando uma rede de siloxano na interface, do tipo Si-O-Si, de forma a reduzir a difusão das moléculas de água para superfície do metal. Entretanto, é importante que a reticulação do filme não seja completa e que, o filme perca toda a água antes da aplicação do polímero

(tinta) para não impedir a reação com a camada de tinta, pois caso contrário, o polímero não poderá penetrar no filme. Deste modo, a adesão entre o polímero e o substrato tratado com silano torna-se fraca.

- Os filmes deverão possuir grupos funcionais que possam reagir com outras funcionalidades do polímero, subsequente aplicado sobre o metal tratado, como mostra a Figura 6 c). Se isto acontecer a ligação metal-polímero será mais forte e a aderência será de melhor qualidade.

Figura 6 - Modelos dos tipos de adsorção das moléculas de silano sobre a superfície do metal. a) Ligação via grupo funcional R'; b) ligação via grupo silanol e grupo funcional R'; c) superfície metálica ligada pela interação entre os grupos silanol e as hidroxilas do metal (Franquet et al., 2001).

A Tabela 4 apresenta alguns silanos adequados para a proteção das superfícies metálicas, que foram citados em trabalhos conforme Yuan e van Ooij (1997), Franquet et al. (2003 a e b), Schaftinghen (2003) e Susac et al. (2003).

Tabela 4 - Exemplos de silanos utilizados em tratamentos de metais.

Fórmula Estrutural	Descrição	Classificação do silano	Metal Tratado
$\text{H}_2\text{N}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_3$	γ -APS (γ -Aminopropiltriethoxysilano)	Monossilano funcional	Fe, Al e Zn
$\text{H}_2\text{N}-\text{CO}-\text{NH}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{Si}(\text{OCH}_3)_3$	γ -UPS (γ -Ureidopropilalkoxysilano)	Monossilano funcional	Zn
$(\text{H}_5\text{C}_2\text{O})_3-\text{Si}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_3$	BTSE Bis-1,2-(triethoxysilil)etano	Bissilano não-funcional	Fe e Al
$\text{H}_2\text{C}=\text{CH}-\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_3$	VS Vinyltriethoxysilano	Monossilano funcional	Zn e Fe
$(\text{H}_3\text{CO})_3-\text{Si}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{NH}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{Si}(\text{OCH}_3)_3$	BTSPA Bis-(γ -trimethoxysililpropil)amina	Bissilano funcional	Fe

3.4.4.1 Parâmetros que influenciam a formação das camadas de silano

Como mencionado acima, um bom filme para proteção contra a corrosão deve apresentar uma espessura da ordem de 50 – 100 nm e deve ser covalentemente ligado ao metal através de ligações Me-O-Si, além de ser homogêneo e livre de poros (van Ooij; Child, 1998). No entanto, muitas variáveis são envolvidas no tratamento dos metais com silanos. Segundo van Ooij apud Franquet et al. (2003b), os silanos agem como uma barreira contra a corrosão. Por esse motivo a espessura dos revestimentos é um dos parâmetros que mais tem sido investigado.

Segundo van Ooij e Child (1998) e Child e van Ooij (1999a), os principais fatores que podem influenciar na espessura dos filmes de silano são: a concentração do banho, o pH da solução de silano, o tempo de imersão do substrato metálico na solução de silano, a temperatura da solução e o método de cura. Entre estes fatores, o pH, a temperatura da solução e o tempo de imersão não produzem um efeito significativo no desempenho do filme de silano. Dessa forma, o tempo de imersão não aumenta a espessura do filme de silano, isto é, não causa nenhum efeito na espessura, pois a adsorção dos grupos Si-OH ocorre rapidamente na superfície do metal. De fato, segundo os autores, nenhuma modificação na espessura do filme é observada nos tempos de imersão entre 5 s e 30 min. Este parâmetro pode ser importante apenas nos sistemas compostos por dupla camada, ou seja, nos casos em que há deposição de uma segunda camada de silano. Neste caso, um aumento no tempo de imersão pode provocar a dissolução da primeira camada, resultando num baixo efeito protetor contra a corrosão, além de que a dissolução da primeira camada pode contaminar a segunda solução.

O efeito do pH também é insignificante, já que este pode afetar o caminho em que a primeira camada é adsorvida, porém não tem nenhum efeito na camada subsequentemente adsorvida ou na espessura do filme. Dessa forma, o pH deve ser ajustado em razão da cinética da reação de hidrólise e condensação.

A concentração do banho é o fator que mais influencia na espessura. As concentrações mais altas de silano fornecem uma melhor cobertura, um filme mais espesso e melhor proteção à corrosão. Todas as combinações de metais e silanos apresentam uma relação linear entre a concentração e a espessura do filme (van Ooij; Child, 1998); (Child; van Ooij, 1999a). Utiliza-se uma concentração de silano de 5 % nos casos em que é necessário formar um filme espesso sobre o metal que não receberá posteriormente uma camada de tinta. Enquanto que a concentração de 2% de silano é utilizada no pré-tratamento de metais antes da aplicação de uma camada de tinta (Zhu, 2005).

Os filmes de silano fornecem proteção à corrosão aos metais por funcionarem primeiramente como barreiras hidrofóbicas, prevenindo o transporte de íons ou mesmo o transporte da água até a interface metal/tinta. Vários estudos têm mostrado que a reticulação (*cross-linking*) do filme de siloxano pode ser acelerada com o aumento da temperatura e do tempo de cura (van Ooij; Zhu, 2001); (Franquet et al., 2003a e 2003c).

Dessa forma, o tempo e a temperatura de cura também são fatores muito importantes na formação da camada de silano, pois a cura modifica as características do filme, ou seja, modifica a espessura, a estrutura e a química dos filmes de silano. Franquet et al. (2003a e 2003c) afirmam que o processo de cura contribui para a boa formação e desempenho da camada de silano, além de diminuir lentamente a espessura do filme. A partir da Figura 7 é possível perceber que o filme de BTSE curado a 200 °C apresenta uma espessura relativamente menor que o filme não curado.

Franquet et al. (2003a) mostraram que um aumento na concentração do banho do silano, como, por exemplo, o BTSE, induz a formação de uma camada mais espessa (Figura 7) e muito mais porosa. Porém, a etapa da cura realizada após o recobrimento cria uma modificação importante na estrutura do filme, pois a reação de condensação dos grupos Si-OH presentes no filme promove a formação de uma camada menos porosa, devido à reticulação do polímero. Dessa forma, a cura dos filmes proporciona uma melhor proteção contra a corrosão. Segundo Franquet et al. (2003c), os filmes de silano contendo uma rede polimérica densa de ligações Si-O-Si aumentam a barreira física entre o substrato metálico e o meio corrosivo. Schaftinghen (2003) também mostrou que filmes com *cross-linking* denso agem como uma barreira, retardando a corrosão em aço-carbono. No entanto, as faixas de temperatura e do tempo de cura podem variar de acordo com o metal e o silano utilizado.

Figura 7 - Evolução da espessura (determinada pela Espectroscopia Elipsométrica) dos filmes curados a 200 °C por 180 min e não curados em função da concentração da solução de BTSE (Franquet et al., 2003a).

Franquet et al. (2003c) e van Ooij et al. (2002) também afirmam que a mudança na química do filme é função do tempo de cura. Estudos realizados pelos autores usando as técnicas de espectroscopia no infravermelho e elipsometria no infravermelho mostram que a cura diminui a intensidade das bandas características dos grupos silanol (Si-OH) e ao mesmo tempo aumenta a intensidade das bandas referentes aos grupos Si-O-Si. A cura de um filme polimérico é feita para induzir a reticulação (*cross-linking*) da camada de silano. Neste caso, o processo de reticulação é resultado das reações de condensação entre os grupos silanol (Si-OH) presentes no filme, formando as ligações Si-O-Si (siloxano). Esta reação é acelerada pelo aumento da temperatura e do tempo de cura conduzindo à formação de uma ligação polimérica mais densa.

Estudos realizados por Franquet usando a espectroscopia elipsométrica mostram que a espessura do filme de BTSE em alumínio não é uniforme e que a falta de homogeneidade é influenciada pela concentração da solução de silano utilizada e não pelo processo de cura. As concentrações baixas de silano além de proporcionarem a heterogeneidade do filme também afetam a reprodutibilidade dos resultados de caracterização da camada, sendo assim Franquet et al. (2003a) mostram que os

diagramas de impedância das camadas de BTSE em alumínio obtidas na faixa de concentração entre 2 e 4% não são reprodutíveis.

Montemor et al. (2004a) estudaram as mudanças químicas que ocorrem no filme de BTSE depositados em aço-galvanizado durante a imersão em solução diluída de NaCl (0,005 M). Os resultados obtidos por infravermelho e XPS mostram claramente um número significativo de grupos Si-OH depois da formação do filme e antes da imersão em NaCl. O infravermelho também revela a presença de bandas características dos grupos Si-O-C, indicando que algumas moléculas de silano não foram totalmente hidrolisadas. Após a imersão em solução de NaCl constataram-se pelo espectro do XPS que os grupos Si-O-C não hidrolisados reagem com o meio, formando grupos Si-OH. Simultaneamente os grupos Si-OH também reagem entre si para formar as ligações poliméricas de siloxano (Si-O-Si). Por esta razão, os autores afirmam que a camada de silano retarda o ataque corrosivo mesmo quando o substrato metálico é exposto em um meio contendo baixa concentração de cloretos. Deste modo, os pré-tratamentos usando BTSE parecem ser uma boa escolha para a proteção contra a corrosão temporária.

Resultados obtidos por van Ooij e Zhu (2001) também mostram que as amostras de alumínio recobertas com silano formam as ligações Si-O-Si durante a imersão em um eletrólito não corrosivo (K_2SO_4 0,5M), dando origem a uma nova fase interfacial entre o óxido de alumínio e o filme de silano reticulado, o que proporciona a formação de uma camada mais eficiente contra a corrosão.

3.4.5 Dupla camada

Estudos realizados por van Ooij (1999) e van Ooij et al. (2000) mostraram que uma monocamada de silano não é suficiente para fornecer ao substrato metálico uma boa proteção contra a corrosão. Dessa forma, recomenda-se que os metais sejam recobertos com uma dupla camada, ou seja, um tratamento em duas etapas, sendo que a primeira camada consiste de um silano não funcional, geralmente o BTSE (bissilano), e a segunda camada de um silano funcional, como mostra a Figura 8.

Figura 8 - Dupla camada de silanos formada pela reação entre BTSE e VS sobre uma superfície metálica (van Ooij, 1999 apud Oliveira, 2003)

O segundo motivo pelo qual se deve usar uma dupla camada é que em alguns casos, principalmente no uso dos aminosilanos, como por exemplo, BTSPA ou γ - APS há a possibilidade da interação entre o grupo funcional da molécula de silano e o substrato metálico, sendo este o caso da adsorção invertida. Por esta razão, formam-se regiões fracas na interface com baixo efeito protetor, devido à presença das ligações de hidrogênio com menor força de adesão (Subramanian; van Ooij, 1999); (Franquet et al., 2001). Além disso, o grupo amina protona-se ao reagir com a água, atraindo os íons cloreto para o interior do filme, quando o filme é exposto a uma solução de NaCl.

A primeira camada fornece proteção contra a corrosão e adesão ao substrato metálico, enquanto que a função da segunda camada é reagir com a camada polimérica (tinta), de modo a fornecer uma boa adesão ao sistema silano/tinta. A segunda camada é formada pela reação entre os grupos $\text{Si}-\text{OH}$ de cada camada, resultando em uma rede de siloxano

na interface. Assim, o tratamento em duas camadas supera todos os problemas mencionados acima.

Segundo van Ooij et al. (2000), a camada formada pelo BTSE é ligada mais fortemente ao substrato metálico e não pode ser removida por solventes. Teo et al. (2004) também escolheram o BTSE como primeira camada, pois o BTSE é um silano não funcional e por este motivo, não há possibilidade de ocorrer à adsorção invertida. A segunda razão deve-se ao fato do BTSE ser bissilano e por isso há uma maior probabilidade da formação das ligações com o alumínio (Al-O-Si).

Song e van Ooij (2004) apud van Ooij et al. (2005) estudaram a resistência à corrosão de uma liga de alumínio tratada com diferentes revestimentos a base de silano. Neste caso, foram estudadas as monocamadas de BTSE e γ -APS e, as camadas formadas tanto por uma mistura de BTSE e γ -APS como também a dupla camada de BTSE (primeira camada) e γ -APS (segunda camada). Todos os testes realizados mostraram que a dupla camada apresenta a melhor resistência à corrosão, incluindo os testes de adesão, pois a primeira camada de BTSE forma uma interface hidrofóbica na superfície do metal, o que reduz a velocidade de difusão da água e íons, inibindo a corrosão do metal. O segundo filme de γ -APS adere-se ao filme de BTSE via as ligações entre os grupos Si-OH e ao mesmo tempo também pode reagir com alguma camada de tinta.

Um fator muito importante na formação da dupla camada é o tempo de imersão. Segundo Subramanian e van Ooij (1999) e também como mencionado anteriormente, o aumento do tempo de imersão não influencia na espessura da camada de silano. Porém no caso da formação da dupla camada, o tempo de imersão é um parâmetro que influencia na deposição da segunda camada, pois o aumento do tempo de imersão pode causar a dissolução da primeira camada de silano. A dissolução pode causar a contaminação da solução do silano que irá formar a segunda camada e também o empobrecimento do efeito protetor contra a corrosão. Dessa forma, a dissolução pode ser minimizada curando a primeira camada por um curto tempo. Porém, mesmo com a cura branda há problemas devido à formação das ligações Si-O-Si que por fim diminui o número de ligações Si-OH disponíveis para reagir com o segundo silano.

3.4.6 Ligação silano/polímero

Subramanian (1999) mostra que a monocamada de um bis-silano pode fornecer proteção à corrosão, porém uma única camada é inadequada para prover boa adesão à maioria dos revestimentos poliméricos. Dessa forma, uma dupla camada é aplicada com o objetivo de melhorar a resistência à corrosão e também colaborar com a aderência das próximas camadas de tinta. Como mencionado no item 2.4.5, a primeira camada (bissilano não-funcional) fornece proteção contra a corrosão e adesão ao substrato metálico, enquanto que a função da segunda camada (silano funcional) é reagir com a camada polimérica (tinta), de modo a fornecer boa adesão ao sistema silano/polímero, como mostra a representação da Figura 9.

Figura 9 – Representação da estrutura de ligação de uma dupla camada de silanos recoberta com tinta sobre o substrato metálico (Subramanian; van Ooij, 1999).

A segunda camada de silano (silano funcional) adere-se a camada polimérica (tinta) através das ligações químicas formadas entre o grupo funcional (R') da molécula de silano e a camada de tinta, resultando em uma rede polimérica interpenetrante. Dessa forma, para aperfeiçoar a formação da rede polimérica interpenetrante é importante que os grupos funcionais orgânicos sejam escolhidos por reatividade ou compatibilidade com a camada polimérica subsequente (Dow corning, 2005). Diversas combinações de silano/tinta têm sido estudadas, conforme van Ooij, Subramanian e Child (1998) apud Subramanian e van Ooij (1999). A Figura 10 apresenta o mecanismo de ligação

formado entre um bissilano funcional (agente de acoplamento) e um polímero. Assim, esta estrutura química única dos bissilanos funcionais é responsável pela ação de acoplamento com o polímero, de modo que as ligações formadas resultam em uma excelente adesão.

Figura 10 – Mecanismo de formação da rede polimérica interpenetrante (Dow corning, 2005).

3.4.7 Mecanismo de proteção à corrosão dos silanos

O mecanismo de proteção das diversas formas de corrosão exercida pelos filmes finos de silano parece ser bastante simples. Os silanos não sofrem reações eletroquímicas em solução ou em seu estado puro, ou seja, as moléculas de silano não podem ser reduzidas ou oxidadas, a não ser que o grupo funcional presente no silano (silano organofuncional) possua atividade eletroquímica. Entretanto, a maioria dos grupos organofuncionais não apresenta atividade eletroquímica. Deste modo, os filmes de silano agem principalmente como uma camada do tipo barreira (van Ooij et al., 2005).

Os filmes de silano reduzem a velocidade de entrada da água, eletrólito e oxigênio até a interface do metal, diminuindo as reações de corrosão que ocorrem na interface. Sendo assim, as propriedades mais importantes dos filmes de silano que proporcionam uma excelente proteção à corrosão devem-se ao grau de hidrofobicidade do filme e à

formação de fortes ligações covalentes Me-O-Si (van Ooij et al., 2005); (Palanivel; Huang; van Ooij, 2005).

A Figura 11 ilustra a estrutura de um filme de bissilano não-funcional sobre a superfície do alumínio e também a permeabilidade do eletrólito e íons no filme, quando exposto em uma solução de NaCl.

Figura 11 - Representação da estrutura química e da permeabilidade de um filme de bissilano sobre o alumínio quando exposto em solução de NaCl (van Ooij, 2000).

Os filmes de silano apresentam caráter hidrofóbico quando são suficientemente reticulados (*cross-linking*). Dessa forma, o ângulo de contato de um filme bem reticulado é da ordem de aproximadamente 90°. Entretanto, este valor torna-se menor após a imersão em uma solução aquosa, o que indica que os grupos Si-O-Si não são estáveis. Então, devido ao fato destas ligações não serem estáveis, os grupos Si-O-Si podem sofrer reações de hidrólise, formando novamente os grupos Si-OH hidrofílicos, de tal forma que a água e os íons podem penetrar e reagir com a interface

(van Ooij et al., 2005). Consequentemente, os filmes de silano protegem os metais temporariamente, até mesmo os filmes mais hidrofóbicos, pois as propriedades de adesão e barreira podem variar com o tempo de exposição ao ar ou solução aquosa, devido à susceptibilidade das ligações Si-O-Si sofrem reações de hidrólise (Flis; Kanoza, 2006).

A reação de hidrólise dos grupos Si-O-Si é um processo reversível, como mostra a equação abaixo. Dessa forma, a rede de siloxano (Si-O-Si) pode ser novamente formada se o filme for curado outra vez.

A Figura 12 mostra a estrutura de um filme de silano que não foi reticulado completamente. Neste caso, o filme não apresenta um caráter hidrofóbico, devido à natureza hidrofílica das ligações presentes na interface do metal. Por esta razão, uma maior quantidade de água pode ser atraída pelos grupos Si-OH presentes na interface e, como resultado tem-se o início da corrosão do metal. Assim, para fornecer boa proteção à corrosão é necessário que a reticulação (*cross-linking*) do filme seja completa, de modo a obter após a etapa de cura um filme hidrofóbico.

Figura 12 - Reticulação incompleta de um filme de silano (van Ooij, 2000).

É comumente estabelecido que as moléculas de silano mais hidrofílicas não fornecem boa proteção à corrosão. Um exemplo típico ocorre com o γ -APS, que fornece boa adesão apenas entre os revestimentos (tintas) e os metais, não prevenindo com eficiência a corrosão dos substratos metálicos. Dessa forma, este fenômeno ilustra que a boa adesão entre a camada de tinta e o metal não implica automaticamente em boa resistência a corrosão. Alívio

3.5 Fundamentos das técnicas de caracterização das camadas de silano

O desempenho da camada de silano na proteção contra a corrosão é dependente de vários fatores. Por este motivo, diversas técnicas são empregadas para caracterizar e avaliar a eficiência do filme de silano. Neste trabalho foram utilizadas as medidas de potencial de circuito aberto, a espectroscopia de impedância eletroquímica e monitoramento das curvas de polarização potenciodinâmicas para caracterizar o comportamento eletroquímico do sistema metal/silano. Para caracterizar a hidrofobicidade da camada revestida foram feitas as medidas de ângulo de contato. A espectroscopia no infravermelho por reflexão/absorção foi utilizada para identificar as estruturas químicas presentes bem como monitorar o processo de reticulação quando os filmes são curados. A caracterização da morfologia do filme de silano foi feita por microscopia eletrônica de varredura (SEM) e as análises semiquantitativas por EDX foram utilizadas para quantificar o teor de Si presente no filme.

3.5.1 Técnicas Eletroquímicas

3.5.1.1 Potencial de corrosão

O potencial de corrosão (E_{corr}) corresponde ao potencial que um determinado metal assume naturalmente quando está imerso em um meio corrosivo (solução de baixa resistividade elétrica). O valor do E_{corr} depende da natureza dos processos anódicos e catódicos envolvidos e das atividades das espécies envolvidas. Logo, o valor de E_{corr} depende das reações interfaciais na superfície do metal. Todas estas condições modificam-se ao longo do tempo e em função da formação ou dissolução das camadas

adsorvidas na superfície do metal, da modificação morfológica destas camadas, do preenchimento de poros, da modificação da composição da solução entre outros. (Wolyneec, 2003).

O potencial de corrosão é um dos parâmetros eletroquímicos de mais fácil determinação experimental e o monitoramento da variação do potencial com o tempo é recomendada nos estágios iniciais do ensaio eletroquímico, pois as condições do metal modificam-se com o tempo de imersão na solução eletrolítica. Então, como se trata de um potencial assumido pelo metal, é necessário realizar a medida direta deste potencial com relação a um eletrodo de referência. Essa medida é também conhecida como *medida de potencial em circuito aberto*. Assim, o monitoramento da variação deste potencial após a imersão na solução eletrolítica pode fornecer informações importantes para a investigação tanto no emprego dos métodos de proteção (revestimentos, inibidores, proteção catódica e outros) como também do seu desempenho de resistência à corrosão.

As medidas de potencial de circuito aberto em função do tempo são fundamentais quando se deseja estudar o comportamento do metal através de ensaios de Espectroscopia de Impedância Eletroquímica, pois a perturbação aplicada ao eletrodo ocorre em torno do potencial de corrosão. Assim, é necessário que o potencial esteja estável (E_{corr} constante), ou seja, o sistema deve atingir o estado estacionário para evitar problemas nos resultados em baixas frequências (Guedes, 2004). Da mesma forma que EIS, as curvas de polarização devem também ser realizadas após as medidas do potencial de circuito aberto em função do tempo. Então, estes ensaios eletroquímicos geralmente são realizados após as medidas do potencial de corrosão em função do tempo e o tempo de estabilização do potencial depende do metal, meio e condições de trabalho.

3.5.1.2 Espectroscopia de Impedância Eletroquímica (EIS)

Segundo Bonora (1996), a espectroscopia de impedância eletroquímica vem sendo utilizada nos últimos anos para investigar os mecanismos de resistência à corrosão dos revestimentos orgânicos em metais. Esta técnica possibilita a melhor compreensão do sistema eletroquímico se comparado a outras técnicas eletroquímicas de caracterização.

Portanto, a utilização desta técnica tem sido empregada ultimamente no estudo dos pré-tratamentos a base de silano, sendo discutidas também em várias referências, como por exemplo, van Ooij; Zhu (2001), Becaria et al. (1999), Montemor et al. (2000), Hansal et al. (2005), Vieira (2000) e Franquet et al. (2003c).

A EIS consiste no estudo da resposta de um sistema à aplicação de uma perturbação contínua de pequena amplitude seja ela em potencial ou em corrente, sendo o mais comum à perturbação em potencial (E) e medindo a variação em corrente (I), devido ao fato das perturbações em potencial serem muito mais rápidas. Quanto menor a amplitude do potencial, menor será a variação da resposta na corrente. A relação temporal entre o potencial e corrente corresponde à impedância do sistema, pois a impedância Z pode ser definida como uma relação entre E e I.

Em um circuito de corrente alternada, o potencial elétrico E(t) varia com o tempo t de acordo com a equação (1) (Wolyne, 2003):

$$E(t) = A \cos \omega t \quad (1)$$

onde $\omega = 2\pi f$, sendo f a frequência com que a corrente alternada oscila, normalmente medida em Hertz (Hz). O ω é expresso em radianos. A faixa de frequência na qual se aplica a corrente é de extrema importância, pois a técnica da EIS baseia-se na aplicação de uma corrente alternada.

A resposta da corrente elétrica I(t) a esta oscilação do potencial se dá por sua vez, conforme a equação (2):

$$I(t) = B \sin(\omega t + \varphi) \quad (2)$$

onde φ é a defasagem de corrente com relação ao potencial e é conhecido como ângulo de fase.

A relação entre o potencial e a corrente pode ser representada por uma expressão semelhante à lei de Ohm, de acordo com a equação (3):

$$E(t) = ZI(t) \quad (3)$$

onde, Z é chamado de impedância.

Quando a resposta em corrente está defasada em relação ao potencial, o sistema tem características capacitivas ou indutivas e a impedância tem um componente imaginário. Quando não há defasagem, a impedância tem apenas um componente real, e o comportamento é resistivo. Estes diferentes comportamentos e a sua variação ao longo de uma varredura de frequências podem estar associados às características do processo eletroquímico. Logo, a impedância pode ser descrita por um componente real e um imaginário:

Usando a identidade matemática $\exp(j\Phi) = \cos\Phi + j \sin\Phi$, onde j é um número complexo, isto é, $j^2 = -1$, é possível exprimir a impedância por meio das relações representadas pelas equações (4) e (5):

$$Z = |Z|\exp(j\Phi) \quad (4)$$

ou

$$Z = Z' + Z'' \quad (5)$$

nas quais $|Z|$, Z' e Z'' representam, respectivamente, o módulo, a parte real e a parte imaginária do número complexo Z .

O módulo da impedância, por sua vez, é dado por:

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

Os diagramas mais utilizados para interpretação das informações obtidas no ensaio de impedância eletroquímica são os de Nyquist (Figura 13a) e os de Bode (Figura 13b). No diagrama de Nyquist observa-se a impedância imaginária (Z'') versus a impedância real (Z'), medidas em diferentes frequências. No diagrama de Bode encontra-se o logaritmo do módulo da impedância ($|Z|$) e o ângulo de fase (Θ) em função do logaritmo da frequência. Os diagramas de Nyquist são úteis para reconhecer o tipo de processo

envolvido. Os diagramas de Bode, por sua vez, usualmente utilizam uma escala logarítmica para a frequência, o que pode ser particularmente interessante quando estão presentes processos que ocorrem em escalas de tempo muito diferentes.

Figura 13 - Representação genérica de um sistema metal/solução. (a) Diagrama de Nyquist e (b) Diagrama de Bode (Melo, 1999), (Guedes, 2004).

A análise do Diagrama de Nyquist revela que a frequência tem seu máximo à esquerda, no final do semicírculo, onde o intercepto com o eixo real Z' fornece a resistência do eletrólito R_{Ω} , enquanto que o intercepto no valor de baixas frequências fornece à resistência de polarização R_p , também conhecido como resistência a transferência de carga R_{tc} , que representa as características da interface metal/solução, pois quanto maior a R_p menor é a corrosão do metal. Quanto maior o diâmetro do arco capacitivo, maior a resistência de um filme na interface e melhor o efeito protetor da película.

Os sistemas eletroquímicos metal/solução apresentam um comportamento que pode ser adaptado a um circuito elétrico, constituído por resistores, capacitores e etc. Um sistema deste tipo é o de um metal imerso num eletrólito. O circuito que melhor representa este sistema é mostrado na Figura 14.

Figura 14 - Circuito equivalente do sistema metal/solução (Melo, 1999); (Guedes, 2004).

onde:

R_{Ω} = resistência do eletrólito

C_{dl} = capacitância da dupla camada

R_{tc} = resistência à transferência de carga

O sistema eletroquímico constituído por um metal revestido com uma camada orgânica pode ser representado inicialmente pelo circuito mostrado na Figura 15, segundo os autores Melo (1999) e Bonora (1996).

Figura 15 - Circuito equivalente para filmes poliméricos (Melo, 1999); (Guedes, 2004).

onde:

R_{Ω} = resistência do eletrólito

C_{po} = capacitância do filme polimérico

R_{po} = resistência do filme polimérico

O circuito equivalente passa a ser representado pela Figura 16 nos casos em que os filmes poliméricos são defeituosos, ou seja, após o contato do eletrólito com substrato metálico (Thompson, 1994),

Figura 16 - Circuito equivalente para filmes poliméricos defeituosos (Thompson, 1994).

onde:

R_{Ω} = resistência do eletrólito

C_{filme} = capacitância do filme polimérico

R_{tc} = resistência à transferência de carga

C_{dl} = capacitância da dupla camada

R_{po} = resistência dos poros

3.5.1.3 Curvas de Polarização Potenciodinâmicas anódicas e catódicas

O conhecimento do comportamento eletroquímico de um metal num potencial de eletrodo diferente do potencial de corrosão apresenta interesse tanto prático quanto teórico.

Experimentalmente para impor ao eletrodo um potencial diferente do potencial de corrosão é necessário utilizar fontes externas de potencial como, por exemplo, uma fonte de tensão. O controle apropriado do potencial de eletrodo é feito com o auxílio de um *potenciostato*, por meio do qual é possível, além de impor ao eletrodo o potencial desejado com relação ao eletrodo de referência, também medir a corrente de polarização e registrá-la em função do potencial, por meio de um computador. A Figura 17 apresenta o esquema do arranjo adequado para a obtenção das curvas de polarização por meio de um potenciostato. O eletrodo de referência (ER) encontra-se no interior de um capilar de Luggin, cuja extremidade do capilar é mantida o mais próximo possível da superfície do eletrodo de trabalho (1 a 2 mm). É importante manter o capilar de Luggin bem próximo do eletrodo de trabalho, pois durante a obtenção das curvas de polarização tem-se um fluxo de corrente entre o eletrodo de trabalho (ET) e o contra-eletrodo (CE), formando um gradiente de potencial entre ambos, e o valor do potencial de eletrodo passa a ser afetado pela posição da extremidade do capilar (Wolynec, 2003); (Guedes, 2004).

Figura 17 – Arranjo esquemático para a obtenção das curvas de polarização.

O potenciostato é um equipamento eletrônico que apresenta como principal característica a capacidade de impor ao eletrodo de trabalho o potencial do eletrodo desejado. Dessa forma, um potenciostato está normalmente equipado para a medida do potencial de corrosão, de tal forma que pode até funcionar como um multímetro (Wolynec, 2003); (Guedes, 2004). Neste caso, o contra eletrodo é mantido fora do circuito. Então, a polarização de um eletrodo por meio de um potenciostato conduz a obtenção de uma curva de polarização que não é mais representativa da polarização de uma única reação, mas sim do efeito global de todas as reações que ocorrem simultaneamente sobre o eletrodo.

O potencial de corrosão (E_{corr}) pode ser obtido pelo valor de potencial em que a corrente do eletrodo de trabalho e o contra eletrodo tende a zero. Assim, E_{corr} é o potencial correspondente ao ponto em que a reação catódica de uma espécie tem a mesma velocidade da reação anódica do metal, sendo a corrente líquida nula (Aoki, 2004).

Como o fenômeno de polarização é de natureza exponencial a equação de Tafel é convenientemente apresentada num diagrama E vs $\log |i|$, como mostra a Figura 18 (Aoki, 2004); (Wolynec, 2003). Os valores de i_{corr} obtidos das curvas de polarização são determinados a partir da extrapolação de uma das retas de Tafel até o potencial de corrosão (E_{corr}) ou pode ser obtido pela intersecção da reta de Tafel anódica com a catódica. A extrapolação de Tafel é obtida considerando-se o trecho linear para os pontos da curva com sobretensões catódicas acima de 50 mV do potencial de corrosão. Para aumentar a precisão é importante que a região de Tafel se estenda por pelo menos uma década logarítmica, e que se tenha certeza que o trecho corresponde a uma única reação e que a polarização seja por ativação (Fontana, 1987). Uma das vantagens do método da extrapolação da reta de Tafel é que, além da taxa de corrosão (i_{corr}), também é possível determinar informações importantes do mecanismo do eletrodo, tais como os coeficientes anódicas (b_a) e catódicas (b_c), e possíveis alterações no mecanismo de dissolução do metal e no mecanismo de redução da espécie catódica (Wolynec, 2003).

Figura 18 - Curvas de polarização anódica (ia) e catódica (ic) num diagrama monologarítmico (Wolyne, 2003).

3.5.2 Caracterização físico-química e morfológica

3.5.2.1 Espectroscopia no Infravermelho (IR)

Segundo van Ooij et al., (2005), a técnica de infravermelho (FTIR-RA) é provavelmente a melhor ferramenta para caracterizar as estruturas químicas e as transformações que ocorrem nos revestimentos orgânicos. Através da técnica da espectroscopia na região do infravermelho é possível identificar as estruturas químicas presentes no filme, como por exemplo, os grupos Si-O-C₂H₅ não hidrolisados, os grupos Si-OH não reticulados bem como monitorar o processo de reticulação (ligações Si-O-Si) quando os filmes de silano são curados (van Ooij; Zhu, 2001); (Ying Sing et al., 2004); (Montemor et al., 2004a), (Franquet et al., 2003a e 2003b). Os compostos químicos de uma forma geral absorvem radiação nas regiões do ultravioleta, do visível e também na região do infravermelho do espectro eletromagnético.

Conforme Silverstein (1979), a chamada radiação no infravermelho corresponde aproximadamente à região do espectro eletromagnético situado entre as regiões do visível e das microondas. A faixa de maior interesse encontra-se entre 660 cm⁻¹ e 4.000 cm⁻¹. Embora o espectro de infravermelho seja característico da molécula como

um todo, certos grupos de átomos dão origem a bandas que ocorrem mais ou menos na mesma frequência, independente da estrutura da molécula. Dessa forma, a presença destas bandas características de grupos atômicos permite a identificação da estrutura molecular, por meio da consulta em tabelas contendo informações dos grupos correspondentes a cada banda.

A radiação infravermelha na faixa aproximada de 10.000 a 100 cm^{-1} converte-se quando absorvida, em energia de vibração molecular, dando origem às bandas de vibração características dos grupos, porém a porção de maior utilidade está situada na região entre 4.000 e 400 cm^{-1} . A frequência ou o número de onda (inverso do comprimento de onda) de uma absorção depende das massas relativas dos átomos, das constantes de força das ligações e da geometria dos átomos. As posições das bandas no espectro de infravermelho são apresentadas em comprimento de onda (λ) ou em número de ondas, sendo cm^{-1} a unidade mais utilizada atualmente. As intensidades das bandas são expressas como transmitância (T) ou absorbância (A).

As vibrações moleculares podem ser classificadas em deformações axiais e deformações angulares, mas somente as vibrações que levam à alteração rítmica do momento de dipolo da molécula ($\mu \neq 0$) são observadas no infravermelho convencional. A deformação axial é um movimento rítmico ao longo do eixo da ligação de forma que a distância interatômica aumente e diminua alternadamente; e a deformação angular corresponde às alterações dos ângulos de ligação.

Para se analisar filmes presentes sobre a superfície dos metais é preciso utilizar a espectroscopia no infravermelho por reflexão. Assim, é por esta razão, que a espectroscopia de reflexão no infravermelho tem apresentado muitas aplicações, especialmente para amostras sólidas que são de difícil manipulação, como os filmes de polímeros e fibras, borrachas e muitos outros.

3.5.2.2 Espectroscopia Fotoeletrônica

A composição química da camada superficial de um sólido tem uma importância muito maior em algumas áreas da ciência e engenharia em comparação com a composição do

volume total do material (sólido). Dessa forma, a espectroscopia eletrônica é uma técnica amplamente usada na ciência das superfícies, além de ser uma das ferramentas mais poderosas para identificação de todos os elementos da tabela periódica, com exceção dos elementos hidrogênio e hélio. Os métodos espectroscópicos de superfície fornecem informações químicas, tanto qualitativas como quantitativas, sobre a composição da camada superficial de um sólido contendo algumas dezenas de Ångstrons de espessura. Este método também permite a determinação do estado de oxidação de um elemento e também o tipo de espécie a qual este elemento está ligado. Finalmente, a técnica fornece informações úteis sobre as estruturas eletrônicas da molécula.

No estudo de superfícies são encontrados três tipos de espectroscopia eletrônica. O tipo mais comum, baseado na irradiação da superfície da amostra com radiação de raios X monocromática, é denominado de espectroscopia fotoeletrônica de raios X (em inglês, XPS - X ray photoelectron spectroscopy). O segundo tipo de espectroscopia eletrônica é a espectroscopia de elétrons Auger (em inglês, AES – Auger electron spectroscopy), que envolve a excitação por um feixe de elétrons, mas os raios X também podem ser usados nesta técnica. O terceiro tipo é chamado de espectroscopia fotoeletrônica ultravioleta (em inglês, UPS) e neste caso, um feixe monocromático de radiação ultravioleta causa a ejeção de elétrons.

É importante salientar a diferença fundamental entre espectroscopia eletrônica (XPS, AES e UPS) e os outros tipos de espectroscopia. Na espectroscopia eletrônica, a energia cinética dos elétrons é registrada. Dessa forma, o espectro consiste de um gráfico de número de elétrons emitidos, ou potência do feixe de elétrons, em função da energia dos elétrons emitidos.

A Figura 19 mostra de uma forma geral como um exame espectroscópico da superfície é realizado. A amostra sólida é irradiada com um feixe primário constituído de fótons, elétrons, íons ou moléculas neutras. O impacto deste feixe sobre a superfície provoca a formação de um feixe secundário, também constituído de fótons, elétrons, moléculas ou íons da superfície do sólido. É importante notificar, que o tipo de partícula que compõe o feixe primário não é necessariamente o mesmo tipo que a partícula do feixe secundário. O feixe secundário, que resulta de espalhamento, remoção

(em inglês, *sputtering*) ou emissão, é então estudado por diversos métodos espectroscópicos (Skoog, 2002).

Figura 19 - Esquema geral para a espectrometria de superfícies (Skoog, 2002).

Espectroscopia fotoeletrônica de raios X (XPS)

A superfície a ser analisada é irradiada levemente com fótons de um feixe monocromático de raios X. A energia total do fóton é transferida para o elétron quando um dos fótons do feixe de raios X de energia conhecida $h\nu$ interage com um elétron da camada interna K contendo energia E_b (E_b é a energia da camada K). Dessa forma, o elétron é deslocado da camada K com uma energia cinética E_c . Neste caso, a reação pode ser representada como:

Nesta equação **A** pode ser um átomo, uma molécula ou um íon e A^{+*} um íon excitado eletronicamente com uma carga positiva maior que **A**. A energia cinética E_c é determinada em um espectrômetro de elétrons, enquanto que a energia de ligação do elétron E_b pode ser calculada pela equação:

$$E_c = E_b - h\nu - w$$

Onde, w é chamada de função de trabalho do espectrômetro. Obviamente $h\nu$ deve ser maior que E_b . O elétron deslocado pode ser de um nível mais interno ou da banda de valência de uma porção ocupada, porém no XPS a atenção é voltada para os elétrons internos.

A Figura 20 ilustra a representação esquemática do processo de XPS. O feixe incidente é constituído de fótons de raios X monoenergéticos, enquanto que o feixe emitido é composto de elétrons. As três linhas inferiores apresentadas na Figura 20 denominadas de E_b , E_b' , e E_b'' representam as energias dos elétrons das camadas internas K e L de um átomo, enquanto que as três linhas superiores representam alguns dos níveis de energia da camada externa ou elétrons de valência.

Figura 20 – Representação esquemática do processo de XPS (Skoog, 2002).

A técnica de XPS fornece informação qualitativa e quantitativa sobre a composição elementar da matéria, principalmente de superfícies sólidas, além de fornecer informação estrutural sobre a superfície. Um espectro de XPS de baixa resolução e varredura ampla é empregado como base para a determinação da composição da amostra. Com uso de uma fonte de alumínio ou magnésio (K_α), todos os elementos,

exceto hidrogênio e hélio, emitem elétrons internos com energias de ligação características. Tipicamente um espectro de XPS engloba uma faixa de energia cinética de 250 a 1500 eV, o que corresponde a energias de ligação de 0 a 1250 eV. Cada elemento da tabela periódica tem um ou mais níveis de energia que irão resultar no aparecimento de picos nesta região.

Frequentemente, picos resultantes de elétrons Auger são encontrados em espectros de XPS. Dessa forma, esses picos são facilmente identificados comparando-se com os espectros produzidos por duas fontes de raios X (normalmente K_{α} de alumínio e magnésio). Os picos Auger ficam inalterados na escala de energia cinética, enquanto que os picos fotoelétricos são deslocados.

Espectroscopia de elétrons Auger (AES)

Ao contrário da técnica de XPS, a espectroscopia de elétrons Auger é um processo baseado em duas etapas. A primeira etapa envolve a formação de um íon eletronicamente excitado A^{+*} , expondo o analito a um feixe de elétrons ou às vezes expondo aos raios X. No caso dos raios X, a reação que ocorre é aquela mostrada na equação 1 e, para um feixe de elétrons, a reação de excitação pode ser descrita como:

Onde e_i^- representa um elétron incidente proveniente da fonte, $e_i^{-'}$ representa o mesmo elétron após ele ter interagido com A e perdido parte de sua energia e e_A^- representa um elétron que foi ejetado de um dos orbitais internos de A.

A Figura 21 mostra a fonte de emissão dos elétrons Auger. Dessa forma, a relaxação do íon excitado A^{+*} pode ocorrer da seguinte maneira:

Neste caso, e_A^- corresponde a um elétron Auger. A emissão Auger, mostrada na equação acima, é um processo no qual a energia liberada na relaxação resulta na ejeção de um

elétron Auger (e_A^-) com energia cinética E_c . Note que a energia do elétron Auger é independente da energia do fóton ou elétron que provocou inicialmente a vacância no nível de energia E_b . Logo, uma fonte monoenergética não é necessária para a excitação do íon. Entretanto, esta independência dos picos Auger com relação à energia incidente torna possível diferenciar em um espectro a identificação entre um pico Auger e um pico de XPS.

Figura 21 – Representação esquemática da fonte de emissão de elétrons Auger (Skoog, 2002)

A energia cinética do elétron Auger é determinada pela diferença entre a energia liberada na relaxação do íon excitado ($E_b - E_b'$) e a energia necessária para remover o segundo elétron do seu orbital (E_b'), como mostra a equação:

$$E_c = (E_b - E_b') - E_b' = E_b - 2E_b'$$

As emissões Auger são descritas em relação ao tipo de transição do orbital envolvido na produção de elétrons. Por exemplo, uma transição Auger KLL envolve uma remoção inicial de um elétron K, seguida por uma transição de um elétron L ao orbital K com ejeção simultânea de um segundo elétron L.

Da mesma forma que os espectros de XPS, os espectros Auger são compostos por picos característicos na região de 20 a 1000 eV. A velocidade relativa da emissão dos elétrons Auger depende do número atômico do elemento envolvido. Dessa forma, a emissão Auger é um método mais sensível para a detecção dos elementos com números atômicos menores que 10, ou seja, a emissão Auger é um processo que predomina em átomos com números atômicos mais baixos.

A espectroscopia Auger fornece informações sobre a composição da matéria, porém em contraste com a técnica de XPS, este método não tem sido amplamente empregado para fornecer informações sobre as estruturas eletrônicas da molécula, sobre o estado de oxidação e também sobre a análise quantitativa.

Tipicamente, um espectro Auger é obtido bombardeando-se uma pequena área da superfície (diâmetro de 5 a 500 μm) com um feixe de elétrons proveniente de um canhão. Uma vantagem da espectroscopia Auger nos estudos das superfícies sólidas é que os elétrons Auger de baixa energia (20 a 1000 eV) conseguem penetrar apenas em algumas camadas atômicas da superfície da amostra (sólido). Assim, enquanto os elétrons provenientes dos canhões penetram a uma profundidade consideravelmente maior abaixo da superfície, apenas os elétrons Auger das primeiras quatro ou cinco camadas atômicas conseguem escapar e chegar ao analisador. Consequentemente, um espectro Auger reflete a verdadeira composição da superfície dos sólidos.

A determinação dos perfis de profundidade das superfícies envolve também a determinação da composição elementar, enquanto esta é desgastada (perfurada) por um feixe de íons de argônio. Tanto a técnica de XPS com a de AES podem ser utilizadas para a detecção elementar, porém neste caso, as medidas de AES são mais comuns. A Figura 22 representa como o processo é realizado com uma microsonda Auger altamente focalizada com diâmetro do feixe de cerca de 5 μm . Os feixes de microsonda e de perfuração são operados simultaneamente, sendo a intensidade de um ou mais picos

Auger registrada em função do tempo. Como a velocidade de desgaste está relacionada com o tempo, é obtido um perfil de profundidade da composição elementar. Estas informações são de importância vital em diversos estudos, como por exemplo, o estudo da corrosão.

Figura 22 – Representação esquemática de um perfurador por íons para a determinação dos perfis de profundidade (Skoog, 2002)

A instrumentação de AES é semelhante à de XPS, exceto que a fonte é normalmente um canhão de elétrons ao invés de um tubo de raios X. Sendo assim, é possível fazer as medidas de ambas as técnicas no mesmo equipamento.

3.5.2.3 Microscopia Eletrônica de Varredura (SEM)

A microscopia eletrônica de varredura é uma técnica de caracterização microestrutural, aplicada em diversos campos do conhecimento, como engenharia e ciências de matérias, engenharia metalúrgica e de minas, entre outras. A interação de um fino feixe de elétrons focalizado sobre a área ou o microvolume a ser analisado gera uma série de sinais que podem ser utilizados para caracterizar as propriedades da amostra, tais como, composição, superfície topográfica, cristalografia, etc. Dessa forma, a versatilidade do microscópio eletrônico de varredura deve-se à diversidade de interações que ocorrem quando o feixe de elétrons atinge a amostra (Kahn, 2005).

A microscopia eletrônica de varredura baseia-se na varredura de uma região da superfície da amostra por um feixe de elétrons e na detecção dos elétrons re-emitidos (elétrons secundários, de energia muito menor que a do feixe incidente) e dos elétrons retroespalhados pela amostra (elétrons retroespalhados), com energia igual à do feixe. O sinal obtido pelos detetores é lido em varredura sincronizada com a do feixe, gerando-se uma imagem. A SEM permite grandes profundidades de campo e excelentes definições, devido ao pequeno ângulo de incidência e ao pequeno comprimento de onda utilizado. A imagem dos elétrons secundários é extremamente sensível a relevo e tem alta resolução, permitindo aumentos até cerca de 30.000x. A imagem de elétrons retroespalhados tem menor definição, mas é especialmente sensível a diferenças de composição química ou estrutura cristalina, sendo muito útil para diferenciar fases (Neiva, 2004).

Na microsonda eletrônica o sinal emitido de maior interesse corresponde aos raios-X, resultantes do bombardeamento do feixe de elétrons sobre a amostra, possibilitando a definição qualitativa ou quantitativa dos elementos químicos presentes na área analisada.

Atualmente, toda a configuração de um microscópio eletrônico de varredura destinada a aplicações em materiais, metalurgia e mineração apresenta pelo menos um detetor para microanálises químicas. Comparativamente a microsonda eletrônica, a microscopia eletrônica de varredura é hoje a técnica mais versátil e operacionalmente mais simples, pois é integralmente operada via computador, apresentando relação custo/benefício significativamente inferior. Ressalta-se que a microsonda eletrônica, no entanto, continua sendo a técnica mais indicada para ser empregada nas microanálises químicas quantitativas, particularmente no caso da determinação de elementos menores ou em situações que necessitam de uma maior resolução espectral.

A Figura 23 mostra o esquema de um microscópio eletrônico de varredura. O SEM pode se subdividido basicamente em duas partes principais: a coluna e a câmara de amostras.

Figura 23 - Esquema geral do microscópio eletrônico de varredura (Kahn, 2005).

A coluna, mantida sob vácuo inferior a 10^{-4} Torr, possui na parte superior um canhão de elétrons e, abaixo deste, lentes magnéticas para a focalização de um fino feixe de elétrons incidente sobre a amostra. A quantidade de corrente presente no feixe de elétrons incidente sobre a amostra determina a intensidade dos sinais a serem emitidos, a qual, por sua vez, é diretamente proporcional ao diâmetro do feixe, implicando no ajuste dos controles do microscópio para a otimização da condição de operação desejada: alta resolução (ϕ feixe de 3 a 10 nm), elevada profundidade de foco ou microanálise (ϕ feixe de 0,2 a $1\mu\text{m}$). A fonte mais usual de elétrons corresponde à emissão termo-iônica gerada a partir de um filamento de tungstênio aquecido a 2700°K . O filamento é mantido em um potencial negativo de 5 a 40kV, com a aceleração dos elétrons através do orifício de uma placa de ânodo conectada ao terra.

A câmara de amostras contém diferentes tipos de detetores para capturar os sinais gerados na interação elétrons-amostra e um suporte, motorizado ou não, que permite a movimentação das amostras em três eixos (x, y e z), além de rotação e inclinação lateral. Duas concepções construtivas são adotadas, no que se refere às condições de vácuo. As condições de alto vácuo são equivalentes àquela existente na coluna e as de

baixo vácuo (10-2 Torr) necessitam do emprego de um detetor especial para a coleta de imagens de topografia (Kahn, 2005).

3.5.3 Ângulo de Contato

Uma propriedade importante dos metais revestidos com silano é a sua energia de superfície. Um método bastante empregado para a determinação da energia superficial é a medida do ângulo de contato (θ). Este método consiste em medir o ângulo de contato de uma gota de um líquido conhecido depositada sobre a superfície da qual se deseja conhecer a energia de superfície. A medida do ângulo de contato é uma ferramenta importante para caracterizar a molhabilidade dos sólidos, ou seja, o grau de hidrofobicidade (van Ooij; Child, 1998). A molhabilidade de um sólido é influenciada pela natureza química, pelo perfil e pela heterogeneidade química da superfície, sendo que a última atua de forma conjunta com a rugosidade (Viana, 2002).

É definido como ângulo de contato, o ângulo formado entre uma superfície sólida e a tangente à gota de líquido sobre a superfície na linha de contato entre o líquido, o sólido e a vizinhança da fase (geralmente vapor ou ar) medidas através do líquido (Myers, 1992). A Figura 24 mostra a representação esquemática do ângulo de contato de um líquido sobre um substrato sólido.

Figura 24 - Representação esquemática do ângulo de contato formado por uma gota de um líquido sobre um sólido (Hansen, 2005).

O ângulo de contato é uma técnica simples que possibilita a determinação da energia superficial a partir da equação de Young. A equação de Young é determinada

termodinamicamente, de forma a relacionar as três tensões interfaciais e o ângulo de contato num sistema sólido-líquido-vapor (Viana, 2002); (Hansen, 2005):

$$\gamma_{SV} = \gamma_{SL} + \gamma_{LV}\cos\theta$$

onde:

γ_{LV} = tensão superficial do líquido-vapor

γ_{SL} = tensão superficial sólido-líquido

γ_{SV} = tensão superficial sólido-vapor

θ = ângulo de contato

A equação de Young descreve o balanço de forças na linha limite entre as três fases sólido-líquido-vapor.

A gota do líquido nem sempre apresenta os mesmos valores de ângulo de contato para o lado direito e esquerdo (comportamento previsto por Young) e, numa situação real, o que se tem é uma faixa de variação do ângulo de contato, ou seja, a falta de simetria nos dois lados da gota proporciona uma alteração do ângulo de contato. Essa variação ocorre entre outros fatores pela rugosidade da superfície, pela não neutralidade elétrica da superfície sobre a qual se depositou a gota do líquido e pelo baixo caráter hidrofóbico da superfície avaliada (Viana, 2002).

O ângulo de contato (também conhecido como ângulo de molhabilidade) formado entre a gota de um líquido com uma tensão superficial conhecida e a superfície sólida depende da relação entre as forças adesivas que espalham a gota sobre a superfície e as forças coesivas do líquido que contraem a gota a uma esfera com uma superfície mínima. Dessa forma, o ângulo de contato é a prova das interações não-covalentes que ocorrem entre o líquido e uma camada polimérica.

Segundo George (1993) apud Viana (2002), as forças de adesão são compostas pelas forças de dispersão de London (principal componente das forças de van der Waals), interações ácido-base de Lewis onde se tem as interações referentes aos grupos doadores de elétrons – bases de Lewis e as interações devidas aos grupos receptores de

elétrons – ácidos de Lewis, que incluem ligações de hidrogênio e interações eletrostáticas.

Então, se o líquido é polar e a superfície tem grupos polares, a gota tende a se espalhar pelas interações eletrostáticas. Dessa forma, o ângulo de contato formado apresenta um valor pequeno. Porém, se o líquido é polar e a superfície apolar, a tensão superficial do líquido é determinante e a gota não se espalha pela superfície, o que resulta em um valor grande de ângulo de contato.

Assim, quanto maior o ângulo de contato formado entre a gota de um líquido e o substrato sólido, menor será sua molhabilidade, diminuindo assim a área de contato entre o líquido e o sólido, ou seja, quando a gota se restringe na superfície por falta de afinidade com esta (superfície hidrofóbica) tem-se um ângulo de contato maior do que a gota espalhada (superfície hidrofílica).

Os goniômetros comerciais empregados para determinação da medida do ângulo de contato utilizam a objetiva de um microscópio para visualizar o ângulo de contato diretamente. Os métodos mais sofisticados podem utilizar fotografias ou mesmo imagens digitais da gota. A Figura 25 mostra a fotografia do ângulo de contato formado entre a gota de água e a superfície do aço contendo um filme de polissiloxano (Viana, 2002).

Figura 25 - Ângulo de contato da água com o filme de polissiloxano (Viana, 2002).

4 MATERIAIS E MÉTODOS

4.1 Materiais

4.1.1 Aço-carbono

O material empregado com a composição química apresentada na Tabela 5 foi um aço-carbono ABNT 1008 fornecido pela Companhia Siderúrgica Paulista (COSIPA) e fabricado segundo a norma NBR 5915.

Tabela 5 - Composição química do aço estudado, segundo a norma ABNT NBR 5915.

Elemento	Teor (%)
C	0,0825
Mn	0,3675
P	0,0205
S	0,0101
Si	0,0073
Nb	0,0028
V	0,0025
Cu	0,0053
Cr	0,019
Ni	0,0157

4.1.2 Silanos utilizados

Neste trabalho foram utilizados três silanos da família Silquest, produzidos e doados pela Empresa General Eletric. Esses compostos possuem baixos índices de toxicidade e apresentam reatividade variada com substratos orgânicos ou inorgânicos. Podem ser utilizados como agentes reticuladores e como modificadores de superfície.

As moléculas utilizadas foram:

- BTSE (Bis-1,2-(triethoxisilil)etano): bissilano não - funcional

- VS (Viniltriethoxisilano): monossilano funcional

- BTSPA (Bis-(γ-trimethoxisililpropil)amina): bissilano funcional

4.2 Metodologia

4.2.1 Preparação dos corpos-de-prova

Os corpos-de-prova de aço ABNT 1008 foram cortados em retângulos com dimensões aproximadas de 30 mm x 50 mm x 1,5 mm para os ensaios eletroquímicos, medidas de

ângulo de contato e infravermelho. Amostras com dimensões de 20 mm x 20 mm x 1,5 mm foram empregadas nas análises de SEM. Os corpos-de-prova tiveram a sua superfície tratada com lixas d'água de granas 120, 320, 400 e 600 para retirar as impurezas presentes na superfície. Em seguida, foram lavados com água destilada para remover as partículas de abrasivo e impurezas. Desengraxados com álcool, acetona e secos em corrente de ar quente, de forma a garantir que a superfície estivesse limpa. Após a limpeza superficial, os corpos-de-prova foram imersos por 15 min em solução aquosa de NaOH 2,5% (tratamento alcalino) à temperatura ambiente. Após o tratamento alcalino as amostras foram lavadas novamente com água destilada e seca em corrente de ar quente. Finalmente foram envolvidos em lenços de papel e guardados no dessecador por um tempo máximo de 1 semana.

4.2.2 Procedimento de hidrólise do silano em etanol/água

As soluções de silano utilizadas para recobrir o substrato metálico são compostas de 2% em massa de silano (BTSE, VS ou BTSPA) + 98% de etanol/água (50/50% em massa) - pH 4,0. As soluções foram preparadas de acordo com o fluxograma da Figura 26. O pH da solução de etanol/água foi ajustado com ácido acético. Dessa forma, adicionou-se 2% em massa de silano na solução de etanol/água (50/50) – pH 4,0. Após a adição do silano, a solução foi hidrolisada por 30 min sob agitação constante, à temperatura ambiente.

Figura 26 - Fluxograma do procedimento experimental para a preparação da solução de silano.

4.2.3 Aplicação do silano

As chapas de aço foram recobertas por imersão na solução de silano durante 2 min, imediatamente após o término dos 30 min de hidrólise, como mostra o fluxograma da Figura 27. Em seguida, foi aplicado sobre a superfície do metal um jato de ar frio para retirar o excesso de silano. Foram preparados corpos-de-prova com monocamadas de BTSE, VS e BTSPA, e também com dupla camada. A dupla camada consiste na combinação do BTSE (Bis-1,2-(triethoxysilil)etano) como primeira camada e uma segunda camada de VS (Vinyltriethoxysilano) ou BTSPA (Bis-(γ-trimethoxysililpropil)amina).

4.2.4 Cura do silano

As amostras de aço-carbono recobertas com monocamadas de silano foram curadas na estufa a 60, 100, 120 e 150 °C por 30 min. Também foram realizados ensaios com o tempo de cura de 10 min, mantendo-se a temperatura de 100 °C. A formação da dupla camada consiste da primeira camada curada a 60 °C e a segunda camada curada a 120 °C, ambas por 30 min. A cura da segunda camada em temperaturas mais elevadas que a primeira camada proporciona uma compensação na formação da rede de ligações Si-O-Si, sendo desta forma, mais importante e eficiente para proporcionar o efeito barreira do filme de camada dupla obtido.

Figura 27 - Fluxograma do procedimento experimental para obtenção das camadas de silano (mono e dupla camada) sobre chapas de aço-carbono.

4.2.5 Ensaios eletroquímicos

Todos os experimentos empregando corpos-de-prova com e sem a camada de silano foram conduzidos em meio não agitado, naturalmente aerado e à temperatura ambiente numa célula de três eletrodos para amostras planas, conforme apresentado na Figura 28. As amostras de aço-carbono ABNT 1008 recobertas com silanos e com área exposta de 1 cm^2 foram utilizadas como eletrodo de trabalho. Como eletrodo de referência foi utilizado um eletrodo de Ag/AgCl, KCl_{sat} e uma folha de platina com área de 15 cm^2 como eletrodo auxiliar (contra-eletrodo). O eletrólito usado foi uma solução de NaCl 0,10 M.

Figura 28 - Célula eletroquímica empregada nos testes eletroquímicos (Oliveira, 2003).

Os eletrodos foram encaixados após o preenchimento da célula com o eletrólito (NaCl 0,1 M) e conectados ao Potenciostato EG&G Princeton Applied Research, Modelo 273 A interfaciados com o analisador de frequência Solartron SI 1255, ambos ligados ao microcomputador.

4.2.5.1 Monitoramento do potencial de circuito aberto

Primeiramente foi feita a medida do potencial de circuito aberto (potencial em função do tempo). O tempo de imersão e estabilização do potencial de circuito aberto foi de 30 min. Para o monitoramento utilizou-se o software SoftCorr III.

4.2.5.2 Espectroscopia de impedância eletroquímica (EIS)

Após o monitoramento do potencial de circuito aberto iniciou-se o estudo por meio da espectroscopia de impedância eletroquímica. Para controle dos equipamentos e aquisição dos dados, utilizou-se o software Zplot2. Para visualização, interpretação e ajuste dos diagramas de Nyquist e Bode utilizou-se o software Zview2.

Os diagramas de impedância foram obtidos na faixa de frequência entre 50 kHz a 0,005 Hz, sendo realizadas 10 leituras por década logarítmica com perturbação em potencial de 10mV x potencial de circuito aberto.

Foi considerado como resposta quantitativa dos ensaios de impedância, o valor de impedância real à baixa frequência de 30 mHz, por representar a resistência do filme de silano à corrosão, em meio de NaCl 0,1M.

4.2.5.3 Curvas de polarização potenciodinâmica anódicas e catódicas.

As curvas de polarização potenciodinâmicas anódicas e catódicas foram obtidas após a estabilização do potencial de circuito aberto. A faixa de potencial estudada foi de -0,3 V a 0,3 V, em relação ao potencial de circuito aberto. A velocidade de varredura usada foi de 0,5 mV/s.

4.2.6 *Caracterização físico-química e morfológica*

4.2.6.1 Espectroscopia no infravermelho (IR)

As medidas de espectroscopia no infravermelho por reflexão/absorção (FTIR-RA) foram realizadas no Instituto de Química da USP (Laboratório de Análises da Central de Analítica) utilizando o equipamento Bomem modelo MB100. As amostras foram inseridas diretamente no compartimento apropriado e as análises foram feitas em atmosfera de ar comprimido (ar seco) com o feixe na região do infravermelho médio ($4000 - 400 \text{ cm}^{-1}$). Foram realizadas 24 varreduras com resolução de 4 cm^{-1} . Todos os espectros foram obtidos com ângulo de incidência de 75° normal a superfície da amostras. Os espectros foram corrigidos para diminuir a influência do pico de CO_2 presente no ar, obtendo-se um espectro do aço sem a camada de silano, nas mesmas condições das amostras com silano.

4.2.6.2 Microscopia Eletrônica de Varredura (SEM)

As análises morfológicas das amostras de aço com e sem a presença das diferentes camadas de silano foram realizadas por SEM. As caracterizações por SEM foram realizadas no Laboratório de Microscopia Eletrônica de Varredura e Microanálise do Departamento de Engenharia Metalúrgica e de Materiais da Escola Politécnica da USP. Como os filmes de silano não são condutores elétricos, as amostras na presença desta camada, foram recobertas com uma fina película de ouro. O microscópio eletrônico de varredura utilizado foi um Philips XL – 30 equipado com analisador de energia dispersiva (EDX). As imagens foram obtidas por elétrons retroespalhados e por elétrons secundários, com energia do feixe de 20 keV.

EDX (Análise por energia dispersiva de raios-X)

A análise por EDX foi realizada no microscópio eletrônico de varredura mencionado anteriormente. Foram feitas análises pontuais, sem varredura e, análises de áreas maiores, com varredura. Como excitação, utilizou-se o feixe de elétrons com energias típicas da ordem de 20 KeV. As análises semi-quantitativas dos elementos foram realizadas utilizando um padrão interno do equipamento.

4.2.7 Medidas do ângulo de contato

As medidas de ângulo de contato realizadas pelo método da gota sésil foram feitas no Laboratório de Processos Cerâmicos do Departamento de Engenharia Metalúrgica e de Materiais da Escola Politécnica da USP utilizando o equipamento Contact Angle Goniometer Modelo 100-10. As medidas foram realizadas pela adição de uma gota de água na superfície das amostras de aço com e sem a camada de silano.

A gota foi adicionada sobre a superfície metálica utilizando-se uma seringa de 8 μl . A gota é vista no aparelho de forma invertida, como mostra a Figura 29. O foco do aparelho foi ajustado até que a gota ficasse nítida e, em seguida, o eixo horizontal (x) foi ajustado até encontrar com a base da gota (Figura 29). Em seguida, traçou-se a tangente (y) da melhor forma possível, ou seja, a tangente (y) tem que ser movimentada até passar pela ponta da gota. A tangente já traçada e ajustada pelo equipamento encontra-se com uma escala graduada na parte inferior do equipamento e, a partir do valor encontrado nesta escala (leitura do equipamento) tem-se a medida do ângulo de contato (θ). Logo, o ângulo de contato medido foi o ângulo interno formado entre a gota de água na superfície do aço com e sem a camada de silano e a tangente traçada pelo equipamento. As medidas de ângulo de contato foram feitas em ambos os lados da gota. Para cada análise foram realizadas 10 medidas, tanto para o lado esquerdo como para o lado direito da gota, e tirado um valor médio e seu desvio padrão, pois os valores do lado direito e esquerdo não são simétricos.

Figura 29 - Representação da imagem observada no aparelho utilizado para medir o ângulo de contato entre uma gota de água e a superfície metálica.

5 RESULTADOS E DISCUSSÕES

5.1 Ensaios eletroquímicos

5.1.1 Espectroscopia de impedância eletroquímica

A evolução do comportamento eletroquímico, em solução de NaCl 0,1 M, foi acompanhada por EIS.

5.1.1.1 Resultados do aço-carbono com monocamadas de BTSE curadas em diferentes temperaturas

Os resultados dos diagramas de Nyquist apresentados na Tabela 6 para as amostras de aço-carbono recobertas com monocamadas de BTSE mostram que o valor da impedância real (Z') obtida em baixa frequência (0,03 Hz) aumenta com a temperatura de cura. O aço sem tratamento apresenta um valor de impedância de apenas $1,29 \times 10^3 \text{ Ohmcm}^2$. O aumento progressivo da impedância deve-se provavelmente a melhoria da propriedade de barreira do filme ao aumentar a sua temperatura de cura (Aquino; Aoki, 2005). Pode-se verificar na Figura 30a que o diâmetro do arco capacitivo também aumenta com a temperatura, pois a cura em altas temperaturas diminui a presença dos grupos Si-OH (hidrofílicos) devido à reação de reticulação (*cross-linking*), formando um retículo mais denso de ligações Si-O-Si (retículo hidrofóbico). Segundo van Ooij e Zhu (2001), a formação de uma rede de siloxano densa responsável pela boa proteção à corrosão é acelerada pelo aumento da temperatura de cura, confirmando dessa forma, os resultados obtidos. Logo, filmes com *cross-linking* mais densos agem como uma barreira de proteção, retardando a corrosão em aço carbono (Shaftinghen; Terry; Horzenberger, 2003). Na Figura 30b pode-se ainda destacar que os diagramas de Bode das amostras tratadas com BTSE e curadas em altas temperaturas apresentam uma única constante de tempo (máximo no valor do ângulo de fase) deslocada para a região de altas frequências e abrangendo uma larga faixa de frequência, revelando a presença de um filme protetor de polisiloxano. Os resultados para as camadas de BTSE em aço-carbono estão, portanto, de acordo com os resultados da camada de BTSE em alumínio

apresentados por Franquet et al. (2003a). Dessa forma pode-se comprovar que o aumento na temperatura de cura proporciona a formação de camadas mais resistentes à corrosão.

Figura 30 - Diagramas de impedância em meio de NaCl 0,1 M para aço-carbono revestido com monocamadas de BTSE em diferentes temperaturas de cura, durante 30 min. (a) Diagramas de Nyquist e (b) Diagramas de Bode.

Tabela 6 - Resultados de impedância real do aço-carbono recoberto com monocamadas de BTSE.

Temperatura de cura (°C)	Z' (Ohm.cm ²) a 0,03 Hz
60	1834
100	3143
120	3810
150	6844

5.1.1.2 Resultados do aço-carbono com monocamadas de BTSPA curadas em diferentes temperaturas

Os resultados apresentados na Tabela 7 mostram que a impedância das amostras recobertas com monocamadas de BTSPA também aumenta com a temperatura de cura. É possível perceber a partir dos diagramas de Bode (Figura 31b) a presença de duas constantes de tempo, sendo que em altas frequências, isto é, superiores a 100 Hz as constantes de tempo são associadas à presença do filme de polissiloxano sobre o substrato e que não estão presentes na superfície sem o tratamento, enquanto que o

máximo em baixas frequências, inferiores a 10 Hz, representa a interação metal/meio (van Ooij et al., 2005), indicando que a camada de silano após os 30 min de imersão em NaCl 0,1 M apresenta defeitos que levam a constatar o fenômeno de interação do metal com o eletrólito. Esta constante de tempo pode também estar associada à deterioração do filme. Além do mais, verifica-se que há um deslocamento do ângulo de fase para frequências mais baixas quando comparada à amostra não protegida e, supondo-se que esta constante de tempo esteja associada aos mesmos fenômenos interfaciais, a presença da camada de BTSPA retarda este processo. As constantes de tempo em altas frequências e com valores maiores de θ evidenciam que os filmes de BTSPA curados em altas temperaturas são bem melhores que os filmes de BTSE. O efeito mais protetor das camadas de BTSPA também pode ser avaliado através dos valores de impedância quando comparados com os valores das camadas de BTSE obtidas nas mesmas condições de cura, pois os filmes de BTSPA apresentam valores de impedância bem maiores que os filmes de BTSE (Aquino; Aoki, 2006a).

Figura 31 - Diagramas de impedância em meio de NaCl 0,1 M para aço-carbono revestido com monocamadas de BTSPA em diferentes temperaturas de cura, durante 30 min. (a) Diagramas de Nyquist e (b) Diagramas de Bode.

Tabela 7 - Resultados de impedância real do aço-carbono recoberto com monocamadas de BTSPA em diferentes temperaturas de cura, durante 30 min.

Temperatura de cura ($^{\circ}\text{C}$)	Z' (Ohm.cm^2) a 0,03 Hz
60	8281
100	14044
120	16387
150	23653

5.1.1.3 Resultados do aço-carbono com monocamadas de VS curadas em diferentes temperaturas

Avaliando os dados de impedância das amostras recobertas com VS (Tabela 8) nota-se que as camadas curadas a 60 e 100 °C apresentam baixos índices de proteção em relação às demais temperaturas de cura. Isso provavelmente se deve à presença dos grupos Si-OH no filme, pois os grupos silanol por serem hidrofílicos, podem propiciar maior afinidade com o eletrólito aquoso e aumentar a velocidade de corrosão. Entretanto ao aumentar a temperatura de cura percebe-se que há um significativo aumento no nível de proteção devido à reação de polimerização do filme. Neste caso, apenas as amostras curadas a 120 e 150 °C apresentam duas constantes de tempo (Figura 32b), revelando a presença do filme em altas frequências, evidenciando uma resposta mais efetiva destas camadas (maiores valores de θ). O principal aspecto a ser destacado nas camadas curadas a 60 e 100 °C é a ausência do ângulo de fase em frequências mais elevadas o que revela uma deterioração bastante avançada do filme nestas condições.

Figura 32 - Diagramas de impedância em meio de NaCl 0,1 M para aço-carbono revestido com monocamadas de VS em diferentes temperaturas de cura, durante 30 min. (a) Diagramas de Nyquist e (b) Diagramas de Bode.

Tabela 8 - Resultados de impedância real do aço-carbono recoberto com monocamadas de VS em diferentes temperaturas de cura, durante 30 min.

Temperatura de cura ($^{\circ}\text{C}$)	Z' (Ohm.cm^2) a 0,03 Hz
60	1700
100	2950
120	19720
150	23740

5.1.1.4 Influência do tempo de cura das monocamadas de BTSE, BTSPA e VS

Através das Figuras 33, 34 e 35 é possível perceber a influência do tempo de cura, pois de acordo com Franquet et al. (2003b), a mudança na estrutura química do filme ocorre também como função do tempo de cura. Dessa forma, pode-se verificar que a impedância real aumenta respectivamente de 2440 para 3143, 9595 para 14044 e 2130 para 2950 Ohm.cm^2 com o aumento do tempo de cura das camadas de BTSE, BTSPA e VS. Assim, o tempo de cura dos filmes resulta em uma melhor proteção da corrosão do substrato metálico, pois as camadas de silano com o aumento do tempo e da temperatura de cura ficam mais reticuladas (*cross-linking*), o que proporciona o aumento do efeito de barreira física entre o substrato metálico e o meio agressivo.

Figura 33 - Diagramas de impedância em meio de NaCl 0,1M para aço-carbono revestido com monocamadas de BTSE em diferentes tempos de cura, e mantendo-se a temperatura de cura de 100 $^{\circ}\text{C}$. (a) Diagramas de Nyquist e (b) Diagramas de Bode.

Figura 34 - Diagramas de impedância em meio de NaCl 0,1M para aço-carbono revestido com monocamadas de BTSPA em diferentes tempos de cura, e mantendo-se a temperatura de cura de 100 °C. (a) Diagramas de Nyquist e (b) Diagramas de Bode.

Figura 35 - Diagramas de impedância em meio de NaCl 0,1M para aço-carbono revestido com monocamadas de VS em diferentes tempos de cura, e mantendo-se a temperatura de cura de 100 °C. (a) Diagramas de Nyquist e (b) Diagramas de Bode.

5.1.1.5 Resultados do aço-carbono revestido com dupla camada de silano

A literatura recomenda que os metais sejam recobertos com uma dupla camada, ou seja, por meio de um tratamento em duas etapas, sendo que a primeira camada consiste de um silano não funcional, geralmente o BTSE (bissilano), e a segunda camada de um silano funcional, já que uma monocamada de silano não é suficiente para fornecer ao metal a melhor proteção contra a corrosão (van Ooij, 1999; van Ooij et al, 2000). Assim, a primeira camada fornece proteção contra a corrosão e adesão ao substrato metálico, enquanto que a função da segunda camada é reagir com a camada polimérica (tinta), de modo a fornecer uma boa adesão ao sistema silano/tinta. Analisando a Tabela 9, com o objetivo de estudar a importância da dupla camada na resistência à corrosão é possível perceber que as duplas camadas de BTSE, BTSE + BTSPA e BTSE + VS apresentam impedância real a 30 mHz em torno de 24000, 38060 e 22150 Ohmcm^2 respectivamente, comprovando que a dupla camada fornece realmente uma maior eficiência na proteção contra a corrosão, comparada às monocamadas, quando curadas a 120 °C, pois quanto maior o valor da impedância menor é a corrosão do metal, ou seja, maior o efeito protetor e, assim, menor é o ataque ao substrato. Observa-se também que a dupla camada formada por BTSE + BTSPA foi a que forneceu o melhor efeito protetor, pois a camada de BTSPA forma-se homogeneamente sobre a camada de BTSE, mesmo com a camada de BTSE sendo heterogênea. A falta de homogeneidade da camada de BTSE deve-se à concentração da solução, pois as concentrações baixas de BTSE (2-4%) além de formar filmes heterogêneos também afetam a reprodutibilidade dos resultados de caracterização da camada (Franquet et al., 2003a). A camada de VS quando combinada com uma camada de BTSE não forma uma superfície homogênea, por esse motivo não é possível encontrar regiões com valores de impedância muito maiores que os valores das monocamadas de VS. As Figuras 36b e 38b mostram que as duplas camadas apresentam 2 constantes de tempo, indicando na região de altas frequências a presença de um filme mais espesso, enquanto que o máximo em baixas frequências representa a interação metal/meio. A Figura 37b mostra que a dupla camada de BTSE + BTSPA apresenta 3 constantes de tempo, revelando na região de médias e altas frequências a presença do filme e o máximo em baixas frequências indica a interação metal/meio. Os diagramas de Bode para VS (Figura 38b) mostram ângulos de fase menores em altas frequências, evidenciando uma proteção da dupla camada não muito superior à camada simples.

Figura 36 - Diagramas de impedância em meio de NaCl 0,1M para aço-carbono sem revestimento e revestido com dupla camada de BTSE. (a) Diagramas de Nyquist e (b) Diagramas de Bode.

Figura 37 - Diagramas de impedância em meio de NaCl 0,1M para aço-carbono sem revestimento e revestido com dupla camada de BTSE + BTSPA. (a) Diagramas de Nyquist e (b) Diagramas de Bode.

Figura 38 - Diagramas de impedância em meio de NaCl 0,1M para aço-carbono sem revestimento e revestido com dupla camada de BTSE + VS. (a) Diagramas de Nyquist e (b) Diagramas de Bode.

Tabela 9 - Resultados de impedância real do aço-carbono recoberto com dupla camada.

Dupla Camada	Z' (Ohm.cm ²) a 0,03 Hz
BTSE + BTSE	24000
BTSE + BTSPA	38060
BTSE+ VS	22150

5.1.2 Curvas de polarização potenciodinâmicas anódicas e catódicas

Os valores da densidade de corrente de corrosão (i_{corr}) obtidos das curvas de polarização foram determinados pela intersecção da reta de Tafel anódica com a reta de Tafel catódica, como mostra a Figura 39. A extrapolação da reta de Tafel anódica foi obtida considerando-se o trecho linear de aproximadamente 50 mV acima do potencial de corrosão (E_{corr}), enquanto que a extrapolação da reta de Tafel catódica foi obtida a partir de 50 mV abaixo do E_{corr} . As curvas de polarização e as regressões lineares das retas de Tafel foram feitas utilizando-se o programa Origin 7.0. Os valores de i_{corr} (*), em alguns casos, foram determinados a partir da extrapolação da reta de Tafel catódica até o potencial de corrosão (E_{corr}). Esse método foi adotado para os casos em que o ponto de

intersecção encontra-se fora da região do potencial de corrosão. O E_{corr} é tirado diretamente das curvas de polarização quando i tende a zero.

Figura 39 - Modelo para determinação dos parâmetros i_{corr} e E_{corr} pelo método da intersecção das retas de Tafel anódica e catódica.

As curvas de polarização potenciodinâmicas anódicas e catódicas mostram claramente a influência do filme de silano (BTSE, BTSPA e VS) formado sobre a superfície do aço carbono. Observa-se que a presença do filme desloca o potencial de corrosão, E_{corr} , para valores mais nobres. Os valores de E_{corr} tornam-se mais positivos de acordo com o aumento da temperatura (Figuras 40, 41 e 42) e do tempo de cura (Figuras 43, 44 e 45). Percebe-se também que a presença dos filmes de silano tornou as curvas de polarização anódicas bastante polarizadas, em relação àquela obtida na ausência do filme, ou seja, a presença do filme de silano diminui a densidade de corrente anódica, indicando que a reação de oxidação do aço é retardada na presença da camada de silano. Observa-se que a presença do filme de BTSE (Figura 40) diminui levemente a densidade de corrente limite de oxigênio, pois a camada não influencia na reação catódica. Entretanto, percebe-se que as camadas de BTSPA (Figura 41) e VS (Figura 42) influem mais fortemente sobre a velocidade de reação catódica de redução de O_2 a OH^- . Os pré-

tratamentos a base de silanos tornam as reações anódica e catódica mais polarizadas em consequência do aumento da queda ôhmica na superfície (Montemor et al., 2004b). Assim, quanto maior a temperatura de cura, maior é a proteção contra a corrosão, pois é possível verificar a partir das Tabelas 10, 11 e 12 que a densidade de corrente de corrosão (i_{corr}) diminui na presença das camadas de BTSE, BTSPA e VS. Dessa forma, quanto maior a temperatura de cura, menor a densidade de corrente de corrosão. A literatura mostra que a redução da densidade de corrente anódica e catódica deve-se à barreira física formada pela presença da camada de silano, o que reduz a área ativa disponível da superfície metálica (Zhu; van Ooij, 2003 e 2004a); (van Ooij; Zhu, 2001). Com as curvas de polarização também foi possível comprovar que a dupla camada de BTSE fornece o melhor efeito protetor ao aço-carbono, comparado às monocamadas de BTSE, como foi evidenciado anteriormente pela EIS, pois a dupla camada de BTSE apresenta o menor valor de i_{corr} . A dupla camada composta por BTSE+VS apresenta uma proteção melhor que a monocamada de VS curada a 120 °C, ou seja, a dupla camada possui um valor de i_{corr} menor que a monocamada (Tabela 12), porém como mostrado pela EIS, este efeito protetor da dupla camada (BTSE + VS) é inferior ao efeito da monocamada curada a 150 °C, indicando que a camada de VS apresenta uma reticulação de melhor qualidade quando curada a 150 °C. Dessa forma, a monocamada de VS curada a 150 °C apresenta o menor valor de i_{corr} e, conseqüentemente esta camada bloqueia melhor a entrada do eletrólito em relação à dupla camada. As curvas de polarização também comprovam que a dupla camada de BTSE + BTSPA fornece a melhor proteção à corrosão, devido ao fato desta camada apresentar a menor densidade de corrente de corrosão ($i_{\text{corr}} = 2,95 \cdot 10^{-8} \text{ A/cm}^2$).

Figura 40 - Curvas de polarização potenciodinâmicas anódicas e catódicas do aço-carbono em meio de NaCl 0,1M na ausência e presença da camada de BTSE em diferentes temperaturas de cura, durante 30 min.

Tabela 10 - Valores de i_{corr} e E_{corr} para o aço-carbono em meio de NaCl 0,1 M na ausência e presença da camada de BTSE em diferentes temperaturas de cura, durante 30 min.

Amostra / Temp. de cura (°C)	i_{corr} (A/cm ²)	E_{corr} (V)
aço	$1,20 \cdot 10^{-5}$	-0,70
BTSE / 60	$8,51 \cdot 10^{-6}$	-0,60
BTSE / 100	* $6,31 \cdot 10^{-6}$	-0,56
BTSE / 120	$5,37 \cdot 10^{-6}$	-0,54
Dupla camada de BTSE	$4,68 \cdot 10^{-6}$	-0,50

* Valores de i_{corr} determinados a partir da extrapolação da reta de Tafel catódica até o potencial de corrosão (E_{corr}).

Figura 41 - Curvas de polarização potenciodinâmicas anódicas e catódicas do aço-carbono em meio de NaCl 0,1M na ausência e presença da camada de BTSPA em diferentes temperaturas de cura, durante 30 min.

Tabela 11 - Valores de i_{corr} e E_{corr} para o aço-carbono em meio de NaCl 0,1 M na ausência e presença da camada de BTSPA em diferentes temperaturas de cura, durante 30 min.

Amostra / Temp. de cura (°C)	i_{corr} (A/cm ²)	E_{corr} (V)
aço	$1,20 \cdot 10^{-5}$	-0,70
BTSPA / 60	$4,47 \cdot 10^{-6}$	-0,56
BTSPA / 100	* $2,45 \cdot 10^{-6}$	-0,54
BTSPA / 120	$1,38 \cdot 10^{-6}$	-0,53
BTSPA / 150	$2,69 \cdot 10^{-7}$	-0,50
BTSE + BTSPA	$2,95 \cdot 10^{-8}$	-0,45

Figura 42 - Curvas de polarização potenciodinâmicas anódicas e catódicas do aço-carbono em meio de NaCl 0,1M na ausência e presença da camada de VS em diferentes temperaturas de cura, durante 30 min.

Tabela 12 - Valores de i_{corr} e E_{corr} para o aço-carbono em meio de NaCl 0,1 M na ausência e presença da camada de VS em diferentes temperaturas de cura, durante 30 min.

Amostra / Temp. de cura (°C)	i_{corr} (A/cm ²)	E_{corr} (V)
aço	$1,20 \cdot 10^{-5}$	-0,70
VS / 60	$9,77 \cdot 10^{-6}$	-0,57
VS / 100	$5,37 \cdot 10^{-6}$	-0,52
VS / 120	* $1,82 \cdot 10^{-6}$	-0,45
VS / 150	$4,36 \cdot 10^{-7}$	-0,42
BTSE + VS	$1,03 \cdot 10^{-6}$	-0,43

* Valores de i_{corr} determinados a partir da extrapolação da reta de Tafel catódica até o potencial de corrosão (E_{corr}).

A Tabela 13 mostra que os valores de i_{corr} diminuem quando o tempo de cura do filme aumenta de 10 para 30 min. Neste caso, pode-se perceber também que o aumento do tempo de cura tornou as curvas anódicas mais polarizadas que a curva na ausência do filme (Figuras 43, 44 e 45), revelando que a reação de oxidação do aço é retardada na presença desta camada de silano. Logo, o aumento do tempo de cura também influencia na reticulação do filme, o que favorece o aumento da barreira entre o metal e o meio agressivo.

Figura 43 - Curvas de polarização potenciodinâmicas anódicas e catódicas do aço-carbono em meio de NaCl 0,1M na ausência e presença da camada de BTSE em diferentes tempos de cura e temperatura de 100 °C.

Figura 44 - Curvas de polarização potenciodinâmicas anódicas e catódicas do aço-carbono em meio de NaCl 0,1M na ausência e presença da camada de BTSPA em diferentes tempos de cura e temperatura de 100 °C.

Figura 45 - Curvas de polarização potenciodinâmicas anódicas e catódicas do aço-carbono em meio de NaCl 0,1M na ausência e presença da camada de VS em diferentes tempos de cura e temperatura de 100 °C.

Tabela 13 - Valores de i_{corr} e E_{corr} para o aço-carbono em meio de NaCl 0,1 M na ausência e presença da camada de BTSE, BTSPA e VS em diferentes tempos de cura e temperatura de cura de 100 °C.

Tempo de cura (min)	BTSE		BTSPA		VS	
	i_{corr} (A/cm ²)	E_{corr} (V)	i_{corr} (A/cm ²)	E_{corr} (V)	i_{corr} (A/cm ²)	E_{corr} (V)
10	$7,08 \cdot 10^{-6}$	-0,61	$3,98 \cdot 10^{-6}$	-0,53	$*7,94 \cdot 10^{-6}$	-0,55
30	$6,31 \cdot 10^{-6}$	-0,56	$2,19 \cdot 10^{-6}$	-0,54	$5,37 \cdot 10^{-6}$	-0,52

* Valores de i_{corr} determinados a partir da extrapolação da reta de Tafel catódica até o potencial de corrosão (E_{corr}).

Os resultados das curvas de polarização anódicas e catódicas permitem supor que, inicialmente, a proteção contra a corrosão conferida pela camada de silano seja baseada na polarização da reação anódica.

5.2 Caracterização físico-química e morfológica

5.2.1 Infravermelho (IR)

Avaliando os espectros de infravermelho (Figuras 46, 47 e 48) nota-se que as amostras recobertas com BTSE, BTSPA e VS apresentam algumas bandas de absorção (Tabela 14) na mesma faixa de número de onda (λ), indicando que todos os filmes estudados após a etapa de cura possuem estruturas químicas semelhantes.

Tabela 14 - Bandas de absorção características no espectro do infravermelho.

Número de onda da banda (cm⁻¹)	Atribuição da banda ao grupo
700-800	Estiramento C-H (Si-CH ₂ -CH ₂ -Si)
890-920	Estiramento Si-O (Si-OH)
900-960	Estiramento simétrico Si-O-C ₂ H ₅ dos grupos não hidrolisados
1000-1250	Estiramento Si-O das ligações Si-O-Si reticuladas (pico duplo)
1300-1400	Dobramento de CH ₂ e CH ₃
1575-1600	Deformação angular simétrica N-H (NH ₂)
1600-1670	Deformação axial de C=C-H
1700-1750	Deformação axial de C=O (ácido acético)
1750-1780	Deformação axial de C=C-Si
2900-3000	Estiramento simétrico e assimétrico C-H (CH ₂ e CH ₃)
3200-3700	Deformação axial de OH do grupo Si-OH
3400-3700	Deformação axial simétrica e assimétrica de N-H

Fontes: (van Ooij; Zhu, 2001); (Ying Sing et al., 2004); (Montemor et al., 2004a); (Franquet et al., 2003a e 2003b); (Silversteiin, 1979); (Bellamy, 1958) e (Flis; Kanoza, 2006), (van Ooij et al., 2002 e 2005).

A Figura 46 mostra os espectros das monocamadas de BTSE curadas na estufa a 60 °C e a 150 °C por 30 min. A presença de uma banda intensa em torno de 1130 cm⁻¹ corresponde ao estiramento Si-O das ligações Si-O-Si que foram reticuladas durante o processo de cura (van Ooij et al., 2002 e 2005); (Subramanian, 1999). Percebe-se que a intensidade da banda aumenta ao aumentar a temperatura de cura (Ying-Sing et al., 2004); (Franquet et al., 2003c). Dessa forma, é possível constatar que os filmes de BTSE curados em temperaturas mais elevadas apresentam um efeito protetor bem melhor que aqueles curados em temperaturas menores, efeito já comprovado pela EIS. Em torno de 1300 a 1400 cm⁻¹ encontra-se a banda referente aos dobramentos de CH₂ e CH₃, e em 2900 um pico de intensidade fraca de estiramento C-H. A banda larga de absorção em 3330 cm⁻¹ é característica da deformação axial OH das ligações Si-OH que não foram reticuladas no processo de cura. Neste caso, observa-se que a intensidade da

banda de OH diminuiu com o aumento da temperatura de cura. Este fato revela que os grupos Si-OH reticularam-se bem mais nas temperaturas maiores de cura, formando as ligações Si-O-Si. Logo, com o aumento da temperatura de cura, a intensidade da banda referente às ligações Si-OH tornou-se mais fraca, enquanto que a intensidade da banda característica das ligações Si-O-Si tornou-se mais forte, conferindo melhor qualidade protetora ao aço-carbono.

Figura 46 - Espectros no infravermelho das amostras de aço recobertas com monocamadas de BTSE curadas na estufa a 60 °C e a 150 °C por 30 min.

Na Figura 47 tem-se os espectros do aço-carbono recoberto com monocamadas de BTSPA curadas também a 60 °C e 150 °C por 30 min. Em 920 cm^{-1} observa-se um pico referente às ligações Si-OH que não foram reticuladas (van Ooij et al., 2002); (Franquet et al., 2003c), pois neste caso os bissilanos têm seis grupos OR (grupos hidrolisáveis), e por esta razão, tem muitos grupos Si-OH não reticulados. A intensidade deste pico também diminui com o aumento da temperatura de cura, indicando que uma quantidade maior de grupos Si-OH foi reticulado com o aumento da temperatura de cura, fato constatado também nas camadas de BTSE. A presença de uma banda intensa em 1130 cm^{-1} correspondente ao retículo denso formado por ligações Si-O-Si que favorece o bom efeito protetor ao aço, sendo também comprovado pela EIS. A literatura mostra que a

intensidade do pico de OH e da banda de Si-O-Si modifica-se também com o aumento do tempo de cura (van Ooij et al, 2005 e 2002); (Franquet et al., 2003a e 2003b). O pico em 1600 cm^{-1} evidencia a presença do grupo amina (NH_2) na molécula, já que este é um pico de deformação angular de N-H. Em 2900 cm^{-1} encontra-se o pico de estiramento C-H (CH_2 e CH_3).

Figura 47 - Espectros no infravermelho das amostras de aço recobertas com monocamadas de BTSPA curadas na estufa a $60\text{ }^{\circ}\text{C}$ e $150\text{ }^{\circ}\text{C}$ por 30 min.

A Figura 48 corresponde aos espectros das camadas de VS. Em 1010 cm^{-1} encontra-se a banda correspondente ao estiramento Si-O das ligações Si-O-Si que foram reticuladas durante o processo de cura. Os espectros de VS também apresentam um aumento na intensidade da banda referente às ligações Si-O-Si ao aumentar a temperatura de cura. Em 1360 cm^{-1} encontram-se a banda característica dos dobramentos de CH_2 e CH_3 , e em 2900 cm^{-1} um pico de intensidade fraca de estiramento C-H. A banda larga de absorção em 3300 cm^{-1} corresponde à deformação axial OH das ligações Si-OH que não foram reticuladas no processo de cura. Percebe-se que não houve neste caso a diminuição da intensidade da banda referente às ligações dos grupos OH, e provavelmente isto se deve a decomposição do grupo vinila ($\text{C}=\text{C}$) formando álcool. O pico em 1620 cm^{-1} é

característico do grupo vinil ($C=C$), ou seja, o pico é correspondente à deformação axial $C=C-H$.

Figura 48 - Espectros no infravermelho da amostra de aço recoberta com monocamadas de VS curadas na estufa a 60 °C e 150 °C por 30 min.

5.2.2 Espectroscopia de elétrons Auger (AES)

A caracterização química e a distribuição em profundidade dos elementos presentes na superfície da amostra de aço-carbono recoberta com monocamada de BTSPA curada a 120 °C foram avaliadas por AES, como mostra a Figura 49. Observa-se que os constituintes da amostra analisada são os elementos C, O, Si, N e Fe. A intensidade representada no eixo vertical é proporcional à densidade do número dos átomos correspondentes. Dessa forma, percebe-se que a camada externa do filme após os primeiros minutos de remoção é composta por uma quantidade maior do elemento carbono comparado à quantidade dos elementos O, Si e N. O pico A no sinal de C no instante $t = 0$ min corresponde à camada de hidrocarboneto presente na parte externa do filme, que é removida em poucos minutos. Os picos B e C em torno de 30 minutos de remoção (*sputtering*) indicam que a composição do filme de silano é levemente

diferente nas regiões mais internas (profundas) do filme quando comparada à superfície. O sinal de Fe permanece constante até 300 min, indicando que a superfície do aço não foi removida até este período de *sputtering*.

Figura 49 - Perfis de profundidade para o aço-carbono recoberto com monocamada de BTSPA curada a 120 °C por 30 min.

A Tabela 15 apresenta a composição química do filme de BTSPA obtida no período transiente de 32 min e após 150 min de *sputtering*. Após os 150 min a composição permanece praticamente a mesma até o final do processo. É evidente que o longo tempo de *sputtering* foi incapaz de remover completamente o filme de BTSPA, pois os sinais dos elementos C, O e Si continuam decrescendo lentamente. Isto se deve ao fato da espessura da camada não ser totalmente homogênea, fato este também verificado pela diferença de coloração (cores de interferência) apresentada no filme de BTSPA, como mostra a Figura 50.

Tabela 15 – Composição do filme de BTSPA obtida por AES

Tempo de remoção (sputtering)	C %	O %	Si %	N %
32 min	40	30	24	6
150 min	47	26	22	5

Figura 50 – Foto da amostra de aço-carbono recoberta com monocamada de BTSPA curada a 120 °C por 30 min.

5.2.3 Microscopia Eletrônica de Varredura e EDX

Na Figura 51 tem-se a imagem, obtida por SEM, da superfície do aço-carbono recoberta com monocamada de BTSE curada a 60 °C por 30 min. É possível observar a presença de uma camada fina e muito heterogênea. As análises semiquantitativas feitas por EDX mostram que o teor de Si (% atômica) é de 3,8 % em média nas regiões menos densas (região **A**), conforme mostra a Figura 51b. O teor de Si superficial foi determinado a partir da média de análises realizadas sobre três grandes regiões de cada amostra. Na região **B** (regiões mais densas) da Figura 51c é possível verificar a elevação substancial do teor de Si, sendo este teor de 17 %, enquanto que o aço sem a camada de silano apresenta apenas 0,65% de Si. Como já apresentado na revisão da literatura à formação de uma camada heterogênea está associada à baixa concentração da solução de silano (Franquet et al, 2003a) e também às características próprias do silano BTSE.

Figura 51 - Micrografias obtidas por SEM da superfície do aço-carbono recoberta com monocamada de BTSE curada a 60 °C por 30 min (a) por elétrons retroespalhados com aumento de 50X; (b) por elétrons retroespalhados com aumento de 500X da região clara; (c) por elétrons retroespalhados com aumento de 500X da região escura; (d) por elétrons secundários com aumento de 2000X da região clara.

A Figura 52 apresenta as micrografias do filme de BTSE curado a 120 °C por 30 min. Avaliando as imagens da Figura 52 percebe-se que a camada apresenta os mesmos aglomerados (região B) que a Figura 51, porém as demais regiões não são tão heterogêneas quanto à camada de BTSE curada a 60 °C. Este fato provavelmente deve-

se ao aumento da temperatura de cura, pois como já comprovado pela EIS, o aumento da temperatura de cura favorece a reticulação do filme, além de diminuir sua espessura, devido à formação de um retículo mais denso de ligações de Si-O-Si. Neste caso, o teor de Si aumenta em média de 6,33 (região **A**) para 55,7 % (região **B**). Assim, é possível constatar pelas análises de EDX que o aumento da temperatura de cura aumenta o teor de Si, consequentemente, maior a densidade do filme de BTSE, evidenciando o aumento da proteção contra a corrosão. As imagens obtidas por elétrons secundários possibilitam a identificação de alguns precipitados brancos quantificados pontualmente com 12% de Si (Figura 52c). No entanto, deve-se ressaltar que a formação dos precipitados está provavelmente relacionada com a condensação dos silanos durante o processo de hidrólise, sendo que estes são depositados na superfície durante o processo de imersão.

Figura 52 - Micrografias obtidas por SEM da superfície do aço-carbono recoberta com monocamada de BTSE curada a 120 °C por 30 min (a) por elétrons secundários com aumento de 50X; (b) por elétrons secundários com aumento de 500X da região clara; (c) por elétrons secundários com aumento de 500X dos precipitados ricos em Si.

A Figura 53 mostra a imagem da superfície do aço recoberta com dupla camada de BTSE. Observa-se que o filme é muito heterogêneo, devido ao fato da formação de uma dupla camada de BTSE, mas não há evidência da formação de aglomerados como apresentam as monocamadas. As regiões **A** e **B** indicam que há a formação da dupla camada. A análise geral feita por EDX apresenta em média um teor de Si de 16,4%, pois o filme é heterogêneo em toda a superfície, ou seja, com regiões mais e menos concentradas, porém a quantificação pontual da região **A** apresenta 47,3% de Si. Logo, a dupla camada de uma forma geral possui um teor de Si mais elevado que as monocamadas, por este motivo que o valor da impedância real obtido pela EIS é relativamente bem maior que os valores das monocamadas. A falta de reprodutibilidade dos diagramas de impedância e os baixos valores de Z' obtidos pelas monocamadas estão relacionados com a heterogeneidade do filme formado pela baixa concentração de BTSE (2-4%).

Figura 53 - Micrografia obtida em SEM por elétrons retroespalhados da superfície do aço-carbono recoberta com dupla camada de BTSE. Aumento de 500X.

Tabela 16 – Resultados do teor de Si (%) obtidos pelas análises de EDX para as camadas de BTSE curadas em diferentes temperaturas de cura.

Temperatura de cura (°C)	Regiões do filme de BTSE	Teor de Si (%)
60	claras	3,8
60	escuras	17,0
120	claras	6,3
120	escuras	55,7
120	com precipitados	12,0
60 / 120 (Dupla camada)	claras	16,4
60 /120 (Dupla camada)	escuras	47,3

Nas Figuras 54, 55 e 56 têm-se respectivamente as micrografias por elétrons retroespalhados da superfície do aço-carbono recoberta com monocamada de BTSPA curada a 60 e 120 °C por 30 min e, da dupla camada de BTSE + BTSPA. Estas imagens evidenciam que os filmes de BTSPA são homogêneos por toda a superfície, mesmo no caso da dupla camada de BTSE + BTSPA, porém os resultados obtidos por EDX nesta etapa da investigação mostram que o teor médio de Si das monocamadas aumenta com a temperatura de cura de 4,9 para 8,9%, enquanto que a dupla camada apresenta em média um teor de 10,8% (Aquino; Aoki, 2006b). A dupla camada não apresenta um teor de Si tão elevado como a dupla camada de BTSE, pois não há neste caso regiões com altos teores de Si na superfície, mas mesmo assim a combinação de BTSE + BTSPA apresenta um efeito protetor bem melhor, devido à homogeneidade geral da superfície. A primeira camada de BTSE é heterogênea, como mostrado na Figura 51. Entretanto, a segunda camada de BTSPA reage por toda superfície da camada de BTSE, recobrindo todas as regiões da primeira camada, de modo a formar um filme totalmente homogêneo sobre a superfície da camada de BTSE, isto deve-se também às características próprias do filme de BTSPA, contradizendo que a segunda camada dissolve parte dos aglomerados da primeira camada conforme mostrado na literatura (Subramanian; van Ooij, 1999). Portanto, a camada de BTSPA forma-se homogeneamente sobre a camada de BTSE por meio das ligações dos grupos Si-OH presentes em ambas as camadas, pois a primeira camada foi curada em uma temperatura branda justamente para não permitir que todos os grupos Si-OH fossem reticulados na cura. Outras micrografias da camada de BTSPA revelaram a presença de precipitados brancos com alto teor de Si (grumos).

Figura 54 - Micrografia obtida em SEM por elétrons retroespalhados da superfície do aço-carbono recoberta com monocamada de BTSPA curada a 60 °C por 30 min. Aumento de 500X.

Figura 55 - Micrografia obtida em SEM por elétrons retroespalhados da superfície do aço-carbono recoberta com monocamada de BTSPA curada a 120 °C por 30 min. Aumento de 500X.

Figura 56 - Micrografia obtida em SEM por elétrons retroespalhados da superfície do aço-carbono recoberta com dupla camada de BTSE + BTSPA. Aumento de 500X.

Tabela 17 - Resultados do teor de Si (%) obtidos pelas análises de EDX para as camadas de BTSPA curadas em diferentes temperaturas de cura.

Temperatura de cura (°C)	Teor de Si (%)
60	4,9
120	8,9
60 / 120 (Dupla camada)	10,8

A Figura 57 mostra a micrografia (SEM) obtida por elétrons retroespalhados da amostra de aço-carbono recoberta com monocamada de VS curada a 60 °C por 30 min. A amostra submetida a este tratamento com VS não apresenta bons resultados, pois o filme é nítido apenas nas regiões mais escuras quantificadas com 8% de Si, no entanto estas regiões são bem pequenas e por isso, não apresentam efeitos significativos na proteção contra a corrosão. Neste caso, a região A apresenta em média um teor de Si de 3,1%. Logo, a SEM comprovou o valor baixo de impedância real encontrado na monocamada de VS curada a 60 °C.

Figura 57 - Micrografias obtidas em SEM por elétrons retroespalhados da amostra de aço-carbono recoberta com monocamada de VS curada a 60 °C por 30 min.

A superfície do aço recoberta com camada de VS curada a 120 °C apresenta em média 11,7% de Si, dessa forma a porcentagem atômica de Si também aumenta com o aumento da temperatura de cura da camada de VS. É possível observar no filme a presença de regiões heterogêneas (Figura 58a), porém essas regiões são mais finas quando comparadas com os aglomerados (regiões **B**) formados na camada de BTSE (Figura 52b). A região **B** da camada de VS apresenta um teor médio de Si de 26% (Figura 58b) e, a imagem obtida por elétrons secundários revelou a presença de precipitados com 10,8% de Si na região **A** (Figura 58c).

Figura 58 - Micrografias obtidas por SEM da amostra de aço-carbono recoberta com monocamada de VS curada a 120 °C por 30 min (a) por elétrons retroespalhados com aumento de 50X; (b) por elétrons retroespalhados com aumento de 500X da região escura; (c) por elétrons secundários com aumento de 500X dos precipitados de Si.

A Figura 59a destaca que o filme de BTSE + VS também é muito heterogêneo como a dupla de BTSE. A falta de homogeneidade desta dupla camada deve-se novamente ao fato da camada de BTSE (primeira camada) ser heterogênea, com isso a segunda camada de VS reage nos locais em que a camada de BTSE está mais concentrada.

Figura 59 - Micrografias obtidas por SEM da amostra de aço-carbono recoberta com dupla camada de BTSE + VS (a) por elétrons retroespalhados com aumento de 50X; (b) por elétrons retroespalhados com aumento de 500X da região escura; (c) por elétrons retroespalhados com aumento de 2000X.

Tabela 18 - Resultados do teor de Si (%) obtidos pelas análises de EDX para as camadas de VS curadas em diferentes temperaturas de cura.

Temperatura de cura (°C)	Regiões do filme de VS	Teor de Si (%)
60	claras	3,1
60	escuras	8,0
120	claras	11,7
120	escuras	26,0
120	com precipitados	10,8
60 / 120 (Dupla camada)	claras	14,5

5.3 Medidas do Ângulo de Contato

Nas Tabelas 19, 20 e 21 é possível observar que os ângulos de contato (θ) aumentam respectivamente com a presença das camadas de BTSE, BTSPA e VS, logo, quanto maior o ângulo de contato mais hidrofóbica é a superfície, ou seja, menor é a afinidade da superfície com o eletrólito, indicando potenciais qualidades protetoras do pré-tratamento com silano. Dessa forma, percebe-se que quanto maior a temperatura de cura, maior é o ângulo de contato, pois a cura em altas temperaturas diminui a presença dos grupos hidrofílicos (Si-OH), formando um retículo de ligações Si-O-Si. Os ângulos de contato na presença das camadas de BTSE, BTSPA e VS não podem ser considerados tão elevados (muito hidrofóbicos), pois de acordo com o infravermelho após a etapa de cura ainda há a presença de alguns grupos Si-OH na parte externa do filme. As amostras de aço-carbono recobertas com VS foram as que apresentaram os melhores resultados, pois o VS possui menos grupos Si-OH na molécula, devido ao fato de ser um monossilano, enquanto que o BTSE e o BTSPA são bissilanos. Os filmes de VS provavelmente possuem poucos grupos Si-OH após a etapa de cura em altas temperaturas, e com isso as camadas de VS tornam-se mais hidrofóbicas. As duplas camadas apresentam um ângulo semelhante às monocamadas curadas a 120 °C, pois a segunda camada foi curada na mesma temperatura, logo as camadas curadas a 150 °C são mais hidrofóbicas que as duplas camadas, devido à diminuição dos grupos Si-OH quando a temperatura foi aumentada de 120 °C para 150 °C.

Tabela 19 - Média e desvio padrão das medidas de ângulo de contato obtidas para o aço-carbono, na ausência e presença das camadas de BTSE curadas por 30 min.

Amostra / Temperatura de cura (°C)	θ médio	Desvio Padrão
aço	58,0	$\pm 1,5$
BTSE / 60	66,0	$\pm 1,5$
BTSE / 100	72,0	$\pm 2,0$
BTSE / 120	80,0	$\pm 2,0$
BTSE/150	88,0	$\pm 1,5$
BTSE + BTSE / 60 + 120	82,0	$\pm 2,0$

Tabela 20 - Média e desvio padrão das medidas de ângulo de contato obtidas para o aço-carbono, na ausência e presença das camadas de BTSPA curadas por 30 min.

Amostra / Temperatura de cura (°C)	θ médio	Desvio Padrão
aço	58,0	$\pm 1,5$
BTSPA / 60	68,0	$\pm 2,0$
BTSPA / 100	76,0	$\pm 1,5$
BTSPA / 120	82,0	$\pm 1,0$
BTSPA / 150	90,0	$\pm 1,0$
BTSE + BTSPA / 60 + 120	83,0	$\pm 1,0$

Tabela 21 - Média e desvio padrão das medidas de ângulo de contato obtidas para o aço-carbono, na ausência e presença das camadas de VS curadas por 30 min.

Amostra / Temperatura de cura (°C)	θ médio	Desvio Padrão
Aço	58,0	$\pm 1,5$
VS / 60	65,0	$\pm 1,5$
VS / 100	75,0	$\pm 1,5$
VS / 120	84,0	$\pm 1,0$
VS / 150	93,0	$\pm 1,5$
BTSE + VS / 60 + 120	84,0	$\pm 2,0$

6 CONCLUSÕES

Através dos resultados mostrados neste trabalho conclui-se que as camadas de silano (BTSE, BTSPA e VS) como pré-tratamentos são eficientes contra a corrosão, pois promovem a formação de um filme com boa proteção contra a corrosão e com valores de impedância em meio de NaCl 0,1 M maiores do que o aço carbono. As temperaturas e os tempos maiores de cura propiciam uma reticulação do filme conferindo melhor qualidade protetora. A EIS mostrou que a dupla camada de BTSE + BTSPA forneceu o melhor resultado, comprovando que confere melhor proteção ao aço carbono.

As curvas de polarização confirmaram os resultados obtidos por EIS, mostrando que a densidade de corrente de corrosão (i_{corr}) diminui com o aumento do tempo e da temperatura de cura. Percebe-se também que a presença dos filmes de silano tornou as curvas anódicas mais polarizadas em relação àquela obtida na ausência do filme, indicando que a reação de oxidação do aço é retardada na presença da camada de silano.

A medida do ângulo de contato possibilitou constatar que as camadas de BTSE, VS e BTSPA, e as duplas camadas curadas em altas temperaturas são mais hidrofóbicas, sendo, portanto, mais protetoras.

Os espectros do IR revelaram a presença das ligações Si-O-Si formadas pela reação de reticulação atingida no processo de cura dos filmes, mostrando que a intensidade da banda aumenta com o aumento da temperatura de cura.

As micrografias obtidas por SEM evidenciaram também o efeito da cura. As monocamadas curadas em temperaturas maiores e as duplas camadas apresentaram um aumento no teor de Si, indicando a presença de uma rede mais densa de ligações Si-O-Si. A imagem da monocamada de BTSPA e da dupla camada de BTSE + BTSPA mostrou que o filme é formado homoganeamente por toda a superfície. As camadas de BTSE e VS bem como as duplas camadas são relativamente heterogêneas.

7 SUGESTÕES PARA A CONTINUIDADE DO TRABALHO

- Otimizar as condições de hidrólise e tratamento alcalino.
- Estudar novas concentrações de BTSE para minimizar a heterogeneidade do filme.
- Aplicação de um sistema de pintura sobre os pré-tratamentos a base de silanos. Caracterização do grau de aderência, flexibilidade e resistência à corrosão do sistema silano/tinta através da espectroscopia de impedância eletroquímica.

8 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

1. AOKI, I. V. **Corrosão e processos de proteção de materiais metálicos**. São Paulo: PQI / EPUSP, 2004. / Notas de aula da disciplina PQI 5760.
2. AQUINO, I. P.; AOKI, I. V. Efeito da temperatura de cura dos filmes do silano BTSE na proteção anticorrosiva de aço carbono. In: XV Simpósio Brasileiro de Eletroquímica E Eletroanalítica (SIBEE), 2005, Londrina.
3. AQUINO, I. P.; AOKI, I. V. Comparação da resistência à corrosão de dois bissilanos como pré-tratamento de aço carbono. In: 29^a Reunião Anual da Sociedade Brasileira de Química – SBQ, 2006a, Águas de Lindóia.
4. AQUINO, I. P.; AOKI, I. V. Camadas de silanos como pré-tratamento contra a corrosão de aço carbono. In: XII Encontro e Exposição Brasileira de Tratamentos de Superfície – EBRATS, 2006b, São Paulo.
5. BECARIA, A. M. et al. The effect of pretreatments with siloxanes on the corrosion resistance of aluminum in NaCl solution. **Surface and Coatings Technology**, p. 240-246, 1999.
6. BELLAMY, L. J. **Infra-red Spectra of Complex Molecules**. 2. ed. London; New York: Methuen: Wiley, 1958. p. 374-383.
7. BEXELL, U. Surface characterization using TOF-SIMS, AES, and XPS of silanes films and organic deposited on metal substrates. Acta Universitatis Upsalienis, Comprehensive Summaries of Uppsala Dissertation from the Faculty of Science and Technology, p.1-59, 2003. Disponível em: <http://publications.uu.se/theses/abstract.xsql>. Acessado em 14/04/2005

8. BONORA, P. L.; DEFLORIAN, F.; FEDRIZZI, L. Electrochemical impedance spectroscopy as a tool for investigating underpaint corrosion. **Electrochimica Acta**, v. 41, n.7/8, p. 1073-1082, 1996.
9. CAPIOTTO, N. Uso do silano BTSE como protetivo contra a corrosão de laminados de aço-carbono. Exame de Qualificação para Mestrado em Engenharia – Escola Politécnica da Universidade de São Paulo. São Paulo, 2005.
10. CHIAVERINI, V. **Aços-carbono e Aços Liga: Características Gerais, Tratamentos Térmicos, Principais Tipos**. São Paulo: Associação Brasileira de Metais. 1971. 429p.
11. CHILD, T.; van OOIJ, W.J. Application of silane thecnology to prevent corrosion of metals improve paint adhesion. **Coatings World**, p. 42-53, 1999a.
12. CHILD, T.; OOIJ, W. J. van. Application of silane technology to prevent corrosion of metals and improve paint adhesion. **Trans IMF**, n. 77 (2), p.64-70, 1999b.
13. DONOFRIO, J. Zinc phosphating, **Metal Finishing**, 2003. Disponível em: <http://metalfinishing.com>. Acessado em: 22/02/2005
14. Dow Corning- A guide to silane solutions from Dow Corning, Disponível em: <http://www.dowcorning.com>. Acessado em 05/07/2005.
15. EPA - Environmental Protection Agency. Toxicological review of hexavalent chromiumre, 1998. Disponível em: <http://www.epa.gov>. Acessado em: 15/03/2006
16. EPPENSTEINER, F.W.; JENKINS, M.R. Chromate conversion coatings, **Metal Finishing**, v. 97, p. 494-506, 1999.
17. FERDUSSON, J. E. **Inorganic chemistry and the earth**. New York: Pergamon Press, cap. 9, 1985.

18. FLIS, J; KANOZA, M. Electrochemical and surface analytical study of vinyl-triethoxysilane films on iron after exposure to air. **Electrochimica Acta**, v. 51, p. 2338-2345, 2006.
19. FONTANA, M. G. Corrosion Engineering. Singapore: McGraw-Hill. 1987. 556p.
20. FRANQUET, A.; PEN, C. L.; TERRY, H.; VEREECKEN J. Determination of the thickness of thin silane films on aluminium surfaces by means of spectroscopic ellipsometry. **Thin Solid Films**, v. 384, p. 37-45, 2001
21. FRANQUET, A.; PEN, C. L.; TERRY, H.; VEREECKEN J. Effect of bath concentration and curing time on the structure of non-functional thin organosilane layers on aluminium. **Electrochimica Acta**, v. 48, p. 1245-1255, 2003a.
22. FRANQUET, A.; TERRY, H.; VEREECKEN J. Composition and thickness of non-functional films coated on aluminium studied by means of infra-red spectroscopic ellipsometry. **Thin Solid Films**, v. 441, p. 76-84, 2003b.
23. FRANQUET, A.; PEN, C. L.; TERRY, H.; VEREECKEN J. IRSE study on effect of thermal curing on the chemistry and thickness of organosilane films coated on aluminium. **Applied Surface Science**, v. 211, p. 259-269, 2003c.
24. GENTIL, V. **Corrosão**. Rio de Janeiro: LTC – Livros Técnicos e Científicos Editora S.A. 1996. 345p.
25. GRUNDIG, W. Corrosão Metálica. In: BRADASCHIA, C. **Corrosão e Tratamentos Superficiais dos Metais**. São Paulo: Associação Brasileira de Metais. 1971. p. 13-20
26. GUEDES, I. C. **Aplicação industrial dos inibidores de corrosão**. São Paulo: PQI / EPUSP, 2004. / Notas de aula da disciplina PQI 5836.

27. HANSEN, F. K. The measurement of surface energy of polymer by means of contact angles of liquids on solid surfaces -A short overview of frequently used methods. Disponível em: http://folk.uio.no/fhansen/surface_energy.pdf. Acessado em 20/03/2005.
28. HANSAL, W. E. G.; HANSAL, S.; POLZLER, M.; KORNHERR, A.; ZIFFERER, G.; NAUER, G. E. Investigation of polyxiloxane coatings as corrosion inhibitors of zinc surfaces. **Surface &Coatings Technology**, 2005
29. KAHN, H. **Microscopia eletrônica de varredura e microanálise química**. São Paulo: PMI / EPUSP, 2004. / Notas de aula da disciplina PMI 2201.
30. MELO, H. G. **Estudo por impedância eletroquímica do mecanismo de crescimento/dissolução da película de óxido de alumínio em solução de ácido cítrico**. São Paulo, 1999. Tese (Doutorado em Engenharia Química) – Escola Politécnica da Universidade de São Paulo, 1999.
31. MONTEMOR, M.F.; SIMÕES, A. M.; FERREIRA, M. G. S.; WILLIAMS, E. H. The corrosion performance of organosilane based pre-treatments for coatings on galvanized steel. **Progress in Organic Coating**, v. 38, p. 17-26, 2000.
32. MONTEMOR, M. F.; ROSQVIST, A.; FAGERHOLM, H.; FERREIRA, M.G. S. The early corrosion behaviour of hot dip galvanized steel pre-treated with bis-1,2-(triethoxysilyl)ethane. **Progress in Organic Coating**, v. 51, p. 188-191, 2004a.
33. MONTEMOR, M.F.; CABRAL, A.M.; ZHELUDKEVICH, M.L.; FERREIRA, M.G. S. The corrosion resistance of hot dip galvanized steel pretreated with bis-functional silanes modified with microsilica. **Surface &Coatings Technology**, 2004b.
34. MYERS, D. **Surfactant science and technology**. New York: VCH. 1992. 333p.

35. NEIVA, A. C. **Caracterização de materiais por espectroscopia e difração**. São Paulo: PQI / EPUSP, 2003. / Notas de aula da disciplina PQI 5841.

36. OLIVEIRA, F. M. Estudo da influência de organo-silanos na resistência a corrosão de aço-carbono por meio de técnicas eletroquímicas. Exame de Qualificação para Mestrado em Engenharia – Escola Politécnica da Universidade de São Paulo. São Paulo, 2003.

37. OOIJ, W. J. van; SURMAN, D.; YASUDA, H.K. Plasma-polymerized coatings of trimethylsilane deposited don old-rolled steel substrates Part 2. Effect of deposition conditions on corrosion performance. **Progress in Organic Coating**, v. 25, p. 319-337, 1995.

38. OOIJ, W. J. van; CHILD, T. F. Protecting metals with silanes coupling agents. **Chemtech**, p. 26-35, 1998.

39. OOIJ, W. J. van. Improved service life of coated metals by engineering the Polymer-Metal interface. **American Chemical Society**, p.354-377, 1999.

40. OOIJ, W. J. et al. Silane based chromate replacements for corrosion control, paint, adhesión, and rubber bonding. **Surface Engineering**, v. 16, n. 5, p. 386-396, 2000.

41. OOIJ, W. J. van; ZHU, D. Electrochemical Impedance Spectroscopy of Bis-[Triethoxysilylpropyl]Tretasulfide on Al 2024-T3 substrates, **Corrosion**, v. 57, No 5, p. 413-427, 2001.

42. OOIJ, W. J. van; ZHU D.; PALANIVEL V.; LAMAR, J. A.; STACY, M. Potencial of silanes for chromate replacement in metal finishing industries. Department of Materials Science and Engineering – University of Cincinnati, Ohio, 2002. Disponível em: http://www.eng.uc.edu/~wvanooij/SILANE/pot_Cromate_repl.pdf. Acessado em 21/03/2005.

43. OOIJ, W. J. van Replacement of chromates by silanes – An Overview, 2000. Disponível em: www.sintef.no/static/mt/norlight/ICEPAM/01-van-Ooij_Cincinnati.pdf. Acessado em: 28/02/2006.
44. OOIJ, W. J. van et al. Corrosion Protection Properties of Organofunctional Silanes - An Overview, **Tsinghua science and technology**, v. 10, n. 6, p. 639-664, 2005.
45. PALANIVEL, V. **Modified silane thin films as an alternative to chromates for corrosion protection of aa2024-t3 alloy**. Dissertation - Department of Materials Science and Engineering – University of Cincinnati, Ohio, 2003a.
46. PALANIVEL, V.; ZHU D.; van OOIJ, W.J. Nanoparticle-filled silane films as chromate replacements for aluminum alloys, **Progress in Organic Coating**, v. 47, p. 384-392, 2003b.
47. PALANIVEL, V.; HUANG, Y.; van OOIJ, W.J. Effects of addition of corrosion inhibitors to silane film on the performance of AA2024 –T3 in a 0,5 NaCl solution. **Progress in Organic Coating**, v. 53, p. 153-168, 2005.
48. PANOSSIAN, Z. **Corrosão e Proteção Contra Corrosão em Equipamentos e Estruturas Metálicas**. São Paulo: Instituto de Pesquisas Tecnológicas (IPT), v. 1, 1993a. 280p.
49. PANOSSIAN, Z. **Corrosão e Proteção Contra Corrosão em Equipamentos e Estruturas Metálicas**. São Paulo: Instituto de Pesquisas Tecnológicas (IPT), v. 2, 1993b. 356p.
50. PLUDDERMANN, E. P. **Silane Coupling Agents**, 2 ed., Plenum Press, New York, 1982.
51. SCHEER, L. **Aço: Introdução a sua metalurgia, ao alcance de todos**. São Paulo: Villares, 1952. 99p.

52. SCHEER, L. **Que é aço**. 2. ed. São Paulo: EPU, 1977. 129p
53. SILVERSTEIN, R. M.; BASSLER, G. C.; MORRIL, T. C. Identificação Espectrométrica de Compostos Orgânicos. 3. ed. Rio de Janeiro: Editora Guanabara Koogan S. A. 1979. 299p.
54. SHAFTINGHEN, T. van; TERRY, H.; HORZENBERGER, F. Investigation of the barrier properties of silanes on cold rolled steel. **Electrochimica Acta**, v. 49, p. 2997-3004, 2003.
55. SKOOG, D.A.; HOLLER, F.J.; NIEMAN, T.A. Principios de Análise Instrumental. 5. ed. Porto Alegre: Editora Bookman, 2002, 836p.
56. SUBRAMARIAN, V.; OOIJ, W.J. van. Effect of the amine functional group on corrosion rate of iron Coated with films of Organofunctional Silanes, **Corrosion**, v. 54, n. 3, p. 204-215, 1998.
57. SUBRAMARIAN, V. **Silane coupling agents for corrosion protection**, Dissertation – Doctor of Philosophy, Department of materials Science and Engineering – University of Cincinnati, Ohio, 1999.
58. SUBRAMARIAN, V.; OOIJ, W. J. van. Silane based metal pretreatments as alternatives to chromating. **Surface Engineering**, v. 15, n. 2, p. 168-172, 1999.
59. SUNDARARAJAN, G.P.; van OOIJ, W.J. Silane based pretreatments for automotive steels. **Surface Engineering**, v.16, p. 315-320, 2000.
60. SUSAC, D.; SUN, X.; MITCHEE, K. A. R. Adsorption of BTSE and γ -APS organosilanes on different microstructural regions of 2024-T3 aluminum alloy. **Applied Surface Science**, v. 207, p. 40-50, 2003.
61. TEO et al. Investigation of interfaces formed between bis-1,2-(triethoxysilyl)ethane (BTSE) and aluminum after different Forest Product

- Laboratory pre-treatment times. **Applied Surface Science**, v. 221, p. 340-348, 2004.
62. THOMPSON, I. CAMPEBELL, D. Interpreting Nyquist responses from defective coatings on steel substrates. **Corrosion Science**, v. 36, p. 187-198, 1994.
63. TRABELSI, W.; DHOUIBI, L.; TRIKI, E.; FERREIRA, M. G. S.; MONTEMOR, M. F. An electrochemical and analytical assessment on the early corrosion behaviour of galvanized steel pretreated with aminosilanes. **Surface & Coatings Technology**, 2004.
64. VAN VLACK, L. H. **Princípios de Ciências e Tecnologia dos Materiais**. Rio de Janeiro: Campus. 1984. 597p.
65. VIANA, H. M. **Estudo da resistência à corrosão de aço carbono protegido por um sistema de pintura epóxi/poliuretano como pré-tratamento à base de siloxano e pirrol plasma-polimerizado**. São Paulo, 2002. Tese (Doutorado em Engenharia Química) – Escola Politécnica da Universidade de São Paulo, 2002.
66. VIEIRA, M. L. A. N. **Estudo da resistência à corrosão da tinta em pó epóxi como revestimento interno de latas de alumínio em meio de ácido contendo cloreto**. São Paulo, 2000. Tese (Doutorado em Engenharia Química) – Escola Politécnica da Universidade de São Paulo, 2000.
67. ZHU, D.; OOIJ, W. J. van. Corrosion protection of AA 2024-T3 by bis-[triethoxysilylpropyl]tetrasulfide in chloride solution Parte 2: mechanism for corrosion protection. **Corrosion Science**, v. 45, p. 2177-2197, 2003.
68. ZHU, D.; OOIJ, W. J. van. Enhanced corrosion resistance of AA 2024-T3 and hot-dip galvanized steel using a mixture of bis-[triethoxysilylpropyl]tetrasulfide

- and bis-[trimethoxysilylpropyl]amine. **Electrochimica Acta**, v. 49, p. 1113–1125, 2004a.
69. ZHU, D.; OOIJ, W. J. van. Corrosion protection of metals by water-based silane mixtures of bis-[trimethoxysilylpropyl]amine and vinyltriacetoxysilane. **Progress in Organic Coating**, v. 49, p. 42-53, 2004b
70. ZHU, D. Corrosion protection of metals by silane surface treatment, Dissertation - Doctor of Philosophy, Department of materials Science and Engineering – University of Cincinnati, Ohio, 2005.
71. ZUCCHI, F.; GRASSI, V.; FRIGNANI, A.; TRABANELLI, G. Inhibition of copper corrosion by silane coatings. **Corrosion Science**, v. 46, p. 2853-2865, 2004.
72. ZUCCHI, F.; GRASSI, V.; FRIGNANI, A.; MONTICELLI, C.; TRABANELLI, G. Influence of a silane treatment on the corrosion resistance of a WE43 magnesium alloy. **Surface & Coatings Technology**, 2005.
73. WOLYNEC, S. **Técnicas eletroquímicas em corrosão**. São Paulo: Editora da Universidade de São Paulo - EDUSP, 2003.
74. Ying-Sing, L.; Wright P. B.; Puritt, R.; Tran, T. Vibrational spectroscopic studies of vinyltriethoxysilane sol-gel and its coating. **Spectrochimica Acta Part A**, v. 60, p. 2759-2766, 2004.
75. YUAN, W.; OOIJ, W. J. van. Characterization of Organofunctional silanes films on zinc substrates. **Journal of Colloid and Interface Science**, v. 185, p. 197-209, 1997.