



Universidade Federal do Rio Grande do Sul

Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Minas, Metalúrgica e de Materiais – PPGE3M

Laboratório de Corrosão, Proteção e Reciclagem de Materiais – LACOR

Influência do pH e do envelhecimento da solução precursora na deposição do revestimento a base de silano BTSE com adição de inibidor Ce(III) e estudo do envelhecimento desse revestimento aplicado sobre aço galvanizado

Aline D'avila Gabbardo

Orientadora: Prof.^a Dra. Jane Zoppas Ferreira

Porto Alegre, Abril 2014.

Aline D'avila Gabbardo

Influência do pH e do envelhecimento da solução precursora na deposição do revestimento a base de silano BTSE com adição de inibidor Ce(III) e estudo do envelhecimento desse revestimento aplicado sobre aço galvanizado

Dissertação para obtenção do título de mestre em engenharia na área de ciência e tecnologia dos materiais do Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Minas, Metalúrgica e de Materiais.

Orientador: Prof. Dra. Jane Zoppas Ferreira

Porto Alegre, Abril 2014.

Aline D'Avila Gabbardo

Influência do pH e do envelhecimento da solução precursora na deposição do revestimento a base de silano BTSE com adição de inibidor Ce(III) e estudo do envelhecimento desse revestimento aplicado sobre aço galvanizado

DISSERTAÇÃO PARA OBTENÇÃO DO GRAU DE MESTRE

Orientadora: Prof.^a Dra. Jane Zoppas Ferreira

BANCA EXAMINADORA

Examinador: Prof.^a Dra. Idalina Vieira Aoki

Examinador: Prof.^a Dra. Denise Schermann Azambuja

Examinador: Prof.^o Dr. Alvaro Meneguzzi

Porto Alegre, Abril 2014.

Alice: “Would you tell me, please, which way I ought to go from here?”

The Cat: “That depends a good deal on where you want to get to.”

Alice in Wonderland - Lewis Carroll

AGRADECIMENTOS

Quero agradecer a minha orientadora, Professora Jane Zoppas Ferreira, pela confiança, inspiração, disponibilidade e ensinamentos durante minha jornada acadêmica.

Quero agradecer também a toda equipe do Laboratório de Corrosão, Proteção e Reciclagem de Materiais (LACOR), em especial a Regina e a Ivone pela ajuda. E aos colegas da sala 103 e 105 pela amizade e pelas inúmeras ajudas.

Agradeço também à minha família, amigos e ao meu namorado, Rafael, pelo incentivo e apoio em todos os momentos, compartilhando alegrias, angústias e conquistas.

Agradeço às amigas da materiais, que longe ou perto, estão sempre presentes.

Agradeço a Deus e a Santa Rita de Cássia por me guiarem pelo caminho.

Por fim, a CAPES pela bolsa concedida para esta pesquisa.

RESUMO

Problemas ambientais têm estimulado a pesquisa e o desenvolvimento da indústria de tratamento de superfícies. Revestimentos de conversão a base de cromo(VI) estão sendo banidos devido a sua toxicidade e os revestimentos a base de silanos são uma alternativa. Os silanos podem formar um filme reticulado sobre a superfície metálica por um processo sol-gel atuando como barreira à penetração do eletrólito. A incorporação de inibidores de corrosão ao filme a base de silano, como por exemplo, compostos de cério, podem melhorar o seu desempenho. No entanto, poucos estudos avaliam a estabilidade desse inibidor na solução precursora. Este estudo foi dividido em duas etapas. Na primeira etapa foi avaliada a estabilidade do inibidor na solução precursora para diferentes pH em função das propriedades dos filmes. Na segunda etapa deste trabalho, foram estudadas duas influências do tempo: o envelhecimento da solução precursora e o envelhecimento do revestimento sobre a peça. O desempenho foi comparado com revestimentos de conversão a base de Cr(VI) e Cr(III). Para o trabalho foram utilizados painéis de aço galvanizado revestidos com o silano bis-1,2-(trietoxisilil)etano (BTSE) com adição do inibidor nitrato de cério(III) a partir de uma solução com 4% silano/ 48% água/ 48% álcool etílico. Os filmes foram caracterizados por polarização potenciodinâmica, espectroscopia de impedância eletroquímica e ensaios de corrosão acelerada em câmara úmida. Os resultados da avaliação do pH da solução precursora demonstraram que este parâmetro influencia as propriedades do filme formado pois afeta a taxa de hidrólise do silano e também a estabilidade do inibidor nitrato de cério. Com os resultados da influência do tempo, pode-se concluir que o envelhecimento da solução leva à formação de revestimentos com propriedades inferiores. Os resultados de envelhecimento do revestimento sobre a peça indicam que o revestimento a base de silano tem menor influência negativa do tempo de estocagem em ambiente de baixa umidade que os revestimentos cromatizados (VI) e (III). No entanto, o tempo de contato com o eletrólito aquoso tem maior influência negativa no revestimento a base de silano.

ABSTRACT

Some new researches in surface treatment industry are driven by environmental problems. Chromate conversion coatings based in chromium(VI) are being banished because of its toxicology and many studies indicate silane coatings as alternatives. Silane coatings can form a crosslinked film over the metal surface by sol-gel process acting as a barrier for electrolyte penetration. The incorporation of corrosion inhibitors into the silane film, such as cerium compounds, can improve silane coatings performance. However, few studies evaluate the stability of this inhibitor in the precursor solution. This study was divided into two parts. In the first part, the stability of the inhibitor in the precursor solution for different pH was evaluated through the properties of the films obtained. In the second part of this work, two influences of the time were studied: the aging of the precursor solution and the aging of the coating. The silane coatings performance was compared to chromate conversion coatings based in Cr(VI) and Cr(III). Galvanized steel sheets coated with bis-1,2-(triethoxysilyl)ethane (BTSE) doped with cerium nitrate(III) inhibitor using a solution of 4% silane/ 48% water/ 48% ethyl alcohol were used. The films were characterized by potentiodynamic polarization, electrochemical impedance spectroscopy and corrosion accelerated tests as wet chamber. The results of the study of the precursor solution pH showed that this parameter influences the properties of the silane film formed as it affects the rate of hydrolysis of the silane and also the stability of the cerium nitrate inhibitor. The results of the influence of time indicated that the solution aging leads to the formation of coatings with lower anticorrosion properties. The results of the coating aging indicated that the silane coating is less negatively affected by storage time at low humidity environment than the chromate coatings (VI) and (III). However, the time of immersion in aqueous electrolyte has higher negative influence on the silane coating.

SUMÁRIO

1. INTRODUÇÃO	18
2. OBJETIVOS	19
3. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	20
3.1 REVESTIMENTOS A BASE DE SILÍCIO OBTIDOS POR SOL-GEL	20
3.2 REVESTIMENTOS A BASE DE ORGANOSILANOS	23
3.3 MECANISMO DE FORMAÇÃO DO REVESTIMENTO	24
3.4 APLICAÇÕES	29
3.5 INFLUÊNCIA DOS PARÂMETROS DA SOLUÇÃO PRECURSORA	32
3.6 INFLUÊNCIA DOS PARÂMETROS DE DEPOSIÇÃO DO FILME	34
3.7 RESISTÊNCIA À CORROSÃO DOS FILMES SILANOS	36
3.8 ADIÇÃO DE INIBIDORES A BASE DE CÉRIO AO FILME SILANO	37
3.9 ESTABILIDADE CE^{3+} E CE^{4+} EM SOLUÇÃO AQUOSA	42
3.10 REVESTIMENTOS DE CONVERSÃO À BASE DE CROMO III E VI	42
4. MATERIAIS E METODOLOGIA	46
4.1 MATERIAIS	46
4.2 METODOLOGIA DE CONFEÇÃO DOS REVESTIMENTOS	46
4.2.1 PREPARAÇÃO DA SUPERFÍCIE DAS AMOSTRAS DE AÇO GALVANIZADO	47
4.2.2 PREPARAÇÃO DAS SOLUÇÕES DE SILANO COM ADIÇÃO DE INIBIDOR E DIFERENTES PHS	47
4.2.3 APLICAÇÃO E CURA DO REVESTIMENTO	48
4.2.4 ENVELHECIMENTO DA SOLUÇÃO (T_SOLUÇÃO) E DO REVESTIMENTO (T_REVESTIMENTO)	49
4.2.5 CROMATIZAÇÃO TRIVALENTE E HEXAVALENTE	49
4.2.6 NOMENCLATURA DAS AMOSTRAS	49
4.3 MÉTODOS DE ANÁLISES	50
4.3.1 ENSAIOS ELETROQUÍMICOS	50
4.3.2 MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA	51
4.3.3 ENSAIO DE CORROSÃO ACELERADA – CÂMARA ÚMIDA	51

5. RESULTADOS E DISCUSSÕES	52
5.1 AVALIAÇÃO DA ESTABILIDADE DO CÉRIO NA SOLUÇÃO ÁGUA/ÁLCOOL COM O PH	52
5.2 AVALIAÇÃO DA ESTABILIDADE DA SOLUÇÃO PRECURSORA COM O PH	55
5.3 AVALIAÇÃO DA INFLUÊNCIA DO PH DA SOLUÇÃO PRECURSORA NAS PROPRIEDADES DO FILME	58
5.4 AVALIAÇÃO DO ENVELHECIMENTO DA SOLUÇÃO PRECURSORA NAS PROPRIEDADES DO FILME	71
5.5 ESTUDO DO ENVELHECIMENTO DO REVESTIMENTO APÓS DEPOSIÇÃO	78
5.6 COMPARAÇÃO DO REVESTIMENTO SILANO DOPADO COM REVESTIMENTOS A BASE DE Cr(VI) E Cr(III)	82
6. CONCLUSÕES	93
7. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	94

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 - Exemplos de organoalcoxisilanos utilizados para obtenção de revestimentos híbridos.	24
Tabela 2- Energia de superfície dos óxidos no Alumínio e no Aço Galvanizado. Fonte: (24).	35
Tabela 3 - Nomenclatura das amostras.....	50
Tabela 4 - Resumo do comportamento das soluções precursoras durante as etapas de preparo (* indica a etapa do gráfico da Figura 30 onde o efeito foi observado).	58
Tabela 5 - Avaliação das amostras revestidas no ensaio de câmara úmida durante 672h. Legenda: B0 (Perfeito), B1 (Pontos em áreas localizadas), B2 (Pontos em geral), B3 (Áreas localizadas), B4 (Parcial: pontos e áreas) e B5 (Total).	68
Tabela 6 - Avaliação do desempenho das amostras revestidas com a solução fresca (1 dia) e com a solução envelhecida (5 meses) e para a amostra branco no ensaio de câmara úmida durante 672h. Legenda: B0 (Perfeito), B1 (Pontos em áreas localizadas), B2 (Pontos em geral), B3 (Áreas localizadas), B4 (Parcial: pontos e áreas) e B5 (Total).....	78
Tabela 7 - Avaliação do desempenho no ensaio de câmara úmida durante 672h para as amostras revestidas com silano dopado, Cr(VI) e Cr(III) após serem estocadas por 5 meses em dessecador. Legenda: B0 (Perfeito), B1 (Pontos em áreas localizadas), B2 (Pontos em geral), B3 (Áreas localizadas), B4 (Parcial: pontos e áreas) e B5 (Total).....	92

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 - Desenho esquemático do processo sol-gel e produtos obtidos. Fonte: Adaptado de (5)....	20
Figura 2 - Estrutura química do tetraetoxisilano (TEOS).....	21
Figura 3 - Estrutura química do 3-glicidoxipropiltrimetoxisilano (GPTMS).....	22
Figura 4 - Estrutura química do: (a) mono-silano funcional, (b) bis-silano funcional e (c) bis-silano não funcional.....	23
Figura 5 - Representação esquemática da hidrólise de um organoalcoxisilano.....	25
Figura 6 - Representação esquemática da deposição do silano hidrolisado.	25
Figura 7 - Representação esquemática da condensação do silano sobre o substrato.	26
Figura 8 - Representação esquemática da ligação entre uma resina amínica e uma resina epóxi com um revestimento sol-gel obtido a partir de um organoalcoxisilano funcionalizado com um grupamento epóxi. Fonte (10).	27
Figura 9 - Representação esquemática da gelificação de uma solução de silano.	27
Figura 10 - Curvas de polarização para o revestimento híbrido TEOS-10%MPS obtido sobre aço inoxidável a partir de uma solução fresca e a partir de uma solução envelhecida por 15 dias. Fonte (9).	28
Figura 11 - Mecanismo de ligação: (a) Mono-silano, (b) Bis-silano. Fonte: adaptado de (17).	30
Figura 12 - Revestimento silano duas imersões: 1ª imersão em um bis-silano e 2ª imersão em um mono-silano.	30
Figura 13 - Modelo dos tipos de absorção de mono-silanos na superfície metálica. Fonte: Adaptado de (20).	31
Figura 14 - Alumínio com sistema de pintura composto por PU e um pré-tratamento: (a) cromatizado, (b) VTMS pH 5, (c) sem pré-tratamento e (d) VTMS pH 9. Fonte: (11).	31
Figura 15 - Variação da taxa de hidrólise e condensação com o pH de um silano. Fonte: Adaptado de Plueddemann (1991) APUD (13).	32
Figura 16 - Efeito da concentração de silano sobre a espessura do filme formado sobre alumínio. Fonte: (20).	33
Figura 17 - Espessura do filme de BTSE 5% depositado em alumínio em função da temperatura de cura. Fonte: (23).....	34

Figura 18 - Figura esquemática do revestimento com (a) Bis-amino, (b) Bis-sulfur e (c) Mistura sobre zinco. Fonte: Adaptado de (13) e (24).....	35
Figura 19 - Representação do mecanismo de proteção por barreira.	36
Figura 20 - Imagens de MEV das amostras de alumínio revestidas com: (a) silano contendo nitrato de cério e (b) silano sem nitrato de cério após imersão em solução 0,5M NaCl por 7 dias. Fonte: (33).	38
Figura 21 - Análises de MEV/EDS da região arranhada da amostra de alumínio tratada com silanos e nitrato de cério após imersão em solução de 0,5M NaCl por 7 dias. Fonte: (33).....	39
Figura 22 - Diagrama de Pourbaix do Cério. Fonte: Adaptado de Pourbaix (1974).....	42
Figura 23 - Análise MEV/EDS do aço galvanizado.	46
Figura 24 - Representação esquemática das etapas do procedimento I de preparação da solução de silano.	47
Figura 25 - Representação esquemática das etapas do procedimento II de preparação da solução de silano.	48
Figura 26 - Solução água/álcool (50%/50% v/v) com adição de 0,01M de nitrato de cério antes (a) e depois (b) do aumento do pH com NaOH.....	52
Figura 27 - Solução água/álcool (50%/50% v/v) com adição de 0,01M de nitrato de cério após pH atingir 6,0 com adição de NaOH (turbidez da solução devido à presença de pequenos precipitados).	53
Figura 28 - Solução de água com adição de 0,01M de nitrato de cério após pH atingir 6,4 com adição de NaOH (presença de pequenos precipitados).	53
Figura 29 - Solução de água/álcool (50%/50% v/v) com adição de 0,02M de nitrato de cério após adição de NaOH (solução amarela e presença de precipitados).	54
Figura 30 - Variação do pH das soluções precursoras durante a adição dos componentes e conforme o procedimento de preparo adotado.	55
Figura 31 - Soluções após mistura dos três componentes (água+ cério+ álcool) e ajuste do pH.	56
Figura 32 - Soluções após adição do silano e hidrólise de 24h.	56
Figura 33 - Solução pH5 após adição do silano e hidrólise de 24h com presença de precipitados.....	57
Figura 34 - Soluções após imersão das peças de aço galvanizado.....	57

Figura 35 - Potencial de circuito aberto em NaCl 0,1M para as amostras revestidas com as soluções precursoras com pH3, pH4, pH5, pH4(pré), sil_semCe (amostra revestida com silano sem inibidor) e branco (amostra sem revestimento).....	59
Figura 36 - Curvas de polarização potenciodinâmica após 5400s de imersão em NaCl 0,1M para as amostras revestidas com as soluções precursoras com pH3, pH4, pH5, pH4(pré) e para o branco. ...	60
Figura 37 - Curvas de polarização potenciodinâmica após 5400s de imersão em NaCl 0,1M para as amostras revestidas com as soluções precursoras com pH4(pré) e sil_semCe (amostra revestida com silano sem inibidor) e para o branco.....	62
Figura 38 – Curvas de EIE após 3h de imersão em NaCl 0,1M para as amostras revestidas com as soluções precursoras com pH3, pH4, pH5, pH4(pré), sil_semCe (amostra revestida com silano sem inibidor) e branco (amostra sem revestimento).	63
Figura 39 - Curvas de EIE após 3h de imersão em NaCl 0,1M para as amostras revestidas com as soluções precursoras com pH3, pH4, pH5, pH4(pré), sil_semCe (amostra revestida com silano sem inibidor) e branco (amostra sem revestimento).	63
Figura 40 - Curvas de EIE após 24h de imersão em NaCl 0,1M para as amostras revestidas com as soluções precursoras com pH3, pH4, pH5, pH4(pré), sil_semCe (amostra revestida com silano sem inibidor) e branco (amostra sem revestimento).	64
Figura 41 - Curvas de EIE após 24h de imersão em NaCl 0,1M para as amostras revestidas com as soluções precursoras com pH3, pH4, pH5, pH4(pré), sil_semCe (amostra revestida com silano sem inibidor) e branco (amostra sem revestimento).	65
Figura 42 - Resistência real em 10mHz para as amostras revestidas com as soluções precursoras e para o branco após 3h e 24h de imersão em NaCl 0,01M e redução percentual dessa resistência com aumento do tempo de imersão de 3h para 24h.	65
Figura 43 - Curvas de EIE após 96h de imersão em NaCl 0,1M para as amostras revestidas com as soluções precursoras com pH3, pH4, pH5, pH4(pré), sil_semCe (amostra revestida com silano sem inibidor) e branco (amostra sem revestimento).	66
Figura 44 - Curvas de EIE após 96h de imersão em NaCl 0,1M para as amostras revestidas com as soluções precursoras com pH3, pH4, pH5, pH4(pré), sil_semCe (amostra revestida com silano sem inibidor) e branco (amostra sem revestimento).	66
Figura 45 - Imagem das amostras revestidas após 672h de exposição em câmara úmida.	68

Figura 46 - Imagens de microscopia ótica das amostras pH3 e sil_semCe após 672h de câmara úmida mostrando o produto de corrosão formado sobre as peças. Aumento 49,7x.....	68
Figura 47 - Imagem de MEV para as amostras pH3 (a) e pH4(pré) (b).	69
Figura 48 - Imagem de MEV para a amostra pH4(pré) e espectros de EDS para os dois pontos indicados na imagem.	70
Figura 49 - Imagem de MEV para a amostra pH3 com ampliação de 1500x e espectros de EDS para os dois pontos indicados na imagem. Região em destaque no círculo vermelho mostrando as reentrâncias formadas na superfície da amostra.	70
Figura 50 – Curvas polarização potenciodinâmica após 5400s de imersão em NaCl 0,1M para as amostras revestidas com a solução pH4(pré) após 1dia de estocagem (solução fresca) e após 1.5, 3 e 5 meses de estocagem (solução envelhecida).....	72
Figura 51 - Curvas polarização potenciodinâmica após 5400s em NaCl 0,1M para as amostras revestidas com a solução pH4(pré) após 1dia de estocagem (solução fresca) e após 5 meses de estocagem e para a amostra sil_semCe.....	72
Figura 52 - Curvas de EIE após 3h de imersão em NaCl 0,1M para as amostras revestidas com a solução precursora pH4(pré) após 1dia de estocagem (solução fresca) e após 1.5, 3 e 5 meses de estocagem (solução envelhecida).	73
Figura 53 - Curvas de EIE após 3h de imersão em NaCl 0,1M para as amostras revestidas com a solução precursora pH4(pré) após 1dia de estocagem (solução fresca) e após 1.5, 3 e 5 meses de estocagem (solução envelhecida).	74
Figura 54 - Curvas de EIE após 24h de imersão em NaCl 0,1M para as amostras revestidas com a solução precursora pH4(pré) após 1dia de estocagem (solução fresca) e após 1.5, 3 e 5 meses de estocagem (solução envelhecida).	75
Figura 55 - Curvas de EIE após 24h de imersão em NaCl 0,1M para as amostras revestidas com a solução precursora pH4(pré) após 1dia de estocagem (solução fresca) e após 1.5, 3 e 5 meses de estocagem (solução envelhecida).	75
Figura 56 - Resistência real em 10mHz para as amostras revestidas com a solução precursora pH4(pré) fresca (1 dia) e após 1.5 mês, 3 meses e 5 meses de estocagem dessa solução. Resistência medida após 3h e 24h de imersão no eletrólito NaCl 0,01M e redução percentual da resistência de 3h com o aumento do tempo de estocagem da solução precursora.	76

Figura 57 - Curvas de EIE após 96h de imersão em NaCl 0,1M para as amostras revestidas com a solução precursora pH4(pré) após 1dia de estocagem (solução fresca) e após 1.5, 3 e 5 meses de estocagem (solução envelhecida).	77
Figura 58 - Curvas de EIE após 96h de imersão em NaCl 0,1M para as amostras revestidas com a solução precursora pH4(pré) após 1dia de estocagem (solução fresca) e após 1.5, 3 e 5 meses de estocagem (solução envelhecida).	77
Figura 59 - Imagem das amostras após ensaio de câmara úmida durante 672h.	78
Figura 60 - Curvas polarização potenciodinâmica após 5400s de imersão em NaCl 0,1M para as amostras revestidas com a solução precursora pH4(pré) fresca. As amostras foram estocadas em dessecador por 1semana, 1.5mês e 5 meses antes dos ensaios para avaliar o envelhecimento do revestimento sobre a peça.....	79
Figura 61 - Curvas de EIE após 3h de imersão em NaCl 0,1M para as amostras revestidas com a solução precursora pH4(pré) fresca. As amostras foram estocadas em dessecador por 1semana, 1.5mês e 5 meses antes dos ensaios para avaliar o envelhecimento do revestimento sobre a peça..	80
Figura 62 - Curvas de EIE após 3h de imersão em NaCl 0,1M para as amostras revestidas com a solução precursora pH4(pré) fresca. As amostras foram estocadas em dessecador por 1semana, 1.5mês e 5 meses antes dos ensaios para avaliar o envelhecimento do revestimento sobre a peça..	81
Figura 63 - Curvas de EIE após 24h de imersão em NaCl 0,1M para as amostras revestidas com a solução precursora pH4(pré) fresca. As amostras foram estocadas em dessecador por 1semana, 1.5mês e 5 meses antes dos ensaios para avaliar o envelhecimento do revestimento sobre a peça..	81
Figura 64 - Curvas de EIE após 24h de imersão em NaCl 0,1M para as amostras revestidas com a solução precursora pH4(pré) fresca. As amostras foram estocadas em dessecador por 1semana, 1.5mês e 5 meses antes dos ensaios para avaliar o envelhecimento do revestimento sobre a peça..	82
Figura 65 - Curvas de EIE após 24h, 48h, 72h, 96h e 168h de imersão em NaCl 0,1M para a amostra revestida com revestimento de conversão à base de cromo(VI) estocada por 1 semana em dessecador.	83
Figura 66 - Curvas de EIE após 24h, 48h, 72h, 96h e 168h de imersão em NaCl 0,1M para a amostra revestida com revestimento de conversão à base de cromo(VI) estocada por 1 semana em dessecador.	83

Figura 67 - Curvas de EIE após 24h, 48h, 72h, 96h e 168h de imersão em NaCl 0,1M para a amostra revestida com revestimento de conversão à base de cromo(VI) estocada por 5 meses em dessecador.	84
Figura 68 - Curvas de EIE após 24h, 48h, 72h, 96h e 168h de imersão em NaCl 0,1M para a amostra revestida com revestimento de conversão à base de cromo(VI) estocada por 5 meses em dessecador.	84
Figura 69 - Curvas de EIE após 24h de imersão em NaCl 0,1M para a amostra revestida com revestimento de conversão à base de Cr(VI) estocada por 1 semana (CrVI_24h) e para a amostra estocada por 5 meses em dessecador (CrVI(env)_24h).....	85
Figura 70 - Curvas de EIE após 24h de imersão em NaCl 0,1M para a amostra revestida com revestimento de conversão à base de Cr(VI) estocada por 1 semana (CrVI_24h) e para a amostra estocada por 5 meses em dessecador (CrVI(env)_24h).....	86
Figura 71 - Curvas de EIE após 168h de imersão em NaCl 0,1M para a amostra revestida com revestimento de conversão à base de Cr(VI) estocada por 1 semana (CrVI_168h) e para a amostra estocada por 5 meses em dessecador (CrVI(env)_168h).....	86
Figura 72 - Curvas de EIE após 168h de imersão em NaCl 0,1M para a amostra revestida com revestimento de conversão à base de Cr(VI) estocada por 1 semana (CrVI_168h) e para a amostra estocada por 5 meses em dessecador (CrVI(env)_168h).....	87
Figura 73 - Amostra revestida com Cr(VI) estocada por 1 semana em dessecador e amostra revestida com Cr(VI) estocada por 5 meses no dessecador. Detalhe mostrando a região do ensaio de impedância.....	87
Figura 74 - Curvas de EIE após 24h e 168h de imersão em NaCl 0,1M para a amostra revestida com revestimento de conversão à base de Cr(III) estocada por 1 semana (CrIII) e para a amostra estocada por 5 meses (CrIII(env)) em dessecador.....	88
Figura 75 - Curvas de EIE após 24h e 168h de imersão em NaCl 0,1M para a amostra revestida com revestimento de conversão à base de Cr(III) estocada por 1 semana (CrIII) e para a amostra estocada por 5 meses (CrIII(env)) em dessecador.....	88
Figura 76 - Curvas de EIE após 24h de imersão em NaCl 0,1M para a amostra revestida com silano dopado e para as amostras com revestimento de conversão à base de Cr(VI) e Cr(III) após serem estocadas por 5 meses em dessecador.....	89

Figura 77 - Curvas de EIE após 24h de imersão em NaCl 0,1M para a amostra revestida com silano dopado e para as amostras com revestimento de conversão à base de Cr(VI) e Cr(III) após serem estocadas por 5 meses em dessecador.....	89
Figura 78 - Curvas de EIE após 168h de imersão em NaCl 0,1M para a amostra revestida com silano dopado e para as amostras com revestimento de conversão à base de Cr(VI) e Cr(III) após serem estocadas por 5 meses em dessecador.....	90
Figura 79 - Curvas de EIE após 168h de imersão em NaCl 0,1M para a amostra revestida com silano dopado e para as amostras com revestimento de conversão à base de Cr(VI) e Cr(III) após serem estocadas por 5 meses em dessecador.....	91
Figura 80 - Imagem das amostras após ensaio de câmara úmida durante 672h.	92

1. Introdução

Metais como o aço carbono, aço galvanizado e o alumínio são muito utilizados em todos os setores industriais, incluindo transporte e infraestrutura, e na maior parte das aplicações recebem um tratamento de superfície para aumentar sua durabilidade. Um estudo de 2001 realizado nos Estados Unidos (1) estimou que o custo direto com corrosão no país em 1998 foi de \$ 276 bilhões, o que representa 3,1% do PIB daquele ano. Atualmente, problemas ambientais têm estimulado a pesquisa e o desenvolvimento da indústria de superfícies. Revestimentos a base de cromo(VI) foram utilizados por muito tempo e agora estão sendo banidos devido a sua toxicidade (2) (3). Esses revestimentos de conversão a base de cromo(VI) apresentam excelentes propriedades de proteção contra a corrosão devido a um mecanismo inibidor presente no filme conhecido como *self-healing* e ainda promovem boa adesão aos pós-tratamentos de pintura. No entanto, esses revestimentos não serão mais utilizados e muitos estudos avaliam substitutos como revestimentos de conversão a base de cromo(III), nanocerâmicos (zircônio e titânio) e metais de terra rara.

Os revestimentos a base de silanos também são uma alternativa para os revestimentos de conversão à base de cromo(VI). Esses revestimentos formam um filme reticulado sobre a superfície metálica e atuam como barreira à penetração do eletrólito impedindo o processo de corrosão. No entanto, uma importante propriedade para uma camada de revestimento em contato com a superfície metálica é possuir algum caráter inibidor para prevenir o início da corrosão em regiões de defeitos do revestimento. Entre as alternativas para melhorar o desempenho dos filmes a base de silanos, muitos autores estudam a incorporação de inibidores de corrosão ao filme, como sais de cério ou lantânio, molibidatos e outros inibidores orgânicos. A adição de íons de cério ao filme a base de silano é bem estudada e esses revestimentos dopados tem apresentado boas propriedades de resistência à corrosão. De forma geral, os íons de Ce(III) presentes no filme silano reagem com as hidroxilas geradas na reação catódica de corrosão do substrato e formam um filme de óxidos/hidróxidos que bloqueia o avanço da corrosão. Os íons de cério podem apresentar dois estados de oxidação, trivalente (Ce^{+3}) e tetravalente (Ce^{+4}) e em soluções aquosas podem precipitar na forma de óxidos e hidróxidos. No entanto, poucos estudos avaliam sua estabilidade na solução precursora para deposição do filme a base de silano. O objetivo da primeira etapa deste trabalho é avaliar o comportamento do inibidor nitrato de cério(III) na solução de silano BTSE (4% silano/ 48% água/ 48% álcool etílico) para diferentes pH em função das propriedades dos filmes.

Uma desvantagem do filme a base de silano obtido por sol-gel é que a solução precursora possui uma vida útil limitada para deposição do revestimento devido às reações de condensação das moléculas de silano hidrolisadas que ocorrem dentro da solução. Assim, para a viabilização de uma

aplicação industrial, é fundamental compreender o desempenho desta solução em função do seu tempo de estocagem. O objetivo da segunda etapa deste trabalho é verificar as propriedades dos filmes obtidos a partir de diferentes tempos de estocagem da solução precursora. Outra questão importante em relação aos revestimentos a base de silanos é compreender como se dá o envelhecimento do filme com o tempo de estocagem das peças revestidas. A formação do filme a base de silano é bastante dependente de reações com a água, e por isso, o seu desempenho ao longo do tempo pode ser fortemente influenciado pela umidade. Em muitos casos, para proteção contra corrosão, aplica-se apenas uma camada de revestimento ao metal, sem utilização de pós-tratamentos de pintura. Logo, para este tipo de aplicação é necessário compreender o desempenho isolado da camada de silano com o tempo. Outro objetivo da segunda etapa deste trabalho é verificar as propriedades dos filmes a base de silano após diferentes tempos de estocagem das peças revestidas e comparar esses resultados com revestimentos de conversão a base de Cr(VI) e Cr(III).

2. Objetivos

O objetivo geral do trabalho é estudar o envelhecimento da solução precursora para deposição do revestimento a base de silano BTSE com adição de inibidor nitrato de cério e estudar o envelhecimento deste revestimento aplicado sobre o aço galvanizado.

Os objetivos específicos do trabalho são:

- Avaliar a influência do pH da solução precursora nas propriedades do filme a base de silano BTSE com adição de inibidor nitrato de cério;
- Avaliar a influência do tempo de estocagem da solução precursora nas propriedades do filme a base de silano BTSE com adição de inibidor nitrato de cério;
- Avaliar o efeito do tempo de estocagem em dessecador da peça revestida com silano BTSE com adição de inibidor nitrato de cério;
- Avaliar o efeito do tempo de estocagem em dessecador da peça revestida com revestimentos de conversão a base de Cr(VI) e a base de Cr(III);
- Comparar o desempenho do revestimento a base de silano BTSE com adição de nitrato de cério com os revestimentos de conversão a base de Cr(VI) e a base de Cr(III).

3. Revisão bibliográfica

3.1 Revestimentos a base de silício obtidos por Sol-Gel

O processo sol-gel vem sendo estudado há muito tempo para a produção de vidros e materiais cerâmicos densos. Segundo Brinker e Scherer (4), o processo sol-gel pode ser definido como a preparação de um material cerâmico através da utilização de precursores para obtenção de um sol, seguido de gelificação deste sol e remoção do solvente. O Sol é uma solução coloidal de partículas solidas muito pequenas dispersas em um líquido. A Figura 1 apresenta um desenho esquemático do processo sol-gel (5). Hoje, através do processo sol-gel é possível se obter materiais densos, aerogéis, filmes, membranas, fibras e pós (4) (5) (6).

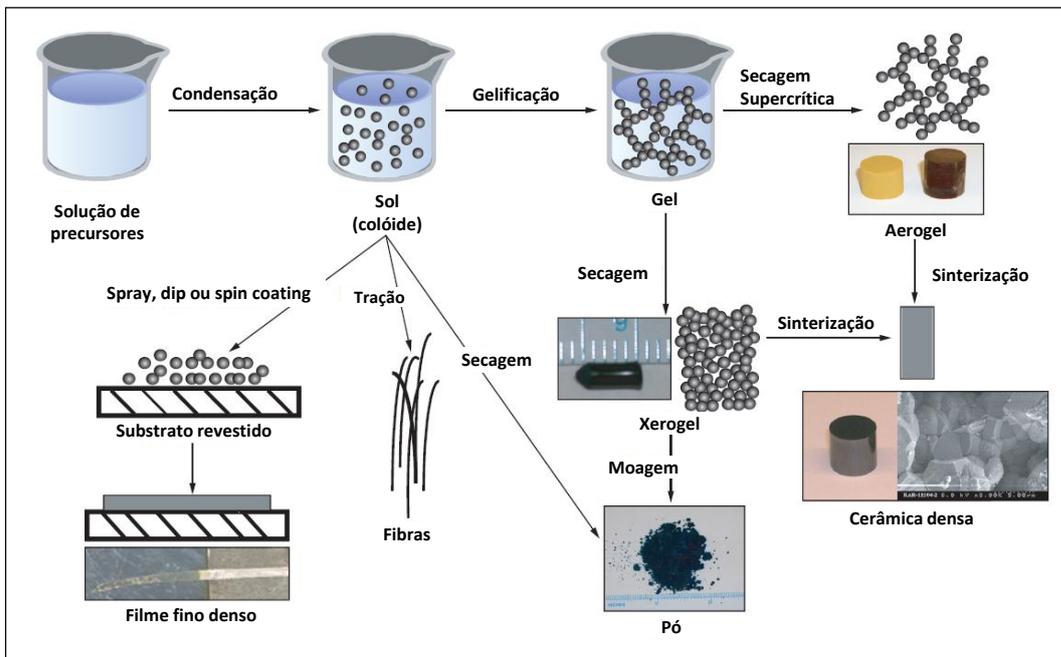


Figura 1 - Desenho esquemático do processo sol-gel e produtos obtidos. Fonte: Adaptado de (5).

Os precursores para o processo sol-gel podem ser compostos puramente inorgânicos ou com ligantes orgânicos, como por exemplo, nitratos metálicos ou alcóxidos, respectivamente (4). Os alcóxidos são os precursores mais utilizados no processo sol-gel (7) (4). Embora os precursores inorgânicos também sejam bastante estudados, nessa seção serão abordados apenas os precursores alcóxidos que são de interesse para este trabalho. Grupos alcoxi são ligantes como, por exemplo, o metóxi (-OCH₃) ou o etóxi (-OC₂H₅) que podem ser hidrolisados em soluções contendo água e álcool. O alcóxido mais estudado para obtenção de sílica por sol-gel é o tetraetoxisilano ou tetraetil

ortosilicato (TEOS) que é um composto formado por um silício ligado a quatro grupamentos orgânicos (4). A Figura 2 mostra a estrutura química do TEOS. Alcóxidos metálicos não são classificados como compostos organometálicos porque não possuem a ligação metal-carbono direta, e sim possuem ligações metal-oxigênio-carbono (4).

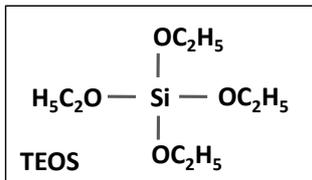
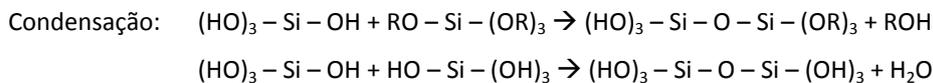
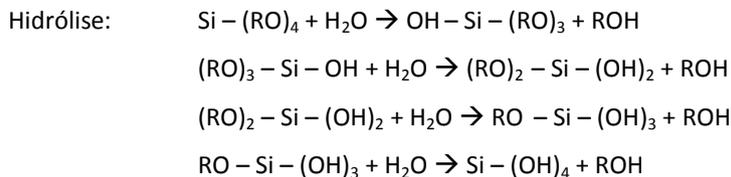


Figura 2 - Estrutura química do tetraetoxisilano (TEOS).

O mecanismo do processo sol-gel obtido a partir de alcóxidos metálicos ocorre em quatro etapas (7): Hidrólise do precursor em soluções contendo solvente orgânico, condensação e polimerização dos monômeros formando cadeias e partículas, crescimento das partículas e aglomeração das estruturas poliméricas formando redes dentro do líquido (gel). Abaixo são mostradas as reações de hidrólise e condensação para um alcóxido de silício.



Atualmente o processo sol-gel está sendo bastante estudado para a produção de revestimentos híbridos orgânico-inorgânicos (8) (9) (6) (7) (10). A grande vantagem desses materiais híbridos, principalmente para a obtenção de filmes, é o efeito sinérgico da união das propriedades de materiais inorgânicos e orgânicos. A porção inorgânica confere melhores propriedades mecânicas e boa compatibilidade com superfícies metálicas, já a porção orgânica confere maior flexibilidade ao filme reduzindo a formação de trincas durante a remoção do solvente ou por ação mecânica (8) (9) (10) e também confere compatibilidade com revestimentos orgânicos de pós-tratamentos

3.2 Revestimentos a base de organosilanos

Como comentado na seção anterior, os organosilanos são moléculas híbridas orgânico-inorgânicas e devido a essa dupla reatividade, podem servir como uma ponte entre compostos metálicos e inorgânicos (como fibras e cargas) e matrizes poliméricas (como borrachas, termoplásticos e termofixos) aumentando a adesão entre eles (12). Por este motivo, organosilanos já são amplamente empregados como agente de acoplamento em materiais compósitos como, por exemplo, entre fibras de vidro e resinas.

Os organosilanos utilizados para obtenção de revestimentos híbridos são divididos em duas categorias conforme o número de átomos de silício e o número de grupamentos alcoxi: mono-silanos apresentam um silício e três grupos alcoxi hidrolisáveis e bis-silanos apresentam dois silícios e seis grupos alcoxi hidrolisáveis, Figura 4 [a] e [b]. Ainda, os organosilanos utilizados em revestimentos podem ser divididos em funcionais e não funcionais conforme a presença, ou não, de um grupamento organofuncional reativo (13) (12), Figura 4 [b] e [c]. Este grupamento organofuncional pode reagir quimicamente com um revestimento orgânico de um pós-tratamento e pode ser, por exemplo, um grupo amino primário ou secundário, um grupo epóxi, um grupo metacrilato, um grupo vinil, um grupo mercapto ou um enxofre. Os organosilanos não funcionais apresentam grupos orgânicos sem reatividade como, por exemplo, metil ou etil.

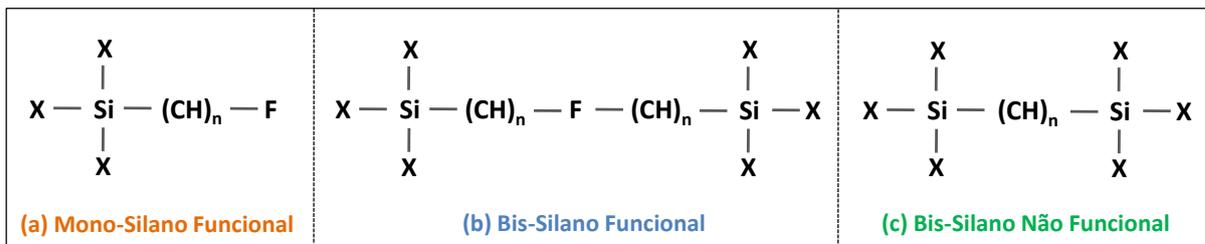


Figura 4 - Estrutura química do: (a) mono-silano funcional, (b) bis-silano funcional e (c) bis-silano não funcional.

Os mono-silanos funcionais são compostos do tipo $\text{X}_3\text{Si}(\text{CH}_2)_n\text{F}$, onde F representa o grupo organofuncional e X representa os grupos alcoxi hidrolisáveis da molécula (13). Os bis-silanos são do tipo $\text{X}_3\text{Si}(\text{CH}_2)_n\text{F}(\text{CH}_2)_n\text{SiX}_3$ com descrição similar aos mono-silanos, mas apresentando dois átomos de silício e dois conjuntos trialcoxi hidrolisáveis. Alguns exemplos de mono-silanos e bis-silanos funcionais e não funcionais estudados atualmente são apresentados na Tabela 1.

Tabela 1 - Exemplos de organoalcoxisilanos utilizados para obtenção de revestimentos híbridos.

Organoalcoxisilano	Fórmula
Mono-silanos não funcionais	
Metiltrimetoxisilano	$\text{CH}_3\text{—Si}(\text{OCH}_3)_3$
Metiltriethoxisilano	$\text{CH}_3\text{—Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_3$
Mono-silanos funcionais	
Viniltriacetoxisilano	$\text{CH}_2=\text{CH—Si}(\text{OCOCH}_3)_3$
Viniltriethoxisilano	$\text{CH}_2=\text{CH—Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_3$
Viniltrimetoxisilano	$\text{CH}_2=\text{CH—Si}(\text{OCH}_3)_3$
γ -Aminopropiltriethoxisilano	$\text{NH}_2\text{—CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{—Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_3$
γ -Mercaptopropiltrimetoxisilano	$\text{SH—}(\text{CH}_2)_3\text{—Si}(\text{OCH}_3)_3$
3-Glicidoxipropiltrimetoxisilano	$\text{CH}_2\text{OCHCH}_2\text{O}(\text{CH}_2)_3\text{—Si}(\text{OCH}_3)_3$
3-Metacriloxipropiltrimetoxisilano	$\text{CH}_3\text{CCH}_2\text{COO}(\text{CH}_2)_3\text{—Si}(\text{OCH}_3)_3$
Bis-silanos não funcionais	
Bis-1,2-(triethoxisililetano) (BTSE)	$(\text{C}_2\text{H}_5\text{O})_3\text{Si—CH}_2\text{CH}_2\text{—Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_3$
Bis-silanos funcionais	
Bis-(trimetoxisililpropilamino) (Bis-amino)	$(\text{CH}_3\text{O})_3\text{Si—}(\text{CH}_2)_3\text{—NH—}(\text{CH}_2)_3\text{—Si}(\text{OCH}_3)_3$
Bis-(triethoxisililpropiltetrasulfide) (Bis-sulfur ou BTESPT)	$(\text{C}_2\text{H}_5\text{O})_3\text{Si—}(\text{CH}_2)_3\text{—S}_4\text{—}(\text{CH}_2)_3\text{—Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_3$

3.3 Mecanismo de formação do revestimento

Os organosilanos formam um filme pelo processo sol-gel. O processo de formação do revestimento ocorre em três etapas: hidrólise das moléculas do organoalcoxisilano, deposição das moléculas hidrolisadas sobre o substrato metálico através de adsorção por pontes de hidrogênio e condensação dessas moléculas depositadas sobre o substrato. A hidrólise é uma etapa de preparação da solução de silano anterior à aplicação do revestimento ao metal. A hidrólise do silano, realizada em misturas de água/álcool, resulta na formação de grupos silanol (Si—OH) a partir dos grupos alcoxi da molécula de silano, conforme pode ser visto na Figura 5. Esta etapa deve gerar quantidade suficiente de grupos silanóis na solução para a formação de um revestimento com boa qualidade (13).

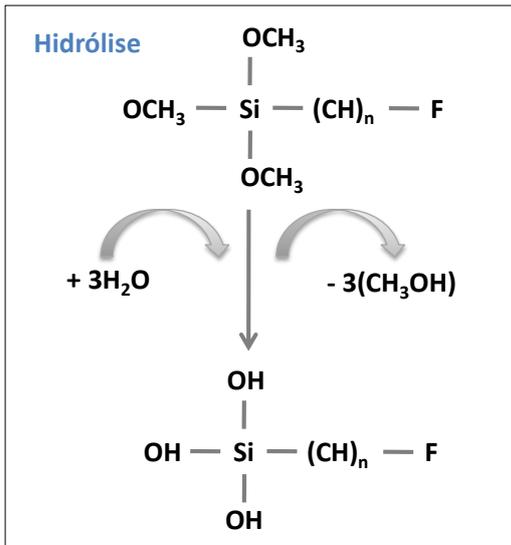


Figura 5 - Representação esquemática da hidrólise de um organoalcoxissilano.

Após a etapa anterior, o filme é depositado sobre a superfície metálica a partir da solução silano/água/álcool obtida. Nesta etapa, alguns grupos silanóis (Si–OH) da molécula de silano hidrolisada estabelecem pontes de hidrogênio com os hidróxidos da camada superficial do metal (Me–OH) adsorvendo na superfície (13) e alguns grupos silanóis (Si–OH) estabelecem pontes de hidrogênio entre si, Figura 6. A deposição do filme pode ser realizada por spray, dip-coating ou spin-coating a partir da solução hidrolisada. O dip-coating é o método mais utilizado devido à facilidade de aplicação e aos bons resultados obtidos por este método.

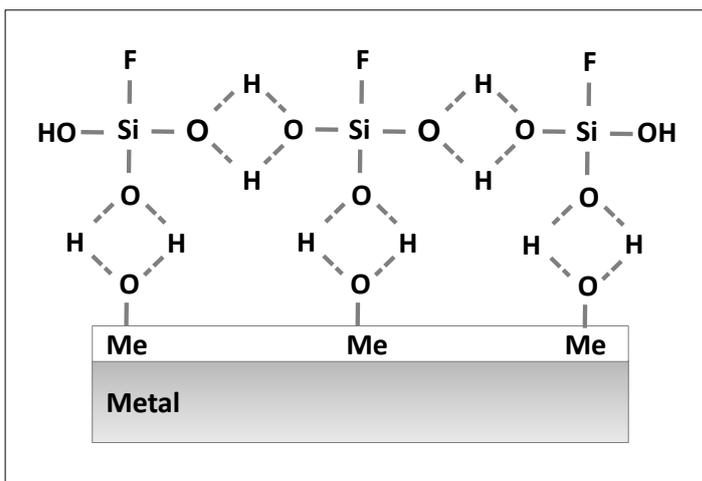


Figura 6 - Representação esquemática da deposição do silano hidrolisado.

Durante a secagem (em temperatura ambiente ou com aplicação de temperatura), ocorrem reações de condensação onde as pontes de hidrogênio são transformadas em ligações metalosiloxano (Me–O–Si) e siloxano (Si–O–Si) (13) (12) com liberação de moléculas de água ou álcool, conforme esquema da Figura 7. Os revestimentos obtidos com precursores silanos formam uma rede siloxano (Si-O-Si) sobre o metal, no entanto são comumente chamados apenas de revestimentos silanos.

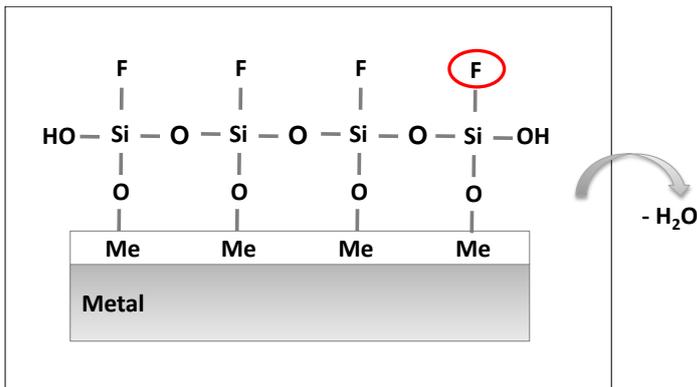


Figura 7 - Representação esquemática da condensação do silano sobre o substrato.

Os silanos que possuem o grupo organofuncional F podem reagir com o revestimento orgânico do pós-tratamento de pintura, formando ligações silano/resina. A Figura 8 apresenta um desenho esquemático da compatibilidade química obtida entre um sistema de pintura contendo grupos amino (esquerda) e grupos epóxi (direita) com um filme híbrido obtido a partir de um organosilano contendo um grupo organofuncional epóxi (10).

Segundo estudos de Materne, Buyl, e Witucki (12), para que ocorra uma adesão química entre o silano e a resina, o grupo reativo do silano deve combinar com o grupo reativo da resina polimérica, por exemplo, um epóxi silano ou um amino silano pode ligar-se a uma resina epóxi, um amino silano pode ligar-se também a uma resina fenólica e um metacrilato silano pode ligar-se a uma resina poliéster insaturada (12).

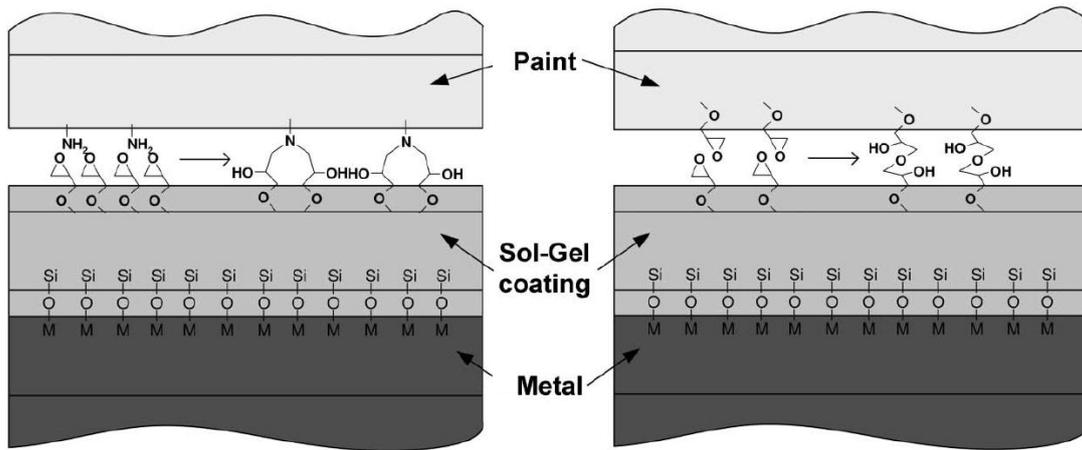


Figura 8 - Representação esquemática da ligação entre uma resina amínica e uma resina epóxi com um revestimento sol-gel obtido a partir de um organoalcoxisilano funcionalizado com um grupamento epóxi. Fonte (10).

Uma desvantagem do filme silano obtido por sol-gel é a instabilidade da solução. Após a hidrólise, e mesmo antes da aplicação do revestimento na superfície metálica, a molécula de silano hidrolisada pode sofrer reações de condensação na própria solução, ligando-se a outras moléculas de silano, resultando em reticulação (formação de ligações siloxano) em solução (13) (10). A Figura 9 mostra uma representação da condensação do silano hidrolisado em solução. Vários parâmetros têm influencia na estabilidade da solução de silano e serão discutidos na seção 3.5, sendo o pH o principal parâmetro.

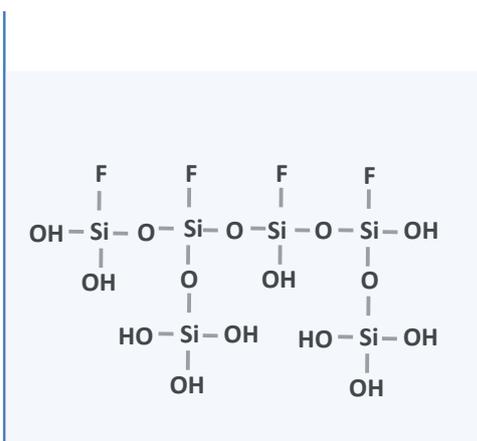


Figura 9 - Representação esquemática da gelificação de uma solução de silano.

O número total de grupos hidroxila na solução de silano altera-se com o tempo de preparação da solução. Durante a hidrólise, o número de grupos hidroxila atinge um máximo em determinado intervalo de tempo, mas devido à condensação, a quantidade de grupos hidroxila diminui após este tempo (13). Segundo estudos de van Ooij e colaboradores (13), um filme bem estruturado é obtido a partir de uma solução com o máximo de grupos hidroxila, no entanto, com o envelhecimento dessa solução, o filme formado perde propriedades devido ao número insuficiente de grupos Si-OH disponíveis na solução. Ainda segundo os mesmos autores, a interação silano/metal é reduzida devido ao menor número de grupos Si-OH disponíveis, resultando em uma menor adesão silano/metal (Me-O-Si).

Pesquisadores avaliaram o efeito do envelhecimento da solução nas propriedades do revestimento obtido através de curvas de polarização (9). A Figura 10 mostra as curvas de polarização para o revestimento híbrido TEOS-10%MPS obtido sobre aço inoxidável a partir de uma solução fresca e a partir de uma solução envelhecida por 15 dias à temperatura ambiente (9). A amostra revestida a partir de solução fresca apresenta um comportamento passivante muito melhor do que a amostra revestida a partir da solução envelhecida (9). Segundo os autores, o envelhecimento da solução resulta em aumento das reações de condensação o que leva ao crescimento das cadeias poliméricas de sílica e a formação de uma rede (gel) mais rígida. Durante a secagem, esta rede rígida resiste à remoção do solvente formando uma estrutura mais porosa.

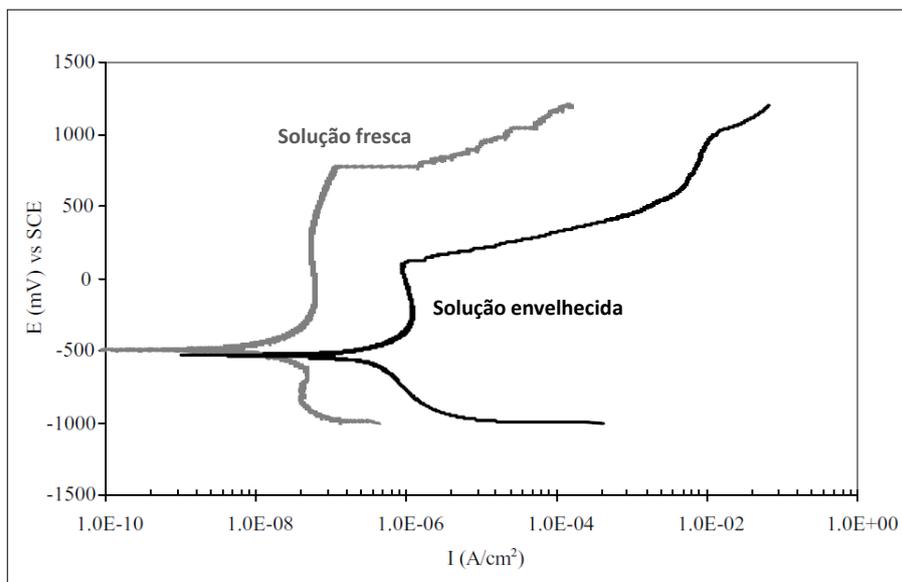


Figura 10 - Curvas de polarização para o revestimento híbrido TEOS-10%MPS obtido sobre aço inoxidável a partir de uma solução fresca e a partir de uma solução envelhecida por 15 dias. Fonte (9).

No estudo de Zhu e van Ooij (14), os autores utilizaram como critério para avaliar a estabilidade da solução da mistura de bis-amino/VTAS a observação da transparência da solução. Uma solução transparente é considerada estável. Quando a solução perdeu sua estabilidade, tornou-se turva devido à condensação dos grupos silanóis (14).

No estudo de Graeve e colaboradores (15), os autores analisaram que a solução comercial de BTSE a base água é uma mistura de espécies de vários tamanhos começando com 3 unidades de monômeros até mais de 20 unidades. Ainda, os autores verificaram por espectroscopia de ^{29}Si NMR que em uma solução recém-preparada, existe uma proporção de 40% oligômeros e 60% de espécies maiores. Devido à condensação das moléculas, esta proporção diminui nos primeiros 2,5 meses de estocagem e torna-se estável na proporção 25% oligômeros e 75% espécies condensadas durante os 4 meses seguintes. Outros autores (16) também estudaram a estabilidade da solução de BTSE base água e obtiveram resultados semelhantes, tanto para a solução apenas de silano como para a solução de silano com adição de nanopartículas de CeO_2 . Ambas as soluções recém-preparadas tem uma proporção de aproximadamente 30% oligômeros e 70% de espécies condensadas maiores. A quantidade de espécies condensadas aumenta até 2,5 meses, onde torna-se estável na proporção aproximada de 20% oligômeros e 80% espécies condensadas maiores (16). Neste estudo os autores também constataram que na solução com adição das nanopartículas provavelmente forma-se uma ligação entre o Silício e o Cério do tipo Si–O–Ce.

3.4 Aplicações

Mono-silanos funcionais são utilizados como revestimentos quando um pós-tratamento com revestimento orgânico é aplicado. A combinação de mono-silano/revestimento orgânico, em muitos casos, apresenta resultados comparáveis com o sistema cromatizado/revestimento orgânico (11). No entanto, em aplicações como revestimento único para proteção contra corrosão, apenas alguns bis-silanos atingem uma eficiência razoável quando comparados ao revestimento cromatizado, como por exemplo, o bis-sulfur e o BTSE (17).

O motivo pelo qual bis-silanos apresentam melhores desempenhos que mono-silanos está ligado à reticulação do filme formado. Segundos estudos de Zhu e van Ooij (17), após a hidrólise, os bis-silanos apresentam o dobro da quantidade de grupos Si–OH na molécula que os mono-silanos, logo os bis-silanos formam uma alta densidade de ligações Si–O–Me e, simultaneamente, formam um filme altamente reticulado (Si–O–Si). Os mono-silanos apresentam menor densidade de ligações siloxano e metalosiloxano que os bis-silanos (17), como mostrado esquematicamente na

Figura 11. Como esses dois tipos de ligação contribuem para a adesão do silano ao substrato metálico, os bis-silanos apresentam uma melhor adesão que os mono-silanos (17). Os bis-silanos formam um filme mais homogêneo e tridimensionalmente reticulado enquanto os mono-silanos formam um filme mais heterogêneo e com maior permeabilidade (13) (18).

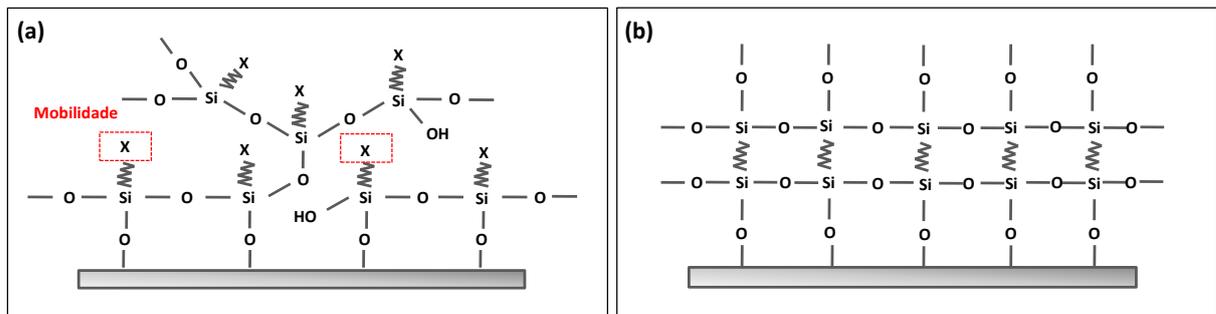


Figura 11 - Mecanismo de ligação: (a) Mono-silano, (b) Bis-silano. Fonte: adaptado de (17).

Uma forma de melhorar ainda mais a resistência dos filmes silanos com aplicação de um pós-tratamento com revestimento orgânico é a utilização de duas camadas de silanos (19). Na primeira camada utiliza-se um bis-silano que garante uma boa proteção contra corrosão e na segunda camada aplica-se um mono-silano funcional que garante a adesão ao revestimento orgânico (18), como mostrado na Figura 12.

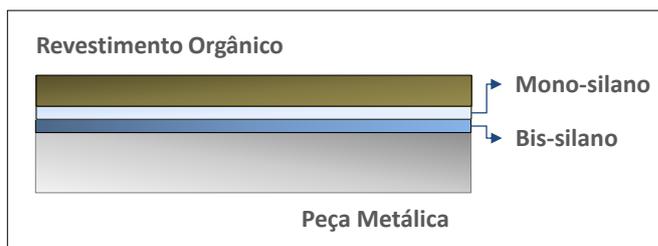


Figura 12 - Revestimento silano duas imersões: 1ª imersão em um bis-silano e 2ª imersão em um mono-silano.

Outra vantagem de utilizar o revestimento com duas imersões é garantir uma orientação adequada do grupo organofuncional do mono-silano. Segundo Franquet e colaboradores (20), em alguns casos, os mono-silanos podem adsorver na superfície metálica com orientação invertida, conforme pode ser visto na Figura 13. Apenas a orientação (c) é adequada.

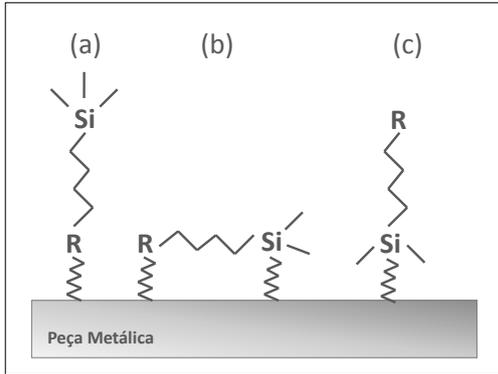


Figura 13 - Modelo dos tipos de absorção de mono-silanos na superfície metálica. Fonte: Adaptado de (20).

Naderi Zand e Mahdavian em seu estudo (11) avaliaram a eficiência de um sistema de pintura composto por um pré-tratamento com o silano viniltrimetoxisilano (VTMS) aplicado a partir de soluções com dois pHs diferentes (5 e 9) e um pós-tratamento com um revestimento orgânico poliuretano (PU) sobre alumínio. O desempenho do sistema de pintura com pré-tratamento com VTMS em pH 5 é bastante superior ao sistema de pintura onde a peça não recebeu nenhum pré-tratamento (apenas desengraxe e decapagem) e é comparável ao desempenho da peça com pré-tratamento cromatizado (11). No entanto, o desempenho da peça com pré-tratamento com VTMS em pH 9 é inferior à peça sem pré-tratamento (11). A Figura 14 mostra as peças com os sistemas de pintura após 500h em câmara de névoa salina. O desempenho da peça com pré-tratamento cromatizado (a) é superior, no entanto, o desempenho da peça com pré-tratamento VTMS pH 5 (b) é bastante superior à peça sem pré-tratamento (c). Segundo os autores, o pior desempenho para o pH 9 deve-se à orientação inadequada dos grupos vinil neste pH impedindo a reação desses grupamentos com o revestimento orgânico.

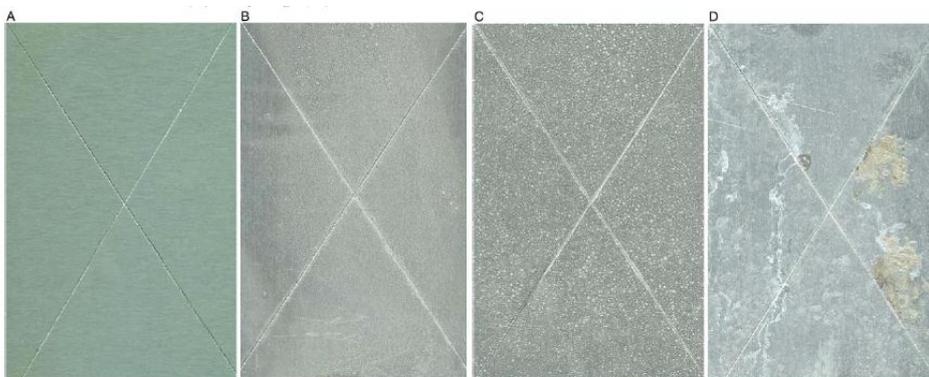


Figura 14 - Alumínio com sistema de pintura composto por PU e um pré-tratamento: (a) cromatizado, (b) VTMS pH 5, (c) sem pré-tratamento e (d) VTMS pH 9. Fonte: (11).

3.5 Influência dos parâmetros da solução precursora

O pH da solução precursora é um parâmetro que influencia a hidrólise e a condensação da solução e, por isso, este parâmetro é bastante importante para a deposição do revestimento. Segundos van Ooij e colaboradores (13), em condições ácidas ou básicas, as taxas das reações de hidrólise e condensação são altas, enquanto que perto do pH neutro, as reações são lentas. Ou seja, as duas reações apresentam uma curva em U com mínimos próximos ao pH neutro. No entanto, embora as duas reações sejam catalisadas em meios ácidos e básicos, os dois processos tem diferentes dependências com o pH (13). Logo, o pH ótimo da solução pode ser escolhido para se obter uma maior taxa de hidrólise e uma menor taxa condensação (12), como mostrado na Figura 15.

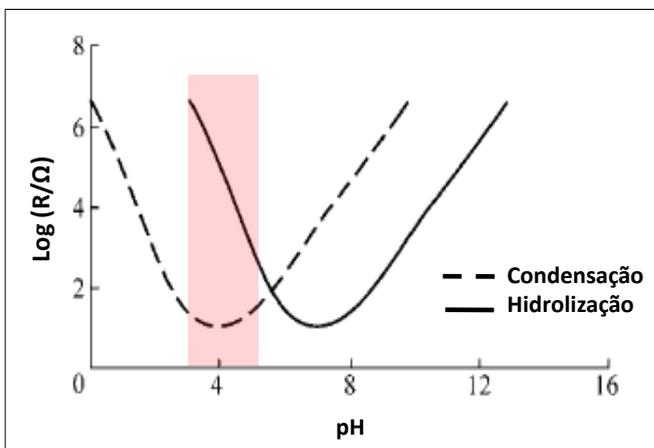


Figura 15 - Variação da taxa de hidrólise e condensação com o pH de um silano. Fonte: Adaptado de Plueddemann (1991) APUD (13).

Outro fator que tem influência na estabilidade da solução precursora é a concentração de silano na solução. Baixas concentrações, menores que 5% em volume, normalmente são utilizadas. No entanto, a concentração de silano na solução tem influência direta na espessura do filme formando sobre o metal. Pesquisadores avaliaram a espessura do filme de silano BTSE obtido sobre alumínio a partir de soluções precursoras com diferentes concentrações do silano por três técnicas, elipsometria espectroscópica, espectroscopia de elétrons Auger e microscopia eletrônica de transmissão (20). Os autores verificaram que quanto maior a concentração de silano na solução, maior a espessura do filme formando, conforme pode ser visto na Figura 16.

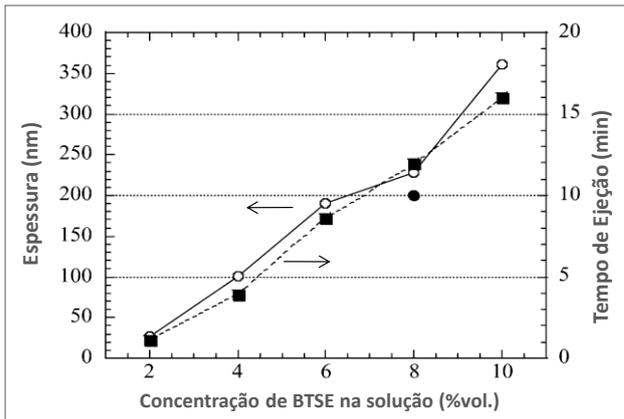


Figura 16 - Efeito da concentração de silano sobre a espessura do filme formado sobre alumínio. Fonte: (20).

A utilização de solvente também tem influência na hidrólise e condensação da solução. Muitos bis-silanos tem baixa estabilidade em água devido a sua hidrofobicidade e precisam de adição de solventes para que ocorra a hidrólise das moléculas (13). Além disso, o tempo de hidrólise também é importante. Por exemplo, o silano UPS (solução precursora a base de água) hidrolisa rapidamente, entre 15min e 1h, já o silano bis-sulfur (solução precursora a base de solvente), leva de 18h a 48h para hidrolisar (13). A escolha dos parâmetros da solução irá depender do silano utilizado e de suas propriedades intrínsecas.

Segundo estudos de Pu et al. (1997) APUD (13), a solução a base de água e etanol do bis-silano BTSE apresenta maior taxa de hidrólise e menor taxa de condensação em pH 4,5 aproximadamente. Ainda segundo Pu et al. (1997) APUD (21), um tempo de hidrólise de 24h da solução precursora é a condição que oferece a melhor estabilidade para a solução de silano.

Como comentado, alguns bis-silanos necessitam de altas concentrações de álcool na solução de hidrólise (maiores que 80%), no entanto, o uso de altas concentrações de solventes alcóolicos é um fator limitante para uma aplicação industrial devido à emissão de produtos orgânicos voláteis (VOC's) (13) (22). No estudo de Capiotto (22), o autor avaliou a hidrólise e condensação do silano BTSE em solução de água/álcool etílico (50%/50% em massa) através da técnica de espectroscopia de absorção no infravermelho com o objetivo de diminuir a quantidade de álcool no meio reacional. O autor verificou que a hidrólise do BTSE nessa solução ocorre de forma ideal em pH 4 enquanto que em pH 6 a velocidade de hidrólise é baixa e em pH 3 a reação de hidrólise não ocorre de maneira satisfatória. Ainda, os autores verificaram que em pH 4 a hidrólise ocorre em 90 minutos, no entanto, em 40 minutos já iniciam-se as reações de condensação.

3.6 Influência dos parâmetros de deposição do filme

Como na deposição de qualquer tipo de revestimento, para a deposição do silano, também é fundamental uma boa preparação da superfície metálica antes da imersão da peça na solução de silano. A superfície da peça metálica deve estar limpa, sem a presença de gordura e partículas, para garantir a melhor adesão do filme. Ainda, segundo estudos Plueddemann (1991) APUD (13), outro fator importante para garantir a adesão no caso de um filme silano é a presença de grupos hidroxilas na superfície do metal. Por este motivo, tratamentos alcalinos para a preparação da superfície são melhores no caso de filmes silanos.

Após a aplicação do filme silano sobre o metal, como comentado anteriormente, este revestimento deve passar por um processo de secagem ou de cura. Um bom ajuste dos parâmetros dessa etapa, como tempo e temperatura de cura, é fundamental para a formação de um filme com boas propriedades de resistência a corrosão. Segundo alguns estudos (21), a etapa de cura com temperatura modifica a estrutura do filme formando devido à condensação dos grupos hidroxilas e a formação de um filme menos poroso. Esta etapa melhora as propriedades de barreira do filme acarretando em maior resistência a corrosão (21).

Graeve e colaboradores (23) verificaram, pela técnica de elipsometria espectroscópica, a redução da espessura do filme BTSE com o aumento da temperatura de cura para temperaturas maiores que 100°C, como pode ser visto na Figura 17. A redução da espessura ocorre devido à densificação do filme silano e por isso, melhores propriedades de barreira são obtidas (23). Ainda segundo os autores, em temperaturas menores que 100°C não ocorre densificação porque abaixo desta temperatura apenas a água fisicamente adsorvida no filme é liberada.

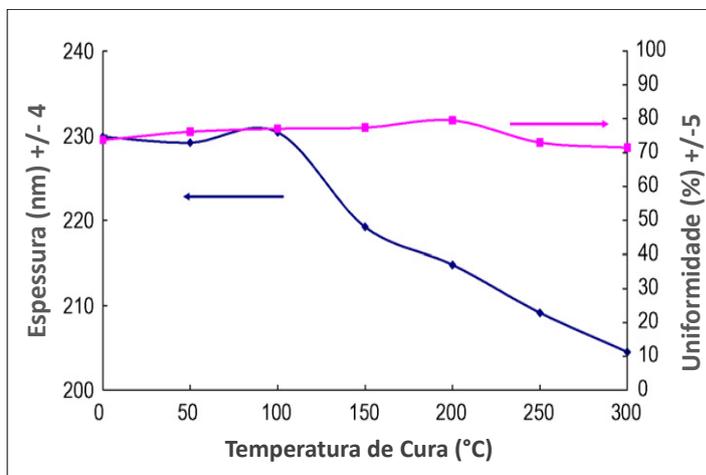


Figura 17 - Espessura do filme de BTSE 5% depositado em alumínio em função da temperatura de cura. Fonte: (23)

Outro parâmetro que tem importante influência na deposição do filme silano é o tipo de substrato metálico. Cada tipo de substrato metálico como, por exemplo, aço, aço galvanizado, alumínio, cobre, magnésio ou ligas metálicas tem propriedades superficiais diferentes e por isso, a deposição do silano depende também deste parâmetro.

Zhu e van Ooij (24) investigaram o desempenho da mistura dos silanos bis-amino e bis-sulfur sobre alumínio e aço galvanizado e também o desempenho dos dois silanos separadamente. Os autores constataram que o filme formado apenas com bis-amino é hidrofílico e apresenta uma baixa proteção contra corrosão. Isto ocorre porque o filme bis-amino apresenta carga positiva, devido aos grupos amino secundários, que atrai íons de Cl^- e água levando a destruição das ligações Me-O-Si e corrosão do substrato (24), como mostrado na Figura 18 (a). O filme formado apenas com bis-sulfur é hidrofóbico e tem um bom desempenho sobre o alumínio, mas um baixo desempenho sobre o aço galvanizado. Isto acontece porque o alumínio tem uma energia de superfície maior que o aço galvanizado (Tabela 2), e por isso, o bis-sulfur consegue molhar o alumínio e não consegue molhar o aço galvanizado (24). Como resultado, o filme silano depositado sobre o aço galvanizado não é homogêneo, como mostrado na Figura 18 (b). Já a mistura bis-sulfur/bis-amino na proporção 3/1 melhora a resistência à corrosão do aço galvanizado e do alumínio (24). Isto ocorre porque a adição de pequenas quantidades do bis-amino torna a solução de silanos suficientemente hidrofílica para molhar o óxido de zinco e o bis-sulfur presente na solução garante a formação de um filme suficientemente hidrofóbico para oferecer a proteção à corrosão, como mostrado na Figura 18 (c).

Tabela 2- Energia de superfície dos óxidos no Alumínio e no Aço Galvanizado. Fonte: (24).

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

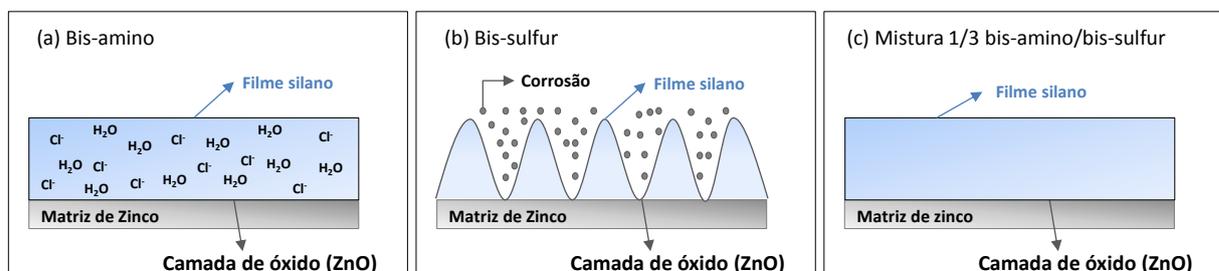


Figura 18 - Figura esquemática do revestimento com (a) Bis-amino, (b) Bis-sulfur e (c) Mistura sobre zinco. Fonte: Adaptado de (13) e (24).

3.7 Resistência à corrosão dos filmes silanos

O mecanismo de proteção contra corrosão do revestimento silano é por barreira. O mecanismo por barreira funciona pelo bloqueio do acesso do eletrólito a peça metálica evitando assim que a corrosão aconteça na superfície do metal, como mostrado na Figura 19.

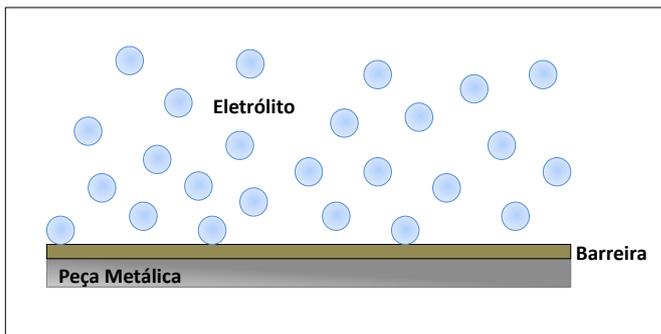


Figura 19 - Representação do mecanismo de proteção por barreira.

O ângulo de contato da água com um filme bis-silano suficientemente reticulado pode chegar à ordem de 90° , indicando que a água inicialmente é afastada da superfície e não molha o revestimento (13). Essa baixa molhabilidade do filme resiste à imersão em água ou solução salina por algum tempo, no entanto, a molhabilidade aumenta com o tempo de imersão (13). Isto significa que as ligações siloxano (Si-O-Si) podem proteger o metal imerso do contato com o eletrólito por um tempo limitado, pois são reversíveis e lentamente hidrolisam formando novamente os grupos silanol (Si-OH) hidrofílicos. No entanto, como a reação é reversível, as ligações siloxano podem ser refeitas se ocorrer um processo de secagem (13).

Além disso, a ligação metalosiloxano também é reversível. Segundo van Ooij e colaboradores (13), a quebra da ligação metalosiloxano por ataque de moléculas de água é ainda mais rápida que a reversão da ligação siloxano. Por estes motivos, a propriedade mais importante de um filme silano é sua hidrofobicidade, pois assim, conseguem evitar o alcance da água (eletrólito) à interface silano/metal por mais tempo. Assim, o desempenho do revestimento silano depende da hidrofobicidade do filme e também da densidade de reticulação do filme, da molhabilidade do metal pela solução de silano e da espessura do revestimento (13). Quanto maior a hidrofobicidade, a reticulação da rede siloxano, o número de ligações metalosiloxano e a espessura do filme, maior a resistência do revestimento silano devido ao melhor bloqueio do eletrólito.

Como comentado, o silano forma uma barreira sobre o substrato metálico que impede a penetração do eletrólito. No entanto, devido aos motivos citados anteriormente e também devido à presença de defeitos no revestimento silano, algumas alternativas podem ser adotadas para melhorar o desempenho do filme. Os defeitos nos filmes silano obtidos por sol-gel podem ser poros devido à irregularidade da superfície do substrato (25) ou devido à baixa molhabilidade do substrato pela solução (24) ou podem ser trincas formadas devido à contração de volume durante a evaporação do solvente na etapa de cura (7). Entre as alternativas para melhorar o desempenho dos filmes silanos, muitos autores estudam a utilização de bi-camadas de silano e/ou bi-camadas revestimento de conversão/silano (26) (27) e a incorporação de óxidos ou argilas no filme (28) (29) (30). Outra alternativa é a incorporação de inibidores de corrosão ao filme, como cério, lantânio, molibdatos e outros inibidores orgânicos (31) (32) (33) (34) (35) (26) (36). A vantagem da utilização de inibidores é que estes compostos podem, em alguns casos, inibir o início da corrosão em defeitos do filme silano onde há penetração do eletrólito, ou seja, podem possuir o efeito *self-healing* como o efeito apresentado pelos cromatos. Na seção 3.8 será abordada a adição de inibidores a base de cério no filme silano que é de interesse para este trabalho.

3.8 Adição de inibidores a base de cério ao filme silano

O cério é um metal de terra rara que apresenta dois estados de valência, trivalente (Ce^{+3}) ou tetravalente (Ce^{+4}). A adição de cério ao filme silano é bastante estudada e esses revestimentos dopados tem apresentado boas propriedades de resistência à corrosão.

De forma geral, os íons de Ce(III) reagem com as hidroxilas geradas na reação catódica de corrosão do substrato e formam um filme de óxido que bloqueia o avanço da corrosão, conforme as reações apresentadas abaixo.

Reação anódica da corrosão do zinco: $\text{Zn} \rightarrow \text{Zn}^{2+} + 2\text{e}^-$

Reação catódica da corrosão do zinco: $2\text{H}_2\text{O} + \text{O}_2 + 4\text{e}^- \rightarrow 4\text{OH}^-$

Precipitação da camada de cério: $\text{Ce}^{3+} + 3\text{OH}^- \rightarrow \text{Ce(OH)}_3 \rightarrow \text{CeO}_2$

No estudo de Montemor e colaboradores (37), os autores verificaram que a adição do inibidor nitrato de cério (III) ao filme silano de bis-sulfur reduz a taxa de corrosão do substrato em relação ao filme não dopado e que existe uma concentração ótima de inibidor. Altas concentrações de inibidor têm efeitos negativos nas propriedades do filme. Ainda neste estudo (37), após avaliação pela técnica de Varredura por Eletrodo Vibracional (SVET) de um defeito criado no filme, os autores

verificaram que o mecanismo envolvido no processo de inibição de corrosão pelo cério está relacionado com a precipitação de óxidos e hidróxidos de cério em regiões catódicas formadas na vizinhança das áreas anódicas. Essa precipitação reduz a atividade catódica e impede a transferência de elétrons das áreas anódicas para as catódicas bloqueando o processo de corrosão.

Em outro estudo de van Ooij e colaboradores (33), os autores avaliaram o efeito *self-healing* da adição do inibidor nitrato de cério (III) ao filme obtido a partir da mistura dos silanos bis-amino/VTAS aplicado sobre amostras de alumínio (AA2024-T3). Para avaliar o possível efeito *self-healing* do inibidor, os autores propuseram um experimento onde um arranhão de aproximadamente 100-120 μm foi feito em uma amostra revestida apenas com os silanos e em uma amostra revestida com os silanos dopados com nitrato de cério. Estas amostras foram imersas em solução de 0,5M NaCl por 7 dias e avaliadas por MEV/EDS. A Figura 20 mostra as micrografias dessas amostras arranhadas. Pode-se perceber que a amostra sem inibidor apresenta produtos de corrosão sobre toda a área do arranhão, já a amostra com nitrato de cério apresenta pouco ou nenhum produto de corrosão na área do corte, indicando que o inibidor confere propriedades de *self-healing* (33). O espectro de EDS para a amostra com inibidor, Figura 21, confirma a presença de cério na região do arranhão. Segundo os autores, isto indica que os íons de cério lixiviaram do filme silano e precipitaram na região arranhada reduzindo a taxa de corrosão (33).

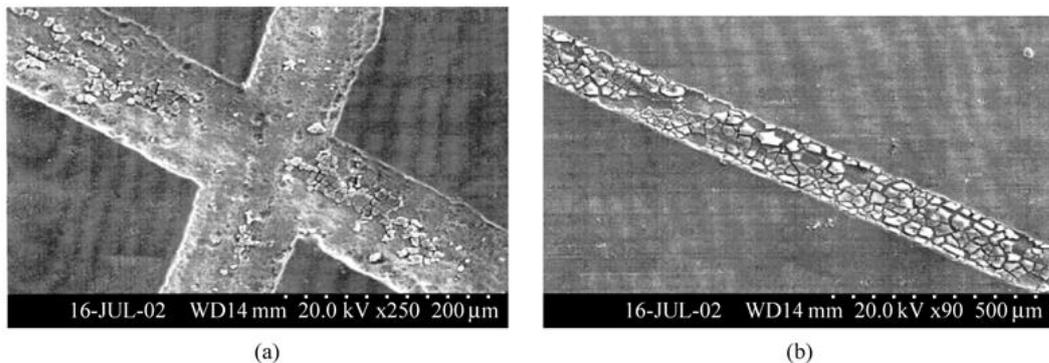


Figura 20 - Imagens de MEV das amostras de alumínio revestidas com: (a) silano contendo nitrato de cério e (b) silano sem nitrato de cério após imersão em solução 0,5M NaCl por 7 dias. Fonte: (33).

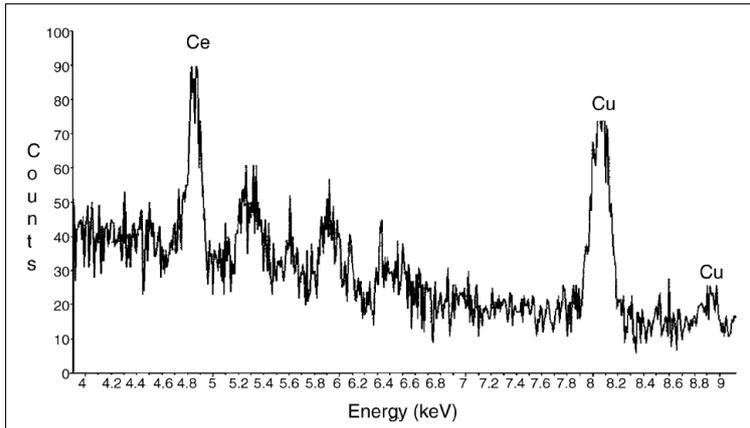


Figura 21 - Análises de MEV/EDS da região arranhada da amostra de alumínio tratada com silanos e nitrato de cério após imersão em solução de 0,5M NaCl por 7 dias. Fonte: (33).

Cabral e colaboradores (38) investigaram as propriedades do filme bis-sulfur dopado com nitrato de cério (III) por microscopia de força atômica (AFM) e técnicas eletroquímicas. Os autores constataram que o filme dopado com pequenas quantidades de cério é muito mais protetivo que o filme não dopado. A melhor proteção oferecida pelo filme dopado deve-se à formação de um filme menos poroso e mais espesso e também às boas propriedades de inibição dos íons de Ce^{3+} . Os resultados de AFM comparando os filmes com e sem cério obtidos sobre alumínio mostraram que o filme sem cério é mais heterogêneo e mais poroso e não cobre a superfície do alumínio provavelmente devido à formação de um filme de menor espessura (38). Os autores sugerem que esses resultados devem-se à influência dos íons de cério no processo de polimerização do filme silano.

Alguns autores estudaram a adição de nanopartículas ativadas com inibidores ao filme silano (30) (39). As nanopartículas servem para espessar o revestimento e reduzir poros e trincas. Essas nanopartículas quando ativadas com inibidores servem também como reserva (ou estoque) desse inibidor no filme silano. O efeito da adição de nanoargila montmorilonita modificada com íons $Ce(III)$ em filmes obtidos pela mistura dos silanos (GPS, TEOS e MTES) foi estudado por Mottea e colaboradores (39). Os resultados eletroquímicos demonstraram que a adição das nanopartículas modificadas com inibidor melhora e prolonga a proteção contra corrosão oferecida pelo filme silano. O filme com adição da nanoargila modificada apresentou uma progressiva perda das propriedades de barreira com conseqüente penetração de eletrólito. No entanto, essa perda das propriedades de barreira do filme foi compensada pelo aumento da contribuição do óxido de zinco na proteção. Este

fato deve-se ao reforço da camada natural de óxido de zinco da peça promovido pela lixiviação e deposição dos íons de cério após a penetração do eletrólito.

No mesmo estudo comentado anteriormente (37), os autores avaliaram também a superfície dos revestimentos de bis-sulfur dopados com nitrato de cério (III) pela técnica de XPS após imersão das peças revestidas em meio corrosivo NaCl aquoso. Após os primeiros estágios de imersão do revestimento em NaCl, não detectou-se a presença de cério na superfície do revestimento. Logo, o cério não está presente nas camadas mais externas do revestimento. No entanto, após 3 dias de imersão em NaCl, a presença de Ce^{3+} e Ce^{4+} foi detectada revelando que os íons de cério estão localizados nas camadas mais internas do revestimento. Os autores de outro estudo (40) obtiveram resultados semelhantes nas análises de superfície, também constataram a presença de Ce^{3+} e Ce^{4+} nas camadas mais internas do revestimento silano. Segundo Aldykiewicz APUD (37), a presença de Ce^{4+} pode ser explicada pela oxidação em solução de íons de Ce^{3+} para íons $Ce(OH)_2^{2+}$ e precipitação de CeO_2 . Outros autores propõe que a conversão de $Ce(OH)_3$ para CeO_2 ocorre por um mecanismo em estado sólido após a deposição do hidróxido (41).

A adição de compostos de Ce(III), como por exemplo o nitrato de cério, aos filmes silanos mostra-se uma alternativa para melhorar o desempenho desses revestimentos. Como relatado, os filmes dopados com Ce(III) apresentam boas propriedades de inibição de corrosão. A adição de compostos de Ce(IV) aos filmes silanos também tem sido estudada e também promove melhores propriedades aos filmes (42) (43), no entanto, algumas diferenças são observadas no seu principal mecanismo de atuação. O Ce(IV) é conhecido por ser um oxidante utilizado para polimerização redox de compostos orgânicos e também é utilizado como reagente colorimétrico por formar um complexo vermelho com álcoois (42).

No estudo de Aoki e colaboradores (42), os autores avaliaram a influência da adição de nitrato de amônio-cério(IV) (CAN) no desempenho do filme de BTSE aplicado sobre aço comum. Os autores verificaram que os filmes dopados com Ce(IV) apresentaram melhores propriedades de barreira devido à maior homogeneidade e maior espessura do filme obtido. Os filmes dopados também apresentaram maior ângulo de contato com líquidos em comparação com filmes não dopados, ou seja, os filmes dopados apresentaram maior hidrofobicidade associada, possivelmente, à melhor reticulação do filme. A partir dos resultados de NMR, os autores confirmaram a existência desse efeito catalítico dos íons de Ce(IV) na reticulação do filme silano. Os autores observaram um aumento na intensidade dos picos associados com as ligações siloxano quando foram adicionados os íons de Ce(IV) (42).

Para compreender o mecanismo de reticulação do filme BTSE promovido pelos íons Ce(IV), os autores (42) realizaram um experimento qualitativo para verificar a interação dos íons Ce(IV) com os grupos silanóis. Verificaram que a mistura de 200ppm de Ce⁴⁺ com álcool etílico adquire a cor vermelha, ou seja, nesta concentração de cério forma-se um complexo entre o álcool e o Ce(IV). Para concentrações menores (50ppm de Ce⁴⁺), a solução álcool etílico e cério permanece transparente, ou seja, não se verificou a formação do complexo para esta concentração. Já a solução de água/álcool/silano com 50ppm de Ce⁴⁺ apresentou uma cor amarela forte. Essa cor indica uma forte interação química e pode dever-se à formação de um complexo entre os íons Ce⁴⁺ e os grupos silanóis. A hipótese foi verificada pela avaliação da cor da solução de água/álcool com 50ppm de Ce⁴⁺ e da solução apenas de BTSE com 50 ppm Ce⁴⁺. A primeira permaneceu transparente (ou apresentou apenas uma cor amarela pálida) e a na segunda não houve dissolução do CAN confirmando que o complexo não se forma ou se forma fracamente com o álcool nessa concentração e não se forma com a molécula de BTSE não hidrolisada. Como o silanol possui 6 grupos OH, é possível que o complexo forme-se mais rapidamente com as moléculas do silanol do que com o álcool etílico (42).

A partir dos resultados, os autores (42) propuseram um mecanismo envolvendo a reação e formação de um complexo entre os íons Ce⁴⁺ e os grupos silanóis ou o álcool seguido da liberação de um radical que induz a polimerização do filme silano. Assim, o efeito dos íons de Ce⁴⁺ seria o de aumentar a taxa de polimerização do filme. Nesse processo, íons de Ce(III) são recuperados e podem conferir propriedades inibidoras ao filme. Além disso, os íons de Ce⁴⁺ poderiam também promover a formação de grupos silanóis pelo deslocamento do equilíbrio da reação de hidrólise devido à formação do complexo.

No estudo de Palomino e colaboradores (43), os autores avaliaram a adição de nitrato de amônio-cério(IV) ao filme silano BTSE através de técnicas eletroquímicas, ângulo de contato e XPS. Na avaliação dos filmes formados sobre alumínio pela técnica de XPS, os autores constataram que o percentual atômico relativo de ligações C-O, que correspondem aos grupos éteres não hidrolisados, é menor nos filmes dopados com cério em relação a filmes não dopados indicando que a presença dos íons catalisa a conversão dos grupos ésteres em grupos silanóis. Além disso, os autores também constataram que a quantidade de Si também aumentou na presença dos íons de cério indicando uma maior taxa de reticulação devido à maior hidrólise.

3.9 Estabilidade Ce^{3+} e Ce^{4+} em solução aquosa

A Figura 22 apresenta o diagrama de Pourbaix do Cério. O cério pode precipitar na forma de CeO_2 e/ou Ce(OH)_3 em solução aquosa. O pH de precipitação do composto Ce(OH)_3 é menor do que o pH de precipitação do óxido, CeO_2 . Ainda os íons de Ce^{3+} , em potenciais maiores que aproximadamente 1.0 V, podem ser convertidos a Ce(OH)_2^{2+} com o aumento do pH.

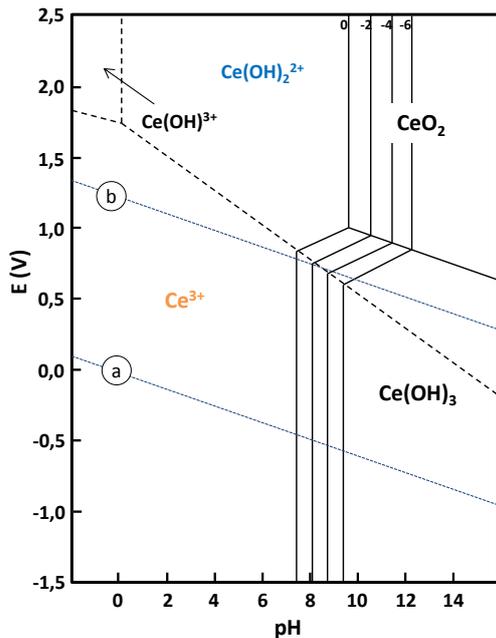
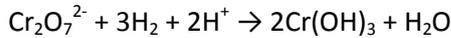
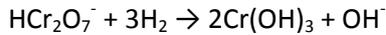
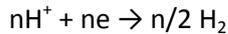


Figura 22 - Diagrama de Pourbaix do Cério. Fonte: Adaptado de Pourbaix (1974).

Em um estudo (44) sobre a estabilidade das espécies de cério III e IV em sistemas aquosos aerados e não aerados com pulverização de argônio, os autores verificaram que a principal diferença no processo de hidrólise e precipitação do Ce(III) em presença de O_2 é aparentemente a formação de íons de Ce(IV). Os autores verificaram que entre o pH 4 e 6, na presença de oxigênio, íons de Ce(OH)_2^{2+} podem ser formados a partir de espécies Ce^{3+} . A utilização de argônio, impediu a formação de Ce(IV).

3.10 Revestimentos de conversão à base de cromo III e VI

Os filmes de conversão à base de cromo(VI) são geralmente obtidos a partir de soluções contendo cromatos ou ácido crômico. Segundo Gentil (45), as prováveis reações de formação do revestimento são:



Os revestimentos de conversão a base de cromo(VI) podem ser utilizados diretamente sobre o metal para aumentar a resistência à corrosão do substrato ou podem ser aplicados sobre camadas de fosfatos para selagem de poros aumentando também a resistência à corrosão (45). Além disso, o revestimento promove melhores propriedades de adesão a pós-tratamentos de pintura. Segundo alguns autores (46), o efetivo mecanismo de inibição da corrosão do alumínio pelos cromatos deve-se ao fato de os cromatos serem um agente oxidante bastante solúvel (CrO_4^{2-} ou $Cr_2O_7^{2-}$) que podem ser convertidos a uma forma de menor valência que é insolúvel formando um filme protetivo (Cr_2O_3 ou $Cr(OH)_3$).

Wit e colaboradores (47) utilizaram espectroscopia fotoeletrônica de raios-X (XPS) e outras técnicas para compreender o mecanismo de proteção das camadas de conversão a base de cromo(VI). Por XPS, os autores constataram que em torno de 32-42% do cromo total na camada cromatizada está na forma de espécies hexavalente. O restante dos compostos de cromo na camada estão na forma de hidróxidos e óxidos de Cr(III). Os autores avaliaram também a camada cromatizada após 24h de imersão em NaCl por XPS. Após a imersão, eles constaram a presença de zinco devido à corrosão do substrato, e também verificaram a redução da proporção de Cr(VI) em relação ao cromo total. Essa redução da quantidade de Cr(VI) significa que parte dos cromatos foi dissolvido. Essas espécies de Cr(VI) dissolvidas podem se reduzir a Cr(III) e formar uma camada de óxido/hidróxido de cromo sobre defeitos do revestimento onde houve início de processo corrosivo. Este efeito de inibição dos revestimentos de conversão a base de Cr(VI) é conhecido como *self-healing*. Ainda neste estudo (47), através da técnica de microscopia eletrônica de varredura (MEV), os autores verificaram que são formadas micro trincas na camada cromatizada para tempos maiores que 10s de imersão na solução cromatizando durante a deposição do revestimento. Os autores atribuíram as trincas à presença de tensões de tração no revestimento decorrentes do processo de secagem.

Ainda no estudo de Frankel e colaboradores (46) mencionado anteriormente, os autores avaliaram a taxa de liberação dos íons cromatos no revestimento de conversão a base de cromo(VI) através de um experimento utilizando espectroscopia Raman. Os autores verificaram que os

cromatos são realmente liberados dos revestimentos de conversão quando em contato com solução de NaCl. Ainda, os autores constataram que a taxa de liberação dos íons cromatos depende do envelhecimento do revestimento ao ar antes do experimento. A taxa de liberação diminui com o aumento do tempo de envelhecimento do revestimento (46). O revestimento de conversão a base de cromo(VI) envelhecido por 20min tem uma taxa de liberação dos íons cromatos de 2×10^{-7} enquanto o revestimento envelhecido por 10 dias tem uma taxa de liberação de 7×10^{-8} , ou seja, uma ordem de grandeza menor (46). Através de outro experimento, os autores também verificaram que esses íons cromatos liberados do revestimento de conversão são realmente capazes de migrar para uma superfície não revestida e se depositar formando uma camada protetora contra corrosão.

Como forma de substituição dos revestimentos de conversão a base de Cr(VI), muitas indústrias utilizam revestimentos de conversão a base de Cr(III) e muitos estudos são realizados para compreender e melhorar a proteção oferecida pelos revestimentos com Cr(III). Segundo Wit e colaboradores (48), o processo de formação dos revestimentos de conversão a base de Cr(III), assim como o processo a base de Cr(VI), envolve reações redox. O zinco se oxida enquanto um agente oxidante se reduz na superfície metálica levando ao aumento do pH local e precipitação do cromo trivalente na forma de um hidróxido insolúvel (48).

Em outro estudo (49), pesquisadores aplicaram um revestimento de conversão a base de Cr(III) sobre zinco a partir de uma solução de nitrato de cromo com íons de Co(II) e ácido sulfúrico. Os autores verificaram a influência do tempo de imersão na solução cromatizante na morfologia do revestimento e constataram que para 20s de imersão na solução cromatizante forma-se um filme com micro trincas com morfologia similar a do revestimento de conversão a base de Cr(VI). Durante a secagem, o revestimento encolhe e formam-se trincas devido à tensão interna (49). Quanto maior a espessura do revestimento, maior a tensão interna e a densidade de trincas. Ainda neste estudo, nos ensaios de impedância eletroquímica os autores verificaram a existência de uma resistência devido a acumulação de produtos de corrosão nas trincas do revestimento. Essa resistência aumenta com o tempo de imersão no eletrólito e depois diminui drasticamente. A explicação dos autores é de que após a imersão no eletrólito forma-se um produto de corrosão denso nas micro trincas do revestimento atuando como uma barreira difusional para os íons e aumentando a resistência do revestimento. Essa barreira aumenta com o tempo até que para elevados tempos esse produto de corrosão nas micro trincas é perdido devido a propagação desse trinca e a resistência do revestimento diminui.

Wit e colaboradores (48) compararam a morfologia de revestimentos de conversão a base de Cr(VI) e Cr(III) aplicados sobre zinco por MEV e XPS. Os autores verificaram que no revestimento de

conversão a base de Cr(VI), aproximadamente 40% do total de cromo está na forma de espécies de Cr(VI), 40% está na forma de Cr(OH)₃ e 20% na forma de Cr₂O₃. Já para o revestimento de conversão a base de Cr(III), não verificou-se a presença de espécies de Cr(VI) e 60% do cromo está na forma Cr(OH)₃ enquanto 40% está na forma Cr₂O₃. Os autores também verificaram que para o mesmo tempo de imersão na solução cromatizante, o revestimento a base de Cr(VI) apresenta maior espessura, e por este motivo, também apresenta maior densidade de trincas que o revestimento a base de Cr(III).

Deflorian e colaboradores (50) também compararam revestimentos de conversão a base de Cr(VI) e Cr(III) aplicado sobre aço galvanizado a quente. Os autores constataram que ambos os revestimentos sobre o aço galvanizado são heterogêneos e aparentemente não contínuos provavelmente devido aos óxidos de zinco presentes na superfície do aço galvanizado não tratado. Através de ensaios eletroquímicos, os autores verificaram que o pré-tratamento com Cr(VI) oferece melhor proteção que o pré-tratamento com Cr(III), no entanto, para ambos os revestimentos a resistência a transferência de carga cresce com o aumento do tempo de imersão no eletrólito Na₂SO₄ até 24h. Esse fenômeno deve-se ao efeito passivante, no caso do Cr(VI), e à acumulação de produtos de corrosão do zinco agindo parcialmente como barreira nos defeitos para o caso do Cr(III).

O presente estudo visa fornecer informações adicionais para um melhor entendimento da estabilidade dos filmes a base de silano na presença de íons cério, bem como da solução precursora.

4. Materiais e metodologia

4.1 Materiais

Para confecção dos revestimentos, foram utilizados os seguintes materiais:

- Painéis de aço galvanizado por imersão a quente com espessura média de zinco de 22 μ m e tamanho das amostras de 5x4cm (a Figura 23 apresenta a avaliação qualitativa da superfície do aço galvanizado por MEV/EDS);
- Silano BTSE [Bis-1,2-(trietoxisilil)etano] 96% da Sigma-aldrich;
- Nitrato de cério(III) hexahidratado ($Ce(NO_3)_3 \cdot 6H_2O$) 98% da Sigma-aldrich;
- Desengraxante Saloclean 667N fornecido pela Klintex[®] Insumos Industriais Ltda;
- Álcool etílico 99,5% P.A.;
- Cromatizante trivalente 680 fornecido pela SurTec[®] do Brasil Ltda;
- Cromatizante hexavalente 674B fornecido pela SurTec[®] do Brasil Ltda.

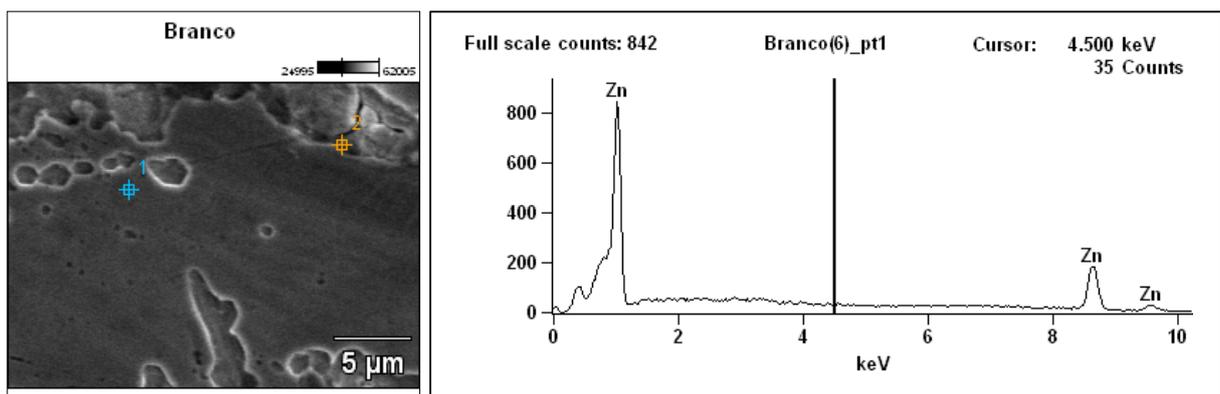


Figura 23 - Análise MEV/EDS do aço galvanizado.

4.2 Metodologia de confecção dos revestimentos

Este estudo foi dividido em duas etapas. Na primeira etapa avaliou-se as propriedades dos revestimentos obtidos a partir de soluções de silano com inibidor cério(III) preparadas com três diferentes pH e por dois procedimentos. Na segunda etapa, selecionou-se a solução precursora de melhor desempenho da primeira etapa e estudou-se duas influências da variável tempo: o envelhecimento da solução precursora com o tempo de estocagem ($t_{\text{solução}}$) e o envelhecimento do revestimento aplicado sobre a peça com o tempo de estocagem dessa peça ($t_{\text{revestimento}}$). Para avaliação do $t_{\text{solução}}$, foram preparados revestimentos após progressivos tempos de estocagem da solução precursora e esses revestimentos foram caracterizados após sua confecção.

Para avaliação do $t_{\text{revestimento}}$, algumas peças foram revestidas com a solução precursora fresca (não envelhecida) e estocadas em dessecador com sílica gel por diferentes tempos até sua caracterização. Amostras com revestimentos cromatizados trivalente e hexavalente foram utilizadas para comparação.

4.2.1 Preparação da superfície das amostras de aço galvanizado

Os painéis de aço galvanizado foram desengraxados em três etapas: com estopa e acetona, seguido de desengraxe com escova e detergente comercial e por último imersos na solução de desengraxante alcalino por 10 minutos à 60°C. Após, foram lavados com água corrente e água deionizada. Neste momento, verificou-se a efetividade do desengraxe pelo teste da quebra d'água. Imediatamente após o desengraxe, o revestimento silano foi aplicado às amostras conforme descrito na seção 4.2.3. O desengraxante alcalino foi escolhido para aumentar a quantidade de grupos hidroxila na superfície do metal.

4.2.2 Preparação das soluções de silano com adição de inibidor e diferentes pHs

O silano BTSE foi hidrolisado em solução de água deionizada e etanol. A concentração silano/água/etanol foi de 4%/48%/48% em volume e o pH da solução foi ajustado pela adição de ácido acético 1M ou NaOH 1M. A preparação da solução de silano com inibidor seguiu dois procedimentos:

Procedimento I: Dissolveu-se o nitrato de cério(III) no volume de água com auxílio de agitação magnética por 5min, e, em seguida, procedeu-se a mistura do etanol. Neste momento, o pH da solução foi ajustado para 3,1 (ácido acético), 4,1 (ácido acético) ou 5,0 (NaOH). Após o ajuste do pH, o silano foi adicionado à solução.

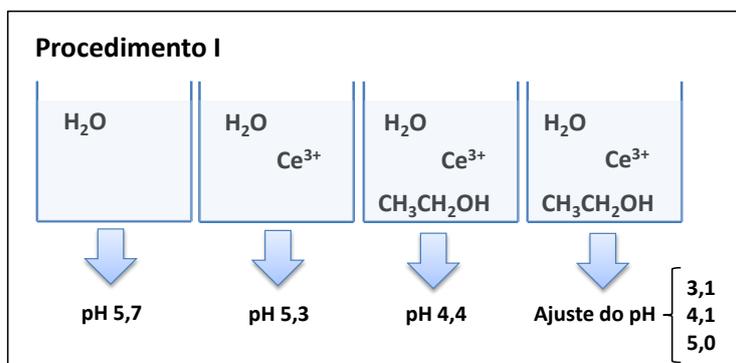


Figura 24 - Representação esquemática das etapas do procedimento I de preparação da solução de silano.

Procedimento II: Primeiramente o pH da água deionizada foi ajustado para 4,3 (ácido acético) e em seguida dissolveu-se o nitrato de cério(III) com auxílio de agitação magnética por 5min. Após procedeu-se a mistura do etanol seguido da adição do silano.

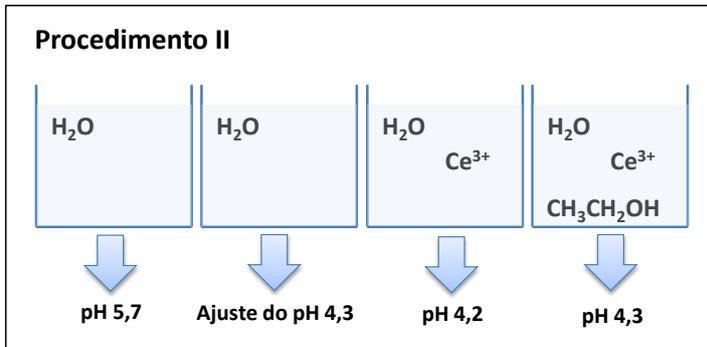


Figura 25 - Representação esquemática das etapas do procedimento II de preparação da solução de silano.

A concentração de inibidor utilizada foi de 0,01M ($10^{-2}M$). Ressalta-se que essa concentração refere-se à concentração de inibidor na solução final água/álcool/silano. Essa concentração corresponde a 4340ppm de nitrato de cério(III) hexahidratado ou 1400ppm de íons Ce^{3+} . Escolheu-se uma alta concentração de inibidor para estudar a sua estabilidade na solução precursora e para avaliar as suas propriedades eletroquímicas de inibição de corrosão. Após a mistura de todos os componentes, aplicou-se agitação magnética por 4h. O tempo de hidrólise da solução precursora foi de 24h, ou seja, a solução foi estocada por 24h (1 dia) antes da imersão dos painéis de aço galvanizado.

Para o preparo da solução de silano sem adição de inibidor cério utilizou-se o procedimento II de ajuste do pH excluindo-se a etapa de adição do nitrato de cério(III).

4.2.3 Aplicação e cura do revestimento

O revestimento foi aplicado aos painéis de aço galvanizado por imersão (dip-coating) na solução de silano após as 24h de hidrólise. Para o processo de imersão utilizou-se o equipamento: Elevador de Discos MA 765 Marconi. O tempo de imersão foi de 2min e a velocidade de retirada das amostras foi de 42 cm/min, condição obtida de resultados anteriores (51). Após o processo de imersão, o revestimento foi curado em estufa à 150°C por 40min, em seguida as amostras foram armazenadas em um dessecador com sílica gel por aproximadamente 1 semana até sua caracterização.

4.2.4 Envelhecimento da solução (t_solução) e do revestimento (t_revestimento)

A solução com pH 4 obtida a partir do procedimento II descrito anteriormente foi selecionada para esta segunda etapa do trabalho. Para avaliação da influência do tempo no envelhecimento da solução (t_solução) e no envelhecimento do revestimento (t_revestimento), utilizou-se como amostra padrão a amostra obtida segundo os procedimentos descritos nas seções anteriores, ou seja, a amostra obtida a partir da solução precursora com 24h de hidrólise (1 dia de estocagem da solução) e caracterizada após 1 semana de estocagem da peça revestida em dessecador.

Com isso o tempo zero de envelhecimento da solução (t_solução) foi de 24h ou 1dia, sendo este tempo considerado como solução fresca. Dando continuidade ao estudo, foram então confeccionadas amostras após 1 mês e meio, 3 meses e 5 meses de estocagem dessa solução. Cada um desses conjuntos de amostras foi caracterizado após 1 semana de estocagem em dessecador.

Para o estudo do envelhecimento do revestimento (t_revestimento) todas as amostras foram preparadas simultaneamente a partir da solução com 24h de hidrólise ou solução fresca. Essas amostras foram estocadas em dessecador com sílica gel por 1 semana (amostra padrão), 1 mês e meio e 5 meses até sua caracterização.

4.2.5 Cromatização trivalente e hexavalente

Os revestimentos cromatizados trivalente e hexavalente foram obtidos segundo orientações do fabricante quanto aos parâmetros de deposição. Após a deposição do revestimento, as amostras foram lavadas com água corrente e água deionizada e em seguida secas com jato de ar quente a aproximadamente 60°C. Para estes revestimentos também avaliou-se o envelhecimento do revestimento (t_revestimento) para o tempo zero (1 semana de estocagem) e para o maior tempo de estocagem (5 meses).

4.2.6 Nomenclatura das amostras

A Tabela 3 resume os tipos de amostras confeccionadas para cada etapa do trabalho. Salienta-se que a amostra pH4(pré), sol_1dia e rev_1semana são a mesma amostra renomeadas para facilitar a discussão dos resultados de cada etapa.

Tabela 3 - Nomenclatura das amostras.

Nome da amostra	pH da solução precursora	Tempo de estocagem da solução (t_solução)	Tempo de estocagem da peça revestida (t_revestimento)
Etapa 1 – Variação do pH e do procedimento de preparado da solução precursora			
pH3	3 (procedimento I)	24h	1 semana
pH4	4 (procedimento I)	24h	1 semana
pH5	3 (procedimento I)	24h	1 semana
pH4 (pré)	4 (procedimento II)	24h	1 semana
Etapa 2A – Estudo envelhecimento da solução (t_solução)			
24h	4 (procedimento II)	24h	1 semana
1,5 meses	4 (procedimento II)	1,5 meses	1 semana
3 meses	4 (procedimento II)	3 meses	1 semana
5 meses	4 (procedimento II)	5 meses	1 semana
Etapa 2B – Estudo envelhecimento do revestimento (t_revestimento)			
1 semana	4 (procedimento II)	24h	1 semana
1,5 meses	4 (procedimento II)	24h	1,5 meses
5 meses	4 (procedimento II)	24h	5 meses
CrVI	Conforme fabricante	-	1 semana
CrIII	Conforme fabricante	-	1 semana
CrIV(env)	Conforme fabricante	-	5 meses
CrIII(env)	Conforme fabricante	-	5 meses

4.3 Métodos de análises

4.3.1 Ensaios Eletroquímicos

Foram realizados três ensaios eletroquímicos: Potencial de Circuito Aberto (OCP), Polarização Potenciodinâmica e Espectroscopia de Impedância Eletroquímica (EIE). Os ensaios eletroquímicos foram realizados com um equipamento AUTOLAB PGSTAT 302 e uma célula convencional de três eletrodos, sendo o eletrodo de referência de Ag/AgCl saturado e o contra-eletrodo de platina. Os potenciais apresentados nos resultados deste trabalho estão expressos em relação ao potencial do eletrodo de referência utilizado. Todas as medidas foram realizadas em solução de NaCl 0,1M (pH 5 ajustado com HCl 1M) sendo 0,63cm² a área exposta do eletrodo de trabalho.

O OCP foi medido durante 1h30min (5.400s) de imersão com intervalo de medida de 1s. O ensaio de polarização potenciodinâmica foi realizado após o ensaio de OCP, ou seja, após 1h30min de imersão na solução para estabilização do potencial. O intervalo de varredura foi de -1,5 V até 0,1V com velocidade de varredura de 1 mV/s.

As medidas de EIE foram realizadas no OCP, à temperatura ambiente, na faixa de frequência de 10^5 a 10^{-2} Hz com 7 pontos por década. O sinal senoidal aplicado foi de 10 mV e as amostras foram avaliadas durante 96h.

4.3.2 Microscopia eletrônica de varredura

A morfologia e composição dos revestimentos foram avaliadas por Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV). Foi utilizado um microscópio com equipamento de análise por energia dispersiva de raios-X (EDS). Os ensaios foram realizados Laboratório de Design e Seleção de Materiais (LdSM) da Universidade Federal do Rio Grande do Sul (UFRGS).

4.3.3 Ensaio de corrosão acelerada – Câmara Úmida

Os ensaios de corrosão acelerada foram realizados em uma atmosfera com 100% de umidade e em temperatura de 40°C segundo a norma ABNT NBR 8095:1983. Os ensaios de câmara úmida foram realizados no Laboratório de Corrosão, Proteção e Reciclagem de Materiais (LACOR) da Universidade Federal do Rio Grande do Sul (UFRGS). As amostras foram acompanhadas durante 28 dias (672h).

Os critérios LACOR para avaliação da corrosão são: B0 (Perfeito), B1 (Pontos em áreas localizadas), B2 (Pontos em geral), B3 (Áreas localizadas), B4 (Parcial: pontos e áreas) e B5 (Total).

5. Resultados e discussões

5.1 Avaliação da estabilidade do cério na solução água/álcool com o pH

Para compreender o comportamento do nitrato de cério (III) na solução água/álcool, foram realizados três experimentos com variação de pH e observação visual da solução. Para estes experimentos foram utilizadas concentrações de água/álcool de 50%/50% em volume e 0,01M de nitrato de cério.

No experimento 1, dissolveu-se o nitrato de cério na porção de água e em seguida o álcool foi adicionado à solução. O pH medido para esta solução foi de 4,2 e a solução permaneceu transparente e sem precipitados, Figura 26 (a). Procede-se então o aumento gradual do pH com adição de NaOH 1M. Ao atingir o pH 4,6 a solução tornou-se amarela, como mostrado na Figura 26 (b), permanecendo assim até o pH 5,1. Ao atingir pH 6,0 o amarelo da solução tornou-se pálido e pode-se observar a presença de pequenos precipitados na solução, como apresentado na Figura 27.

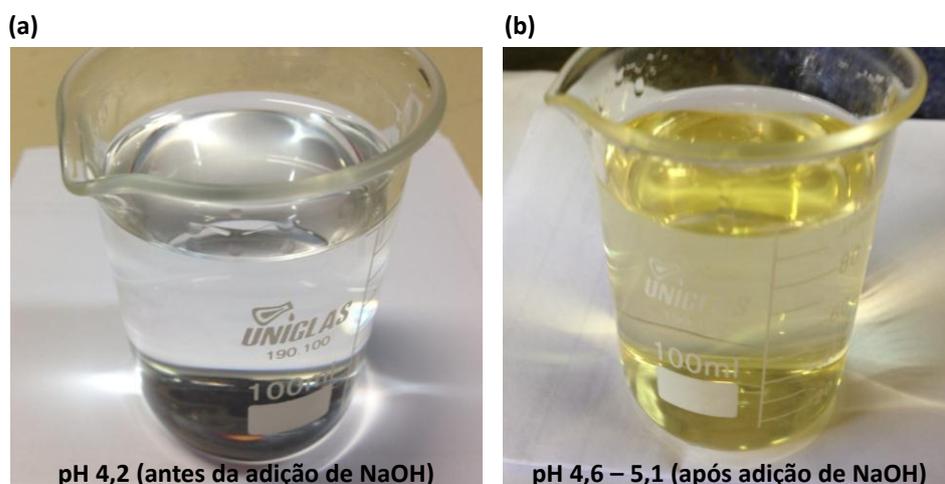


Figura 26 - Solução água/álcool (50%/50% v/v) com adição de 0,01M de nitrato de cério antes (a) e depois (b) do aumento do pH com NaOH.

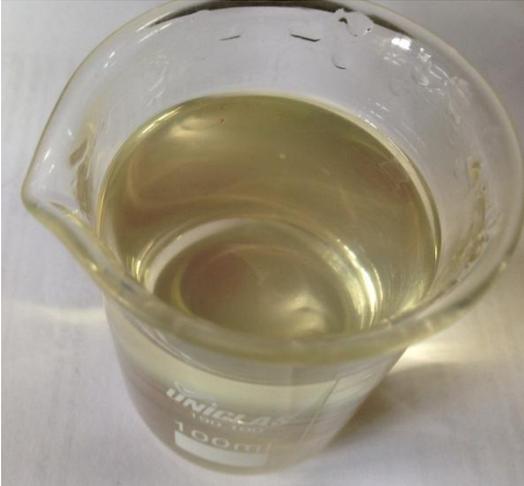


Figura 27 - Solução água/álcool (50%/50% v/v) com adição de 0,01M de nitrato de cério após pH atingir 6,0 com adição de NaOH (turbidez da solução devido à presença de pequenos precipitados).

No experimento 2, dissolveu-se o nitrato de cério também na concentração 0,01M apenas em água e procedeu-se o aumento do pH da solução. O pH inicial medido da solução foi de 5,5 e nenhuma cor ou precipitado foi observado nesse pH. Ao aumentar o pH para 6,4 a solução continuou transparente, mas verificou-se a presença de precipitados, como observado na Figura 28.



Figura 28 - Solução de água com adição de 0,01M de nitrato de cério após pH atingir 6,4 com adição de NaOH (presença de pequenos precipitados).

No experimento 3, procedeu-se da mesma forma que no experimento 1, no entanto utilizou-se uma concentração de nitrato de cério de 0,02M. Para esta solução mais concentrada observou-se o aparecimento da cor amarela e de precipitados em pH 4,5 como mostrado na Figura 29.

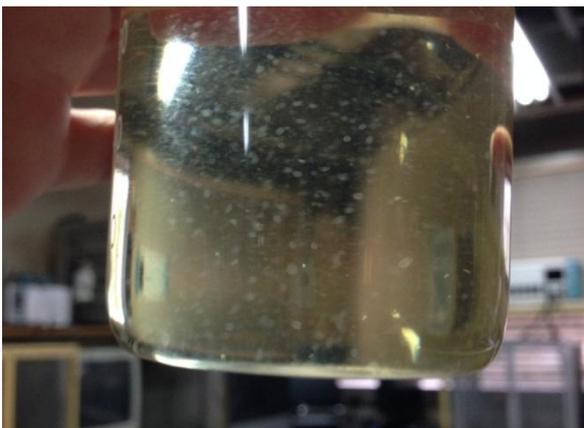


Figura 29 - Solução de água/álcool (50%/50% v/v) com adição de 0,02M de nitrato de cério após adição de NaOH (solução amarela e presença de precipitados).

A partir dos experimentos, pode-se verificar que para a concentração de nitrato de cério utilizada neste trabalho (0,01M) a solução não é estável acima de um pH de aproximadamente 5,1. Em valores acima deste pH ocorre precipitação do cério tanto para a solução apenas de água como para a solução água/álcool. Possivelmente, neste pH formam-se hidróxidos e/ou óxidos de cério em solução.

Outra constatação do experimento é que para a concentração de 0,01M de nitrato de cério em pH próximo a 4,6 ocorre a formação de um composto amarelo quando o álcool está presente na solução. Como descrito na seção 3.8, os autores do estudo (42) observaram o aparecimento de cor amarela pálida possivelmente devido à formação de um complexo entre os íons Ce^{4+} e o álcool quando um composto de Ce(IV), nitrato de amônio-cério(IV), foi adicionado em baixas concentrações à solução água/álcool. No presente estudo, o composto de cério utilizado foi o nitrato de cério (III). No entanto, supõe-se que parte dos íons de Ce(III) possam ter sido oxidados a Ce(IV) devido ao aumento do pH da solução. A possível oxidação dos íons de cério ocorreu em um pH levemente menor que o pH onde ocorreu a precipitação.

A oxidação dos íons de Ce^{3+} a $Ce(OH)_2^{2+}$ e a precipitação dos íons de Ce^{3+} estão previstas no diagrama de Pourbaix do cério apresentado na seção 3.9, embora para pH mais elevados do que os observados neste trabalho. Ressalta-se que o diagrama de Pourbaix é válido para situações de equilíbrio em solução aquosa, e neste trabalho utilizou-se soluções de água/álcool.

No experimento 3, onde utilizou-se uma maior concentração de nitrato de cério (0,02M), a possível formação do complexo e a precipitação foram observados em pH menores que para a concentração de 0,01M de nitrato de cério, o que é previsto nos diagramas de solubilidade.

5.2 Avaliação da estabilidade da solução precursora com o pH

Conforme descrito na seção 4.2.2, foram adotados dois procedimentos para preparação das soluções precursoras de silano e avaliação dos pH. No procedimento I o ajuste ácido (ou básico) das soluções foi feito após a mistura de todos os componentes e antes da adição do silano. No procedimento II, o ajuste ácido foi feito na porção de água antes da mistura dos outros componentes. O gráfico da Figura 30 apresenta a variação do pH das soluções precursoras durante a adição dos componentes.

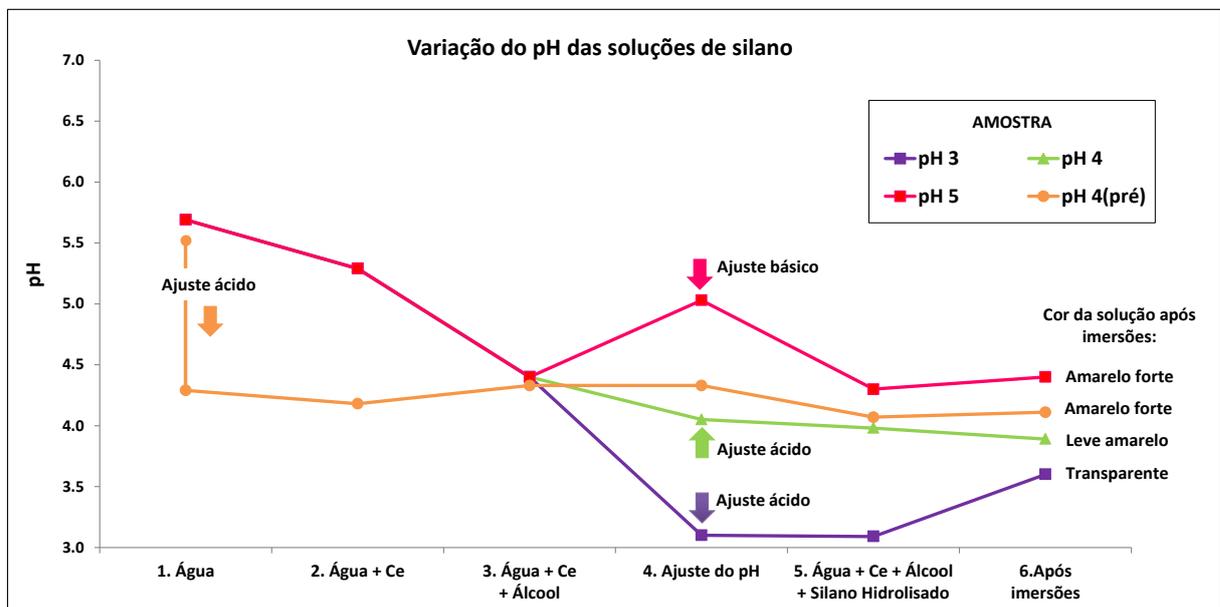


Figura 30 - Variação do pH das soluções precursoras durante a adição dos componentes e conforme o procedimento de preparo adotado.

Observa-se que as soluções que não tiveram o pH da água ajustado inicialmente (soluções pH3, pH4 e pH5) apresentaram uma acentuada queda do pH após a adição do nitrato de cério e do álcool. Esta queda do pH deve-se, possivelmente, a oxidação dos íons Ce^{3+} a $Ce(OH)_2^{2+}$ e/ou à formação de um complexo entre o Ce^{4+} e o álcool. No entanto, a oxidação e formação do complexo ocorreram em menor proporção não resultando em amarelamento das soluções neste ponto. Estas reações foram evitadas ou reduzidas quando se utilizou o procedimento II com redução do pH no início do processo (solução pH4(pré)). Após a mistura dos três componentes água, cério e álcool (na etapa 3 do gráfico da Figura 30), as quatro soluções se apresentam transparentes e sem precipitados.

Após o ajuste de pH, a solução pH5 adquiriu uma cor amarelo forte enquanto as outras soluções permaneceram transparentes, como mostrado na Figura 31. Com o aumento do pH da solução, é possível que tenha ocorrido uma intensa oxidação dos íons Ce^{3+} a $Ce(OH)_2^{2+}$ e a formação de um complexo entre o Ce^{4+} e o álcool resultando na cor amarela dessa solução.



Figura 31 - Soluções após mistura dos três componentes (água+ cério+ álcool) e ajuste do pH.

Após este ponto, o silano foi adicionado e as soluções foram agitadas por 4 horas. A Figura 32 mostra as soluções após as 24h de estocagem para hidrólise e antes da imersão das peças. As soluções pH3, pH4 e pH4(pré) permaneceram transparentes e a solução pH5 permaneceu amarela. A solução pH5, após a hidrólise do silano, apresentou uma queda acentuada do pH como pode ser visto no gráfico da Figura 30. A solução pH4(pré) também apresentou uma leve queda do pH após a hidrólise do silano. Esta queda do pH pode estar relacionada com a reação e/ou formação de um complexo entre o Ce^{4+} e o silanol. Como relatado da literatura (42), a formação do complexo entre o Ce^{4+} e o silanol poderia ser mais fácil que a formação do complexo entre o Ce^{4+} e o álcool e poderia ocorrer em menores concentrações de Ce^{4+} .

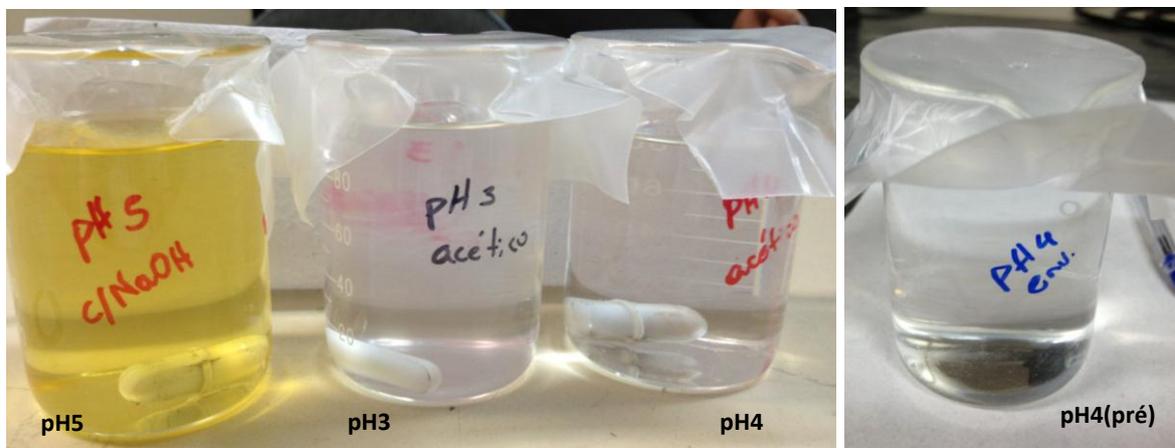


Figura 32 - Soluções após adição do silano e hidrólise de 24h.

Um ponto importante a ser destacado é que a solução pH3 após as 24h de hidrólise apresentou-se levemente turva em relação as outras, como pode ser observado na Figura 32. Isto é um indicio de que a hidrólise pode ter sido dificultada neste pH. Outro fato importante é que a solução pH5 apresentou alguns precipitados após as 24h de estocagem, como na Figura 33. Esses precipitados podem ser óxidos e/ou hidróxidos de cério que se formaram durante o ajuste de pH.



Figura 33 - Solução pH5 após adição do silano e hidrólise de 24h com presença de precipitados.

Após a etapa de imersão das peças nas soluções de silano, pode-se observar no gráfico da Figura 30 que a solução pH3 teve um aumento do pH. Este aumento ocorreu devido ao arraste de água pelas amostras que foram desengraxadas e lavadas com água deionizada imediatamente antes da imersão na solução de silano. Após as imersões, a solução pH4 ficou levemente amarela e a solução pH4(pré) ficou fortemente amarela, como mostrado na Figura 34, reforçando a possível formação de um complexo entre o Ce^{4+} e o silanol.

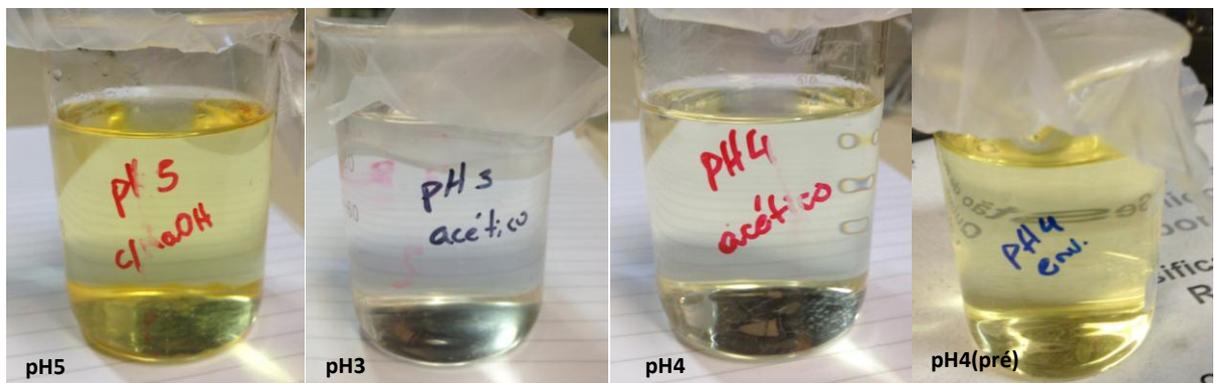


Figura 34 - Soluções após imersão das peças de aço galvanizado.

Na próxima seção serão discutidas as propriedades dos revestimentos obtidos a partir de cada uma dessas soluções. Para facilitar as discussões, a Tabela 4 apresenta um resumo das observações descritas até o momento em relação às soluções.

Tabela 4 - Resumo do comportamento das soluções precursoras durante as etapas de preparo (* indica a etapa do gráfico da Figura 30 onde o efeito foi observado).

Efeito e Provável Causa					
Solução	Queda acentuada do pH após a mistura de água + Ce + álcool (etapa 3*)	Cor amarela água + Ce + álcool após ajuste do pH (etapa 4*)	Turbidez após adição e hidrólise (24h) do silano (etapa 5*)	Precipitados após adição e hidrólise (24h) do silano (etapa 5*)	Queda do pH após adição e hidrólise (24h) do silano e cor amarela após imersões (etapas 5* e 6*)
pH3	1. Oxidação de parte dos íons de Ce^{3+} a $Ce(OH)_2^{2+}$ e/ou 2. formação do complexo entre o Ce^{4+} e o álcool	Efeito não observado	1. Menor taxa de hidrólise das moléculas de silano	Efeito não observado	Efeito não observado
pH4	1. Oxidação de parte dos íons de Ce^{3+} a $Ce(OH)_2^{2+}$ e/ou 2. formação do complexo entre o Ce^{4+} e o álcool	Efeito não observado	Efeito não observado	Efeito não observado	1. Formação do complexo entre o Ce^{4+} e o silanol em baixa proporção
pH5	1. Oxidação de parte dos íons de Ce^{3+} a $Ce(OH)_2^{2+}$ e/ou 2. formação do complexo entre o Ce^{4+} e o álcool	1. Intensa formação do complexo entre o Ce^{4+} e o álcool	Efeito não observado	1. Alto pH da solução	1. Intensa formação do complexo entre o Ce^{4+} e o silanol
pH4 (pré)	Efeito não observado (devido ao ajuste inicial do pH)	Efeito não observado	Efeito não observado	Efeito não observado	1. Intensa formação do complexo entre o Ce^{4+} e o silanol

5.3 Avaliação da influência do pH da solução precursora nas propriedades do filme

O gráfico da Figura 35 apresenta as curvas de OCP para as amostras obtidas a partir das quatro soluções descritas anteriormente e também para a amostra branco (sem revestimento) e para a amostra sil_semCe (amostra revestida com silano BTSE sem o inibidor nitrato de cério). Pode-se observar que todas as amostras apresentaram potencial mais negativo que a amostra branco. As amostras pH4, pH5 e pH4(pré) apresentaram comportamento semelhante com uma queda inicial do potencial seguida de estabilização. A amostra pH3 apresentou uma queda inicial do potencial seguida do aumento deste potencial e estabilização no final dos 5400s. O comportamento dessa amostra indica a possível presença de um efeito eletroquímico e pode ser decorrente da formação de um

filme silano mais heterogêneo e poroso neste pH devido à menor hidrólise das moléculas de silano. Em um revestimento mais poroso, o eletrólito alcança o substrato mais rapidamente iniciando o processo corrosivo, com isso, os íons de Ce(III) presentes no filme são liberados e depositam nas regiões catódicas inibindo o processo de corrosão. A amostra revestida apenas com o silano sem inibidor apresentou um potencial inicial mais negativo e crescente. Isso indica que o revestimento sem adição de cério é bastante poroso e apresenta um efeito semelhante ao da amostra pH3, no entanto, o depósito formado é de óxido de zinco não protetivo.

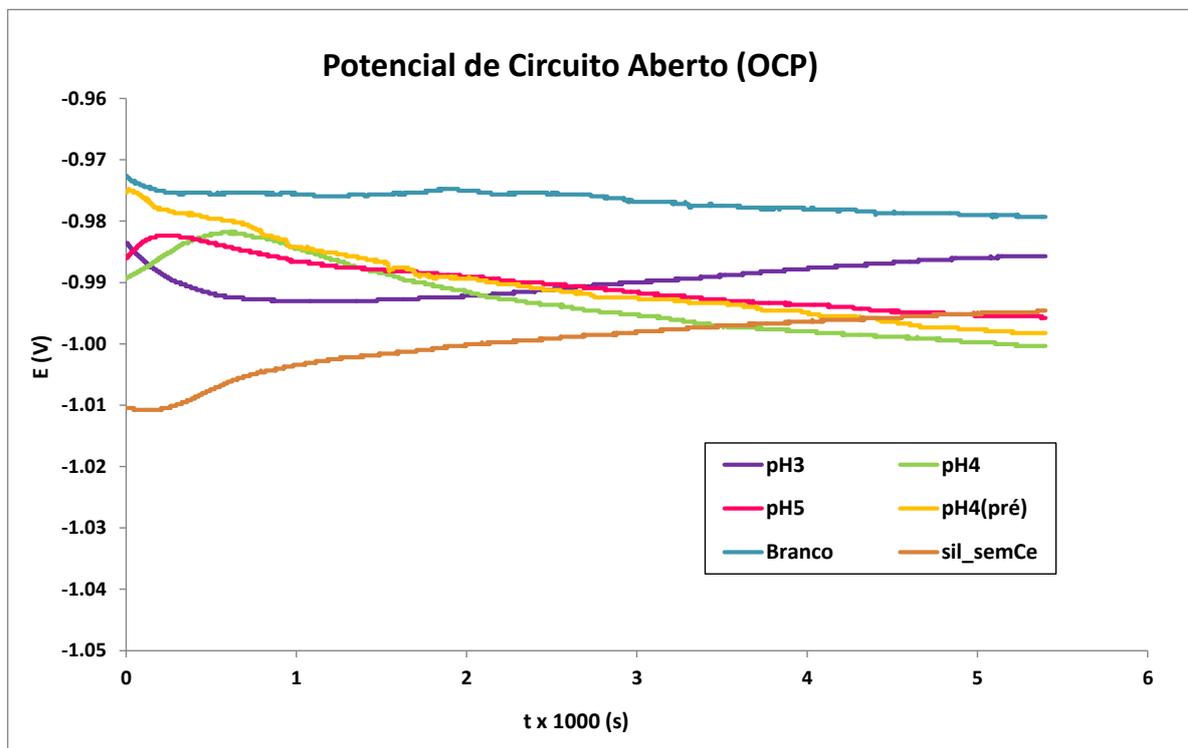


Figura 35 - Potencial de circuito aberto em NaCl 0,1M para as amostras revestidas com as soluções precursoras com pH3, pH4, pH5, pH4(pré), sil_semCe (amostra revestida com silano sem inibidor) e branco (amostra sem revestimento).

O gráfico da Figura 36 apresenta as curvas de polarização potenciodinâmica após 5400s (1h30min) de imersão em NaCl 0,1M para as amostras revestidas com a solução de silano dopado com nitrato de cério em diferentes pHs e para a amostra branco. As amostras pH4(pré) e pH5 apresentaram densidade de corrente de corrosão bem menor que a amostra branco devido principalmente à redução das densidades de corrente catódica. No entanto, essas amostras apresentaram potencial de corrosão e formato de curva semelhantes ao branco. Segundo estudos de Van Ooij et colaboradores (13), este fato indica que esses revestimentos atuam basicamente como

barreira física contra corrosão. Ou seja, para este tempo de imersão em NaCl, os revestimentos das amostras pH4(pré) e pH5 atuaram efetivamente como barreira reduzindo a taxa de corrosão.

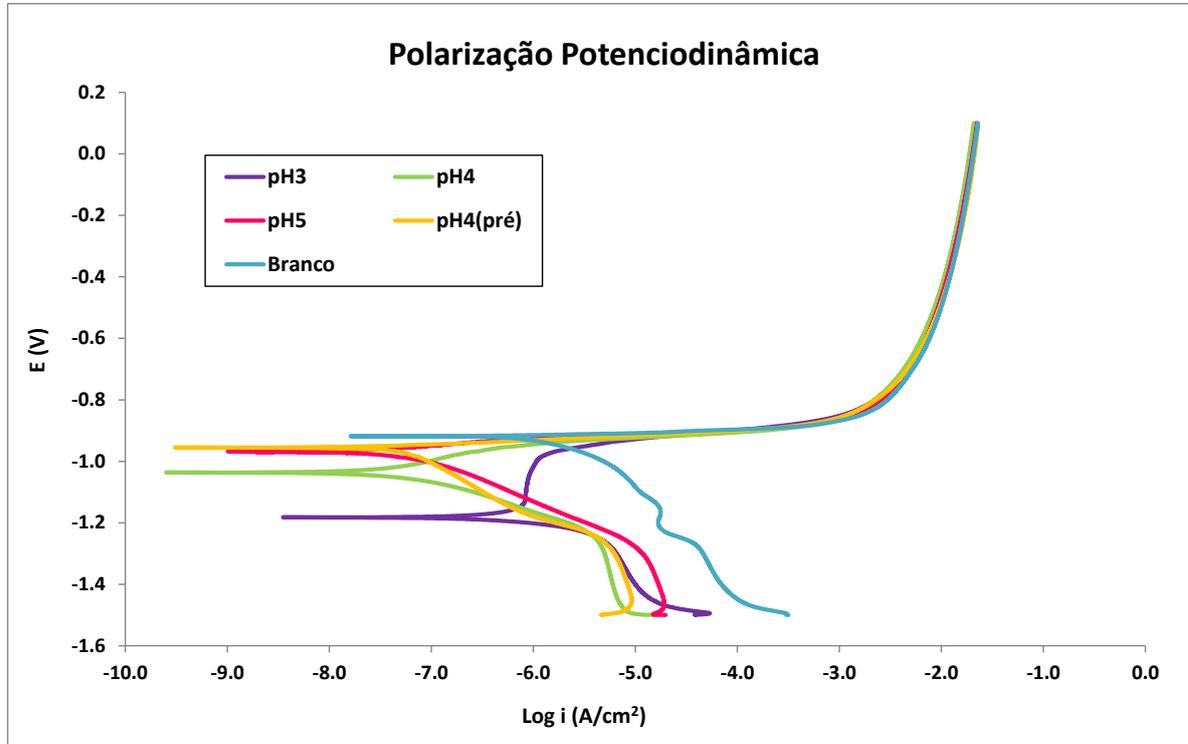


Figura 36 - Curvas de polarização potenciodinâmica após 5400s de imersão em NaCl 0,1M para as amostras revestidas com as soluções precursoras com pH3, pH4, pH5, pH4(pré) e para o branco.

A amostra pH4 além de apresentar redução da densidade de corrente de corrosão em relação ao branco, também apresentou uma variação do potencial de corrosão na direção catódica. Segundo estudos de Palanivel et colaboradores (33), isto é um indício da presença de efeito eletroquímico no revestimento devido à presença do inibidor, ou seja, o nitrato de cério atua bloqueando as áreas catódicas da superfície metálica. Para esta amostra, neste tempo de imersão em NaCl, verificou-se a presença desse efeito benéfico do inibidor nitrato de cério. Na análise da solução precursora, esta solução apresentou possível menor formação de um complexo entre o Ce^{4+} e o silanol que as amostras anteriores (pH5 e pH4(pré)). A formação deste complexo, como comentado na seção 3.8, pode ser responsável por uma melhor reticulação do filme silano. É possível que uma menor reticulação do filme obtido no pH4 tenha possibilitado a penetração de eletrólito já neste tempo de imersão e ativação do efeito eletroquímico.

A amostra pH3 apresentou uma curva bastante distinta das outras amostras. Em relação ao branco, a amostra pH3 também apresentou redução das densidades de corrente catódica e um deslocamento significativo do potencial de corrosão no sentido catódico. Como constatado na curva de OCP, uma hipótese é que o filme silano formado neste pH seja muito heterogêneo (poroso) devido a baixa taxa de hidrólise do silano neste pH. Com isso, neste tempo de imersão em NaCl, houve intensa penetração de eletrólito no filme levando à precipitação dos óxidos/hidróxidos de cério e o efeito inibidor catódico observado. Os óxidos/hidróxidos de cério reforçam o óxido de zinco conferindo efeito protetivo. Outra hipótese é que devido ao pH baixo da solução, durante a deposição do filme sobre a peça, tenham ocorrido reações de corrosão do substrato de zinco levando à precipitação de uma camada de óxido/hidróxido de cério em regiões catódicas competindo com a deposição do filme silano. Logo, o filme depositado sobre a peça de zinco nesse pH é formado por óxido/hidróxido de cério em zonas catódicas e silano acarretando em um efeito de bloqueio das zonas catódicas.

O gráfico da Figura 37 apresenta as curvas de polarização potenciodinâmica com uma comparação entre o revestimento pH4(pré) e o revestimento silano obtido sem adição de inibidor. Pode-se perceber que ambos apresentam apenas efeito de barreira, como discutido anteriormente. No entanto, a densidade de corrente de corrosão e as densidades de corrente catódica são menores para o revestimento com inibidor indicando que o filme dopado é mais espesso e/ou menos poroso em comparação com o filme sem inibidor.

Na curva anódica para todas as amostras, a densidade de corrente cresce rapidamente, seguida de uma região onde é independente do potencial atingindo um valor de aproximadamente 10^{-2} A/cm². Segundo estudos de Zhu et colaboradores (24), o Zn do revestimento galvanizado experimenta alta taxa de dissolução que diminuí após 10^{-2} A/cm² devido ao efeito da acumulação dos produtos de corrosão.

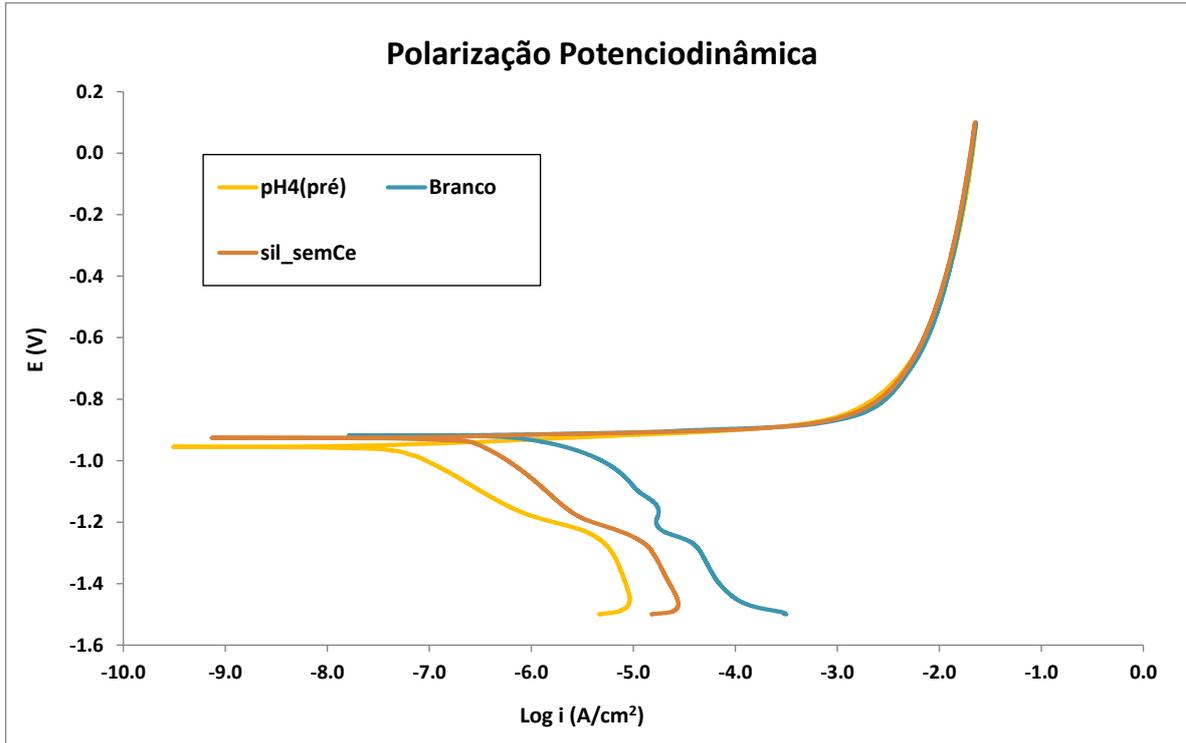


Figura 37 - Curvas de polarização potenciodinâmica após 5400s de imersão em NaCl 0,1M para as amostras revestidas com as soluções precursoras com pH4(pré) e sil_semCe (amostra revestida com silano sem inibidor) e para o branco.

A Figura 38 apresenta os resultados de impedância eletroquímica em diagramas de Nyquist após 3h de imersão em NaCl 0,1M para as amostras. Pode-se perceber que o desempenho de todas as amostras revestidas é bastante superior à amostra branco sem revestimento. Além disso, todas as amostras revestidas apresentam um arco capacitivo em altas frequências associado ao revestimento silano e um arco em menores frequências associado à contribuição da camada de óxido nativo na interface. A Figura 39 apresenta os diagramas de Bode, onde pode-se confirmar a presença da constante de tempo em maiores frequências que está relacionada ao revestimento silano e a resistência à transferência de carga. A amostra pH3 apresenta uma constante de tempo alargada em altas e médias frequências associada a sobreposição de pelo menos duas constantes de tempo. A resistência total das amostras em ordem decrescente é: pH4(pré) > pH4 > pH3 > pH5 > sil_semCe >> branco.

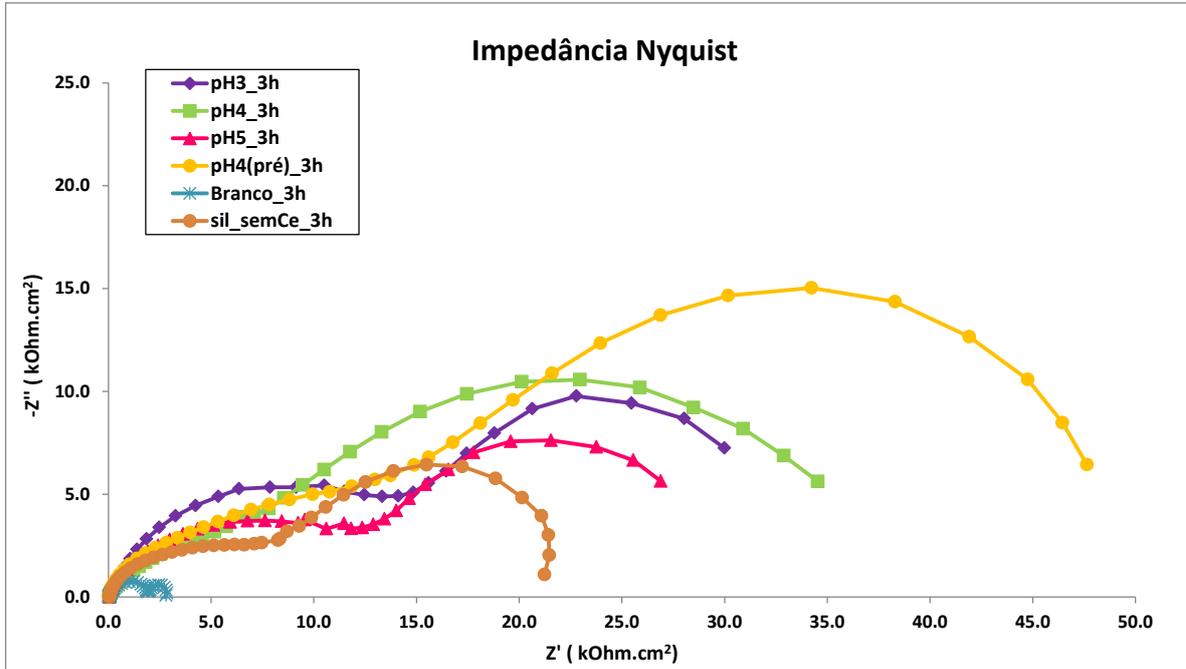


Figura 38 – Curvas de EIE após 3h de imersão em NaCl 0,1M para as amostras revestidas com as soluções precursoras com pH3, pH4, pH5, pH4(pré), sil_semCe (amostra revestida com silano sem inibidor) e branco (amostra sem revestimento).

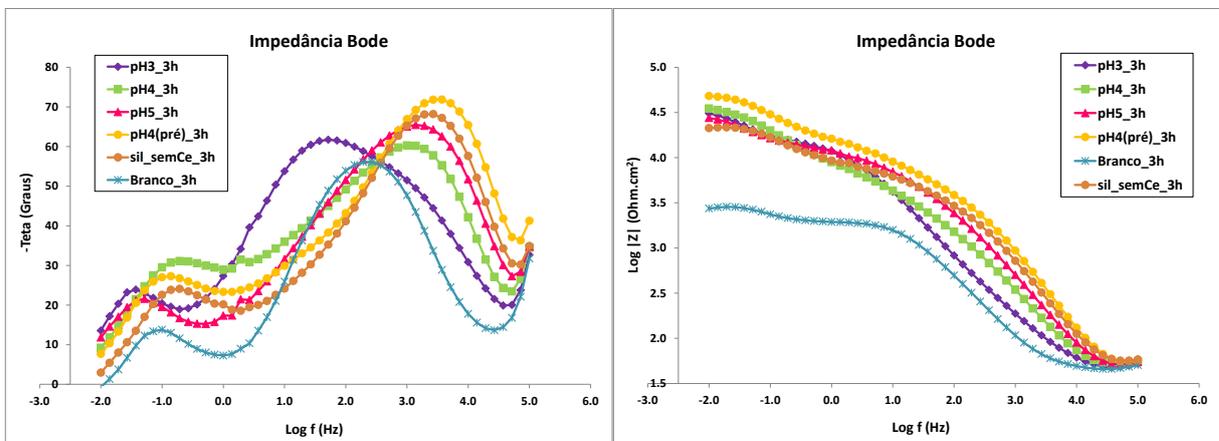


Figura 39 - Curvas de EIE após 3h de imersão em NaCl 0,1M para as amostras revestidas com as soluções precursoras com pH3, pH4, pH5, pH4(pré), sil_semCe (amostra revestida com silano sem inibidor) e branco (amostra sem revestimento).

Os diagramas de Nyquist e Bode para as amostras após 24h de imersão no eletrólito estão apresentados na Figura 40 e Figura 41. Pode-se perceber que as amostras pH4, pH5 e pH4(pré) apresentam pelo menos duas constantes de tempo, em altas frequências associada ao filme silano e em menores frequências devido à contribuição do óxido nativo na interface. Quando o eletrólito alcança o substrato, a proteção dos filmes silano dopados é mantida pelo bloqueio dos poros através

da precipitação de óxidos/hidróxidos de cério. Embora todas as amostras tenham apresentado redução de resistência total com o tempo de imersão em NaCl, a amostra revestida com o silano sem adição do inibidor já apresenta considerável perda de propriedades do filme silano, indicado pela diminuição acentuada dos arcos capacitivos de alta e baixa frequências. O gráfico da Figura 42 mostra a redução percentual da resistência real em 10mHz após 3h e 24h de imersão no eletrólito NaCl para todas as amostras. Enquanto a redução percentual da resistência real em 10mHz para as amostras com inibidor ficou em torno de 50%, para o silano sem inibidor essa redução foi de 80%.

Para a amostra pH3 verificou-se a existência de uma constante de tempo alargada em médias frequências possivelmente devido à sobreposição de pelo menos duas constantes de tempo, como comentado anteriormente. Esta constante de tempo em médias frequências estaria associada ao revestimento formado pelo óxido/hidróxido de cério e pelo silano, reforçando as hipóteses levantadas anteriormente nos ensaios de polarização potenciodinâmica. Além disso, a amostra pH3 já apresenta uma contribuição difusional relacionada aos poros do revestimentos e aos caminhos para penetração do eletrólito.

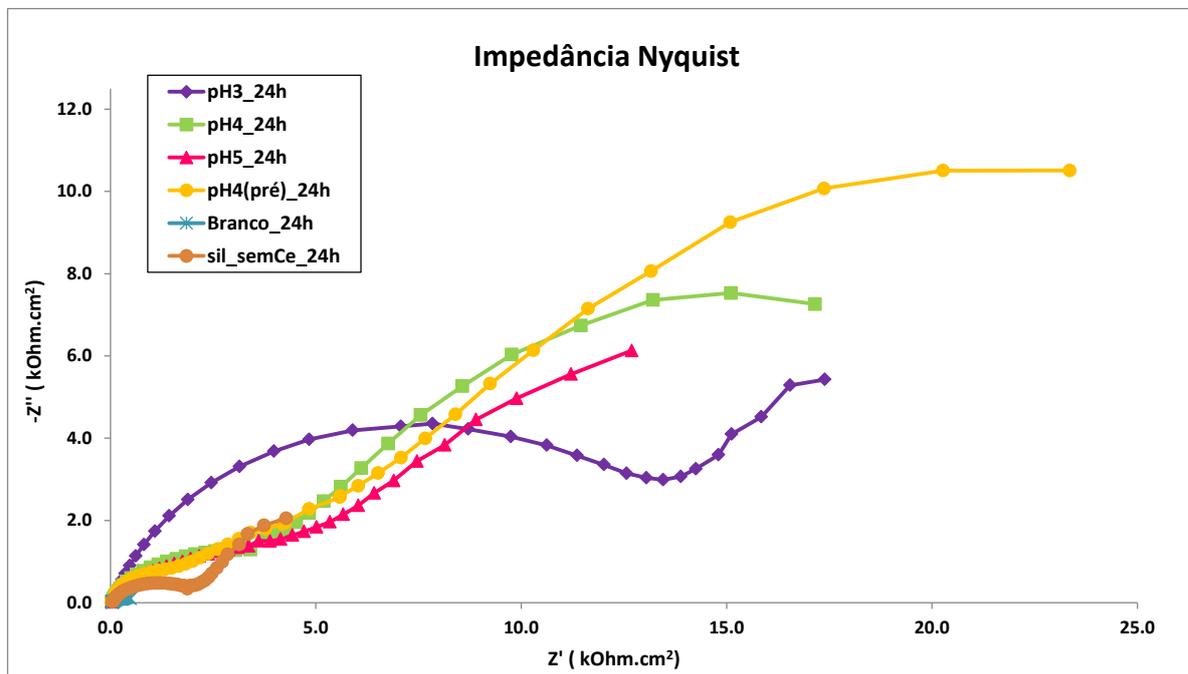


Figura 40 - Curvas de EIE após 24h de imersão em NaCl 0,1M para as amostras revestidas com as soluções precursoras com pH3, pH4, pH5, pH4(pré), sil_semCe (amostra revestida com silano sem inibidor) e branco (amostra sem revestimento).

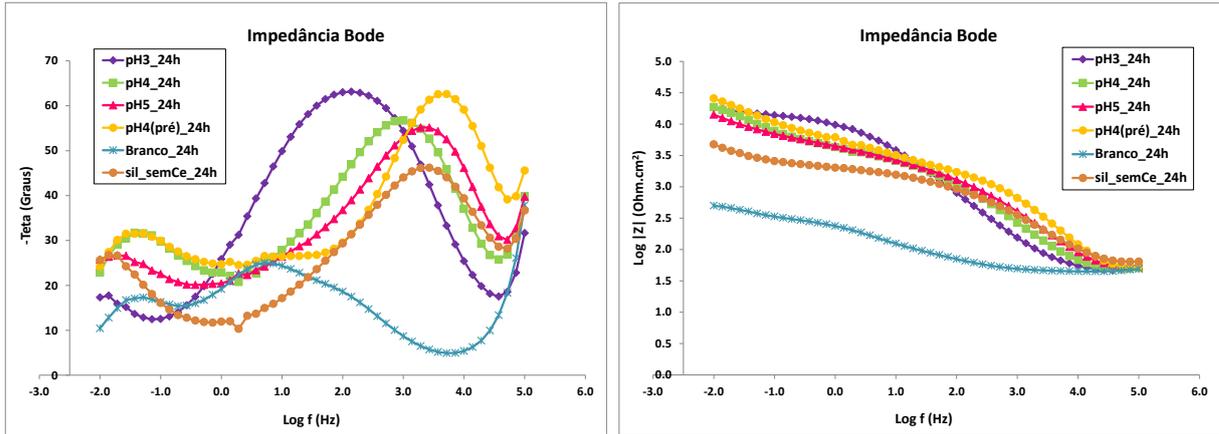


Figura 41 - Curvas de EIE após 24h de imersão em NaCl 0,1M para as amostras revestidas com as soluções precursoras com pH3, pH4, pH5, pH4(pré), sil_semCe (amostra revestida com silano sem inibidor) e branco (amostra sem revestimento).

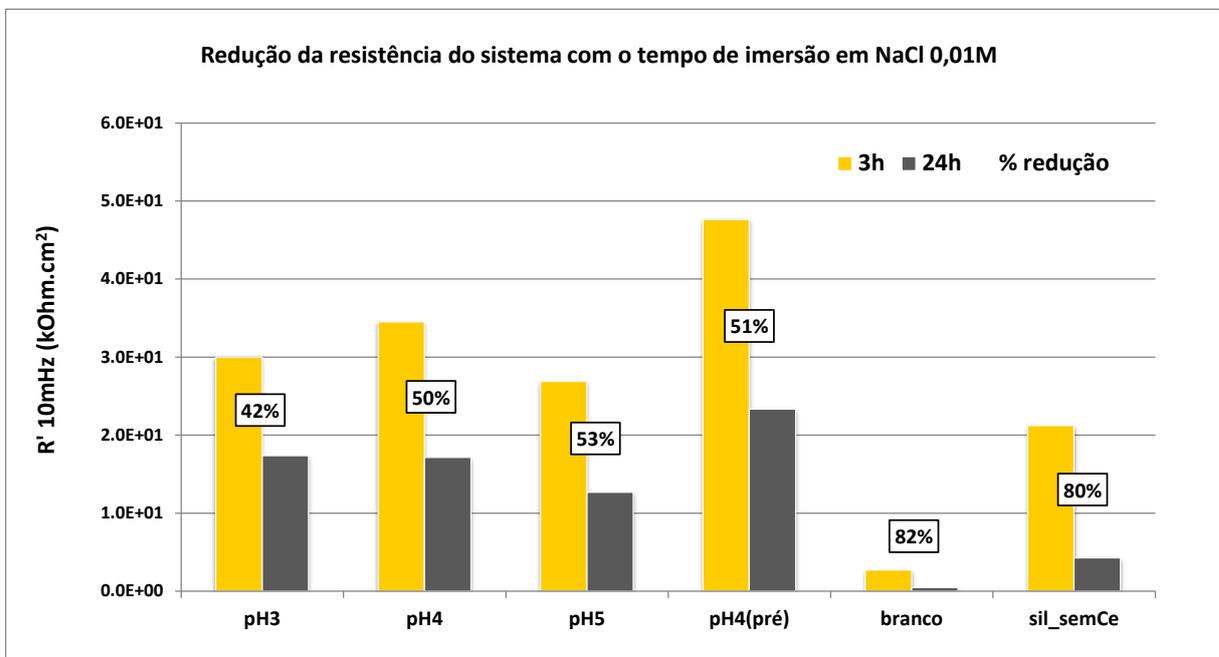


Figura 42 - Resistência real em 10mHz para as amostras revestidas com as soluções precursoras e para o branco após 3h e 24h de imersão em NaCl 0,01M e redução percentual dessa resistência com aumento do tempo de imersão de 3h para 24h.

A Figura 43 e a Figura 44 apresentam os diagramas de EIE para as amostras após 96h de imersão em NaCl. A amostra sem inibidor já não apresenta propriedades protetivas nesse tempo de imersão e observa-se apenas a constante de tempo associada ao processo corrosivo. Todas as amostras dopadas apresentam redução na resistência, mas ainda apresentam um efeito protetivo e pode-se identificar pelo menos uma constante de tempo em maiores frequências associada ao filme silano e aos óxidos/hidróxidos de cério. Logo, a adição de inibidor melhora significativamente o desempenho do revestimento. Neste tempo de imersão, a amostra pH4 evidencia a presença de

duas constantes de tempo sobrepostas o que pode ser um indicio de que o cério está efetivamente atuando como inibidor mantendo a resistência dos filmes com o tempo de imersão no eletrólito.

Para este tempo de imersão, todas as amostras dopadas apresentam valores de resistência semelhantes o que indica que o filme silano perdeu propriedades e a contribuição para o efeito protetivo é principalmente devido à formação dos óxidos/hidróxidos de cério. Além disso, para este tempo de imersão, todas as amostras dopadas apresentam uma contribuição difusional relacionada aos poros dos revestimentos e aos caminhos para penetração do eletrólito.

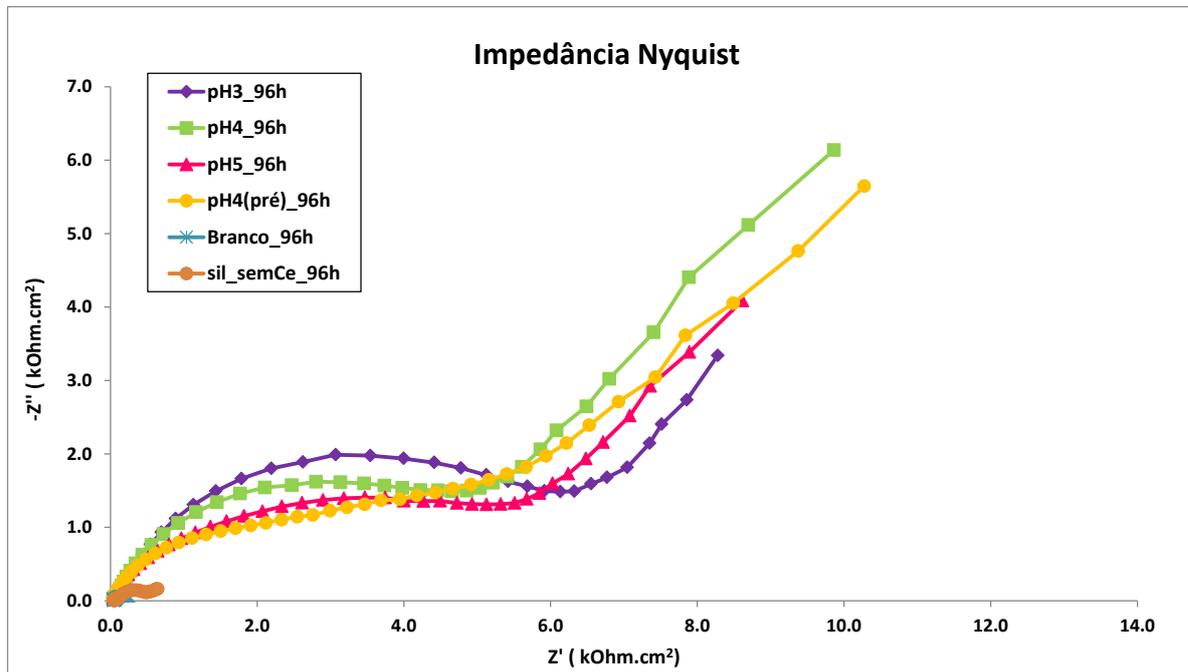


Figura 43 - Curvas de EIE após 96h de imersão em NaCl 0,1M para as amostras revestidas com as soluções precursoras com pH3, pH4, pH5, pH4(pré), sil_semCe (amostra revestida com silano sem inibidor) e branco (amostra sem revestimento).

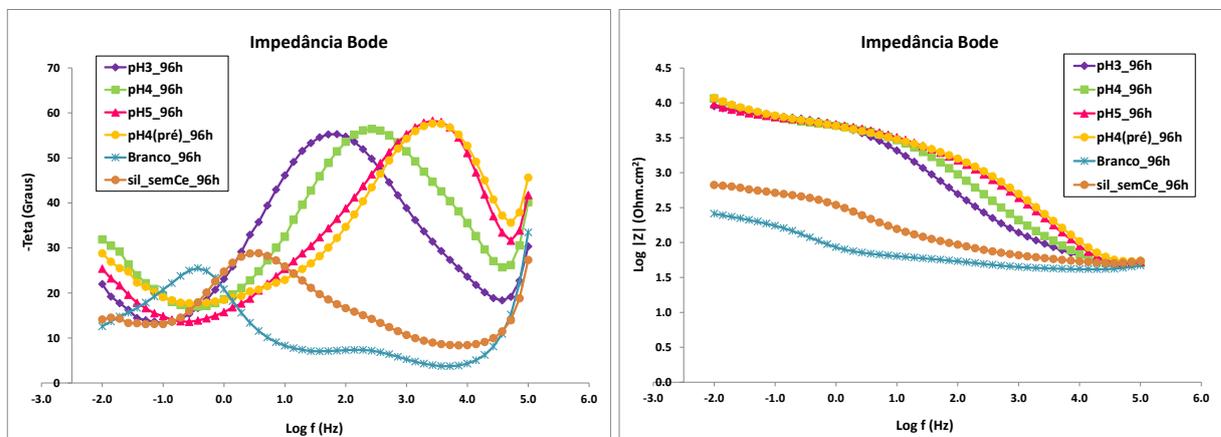


Figura 44 - Curvas de EIE após 96h de imersão em NaCl 0,1M para as amostras revestidas com as soluções precursoras com pH3, pH4, pH5, pH4(pré), sil_semCe (amostra revestida com silano sem inibidor) e branco (amostra sem revestimento).

A Tabela 5 mostra o resultado da avaliação das peças revestidas durante o ensaio de câmara úmida e a Figura 45 apresenta uma foto das peças revestidas após as 672h de ensaio. Ao final do ensaio, as amostras pH4 e pH4(pré) apresentaram uma superfície com menos produto de corrosão visível confirmando que esses filmes tem melhores propriedades. A amostra pH3 apresentou áreas com corrosão em 192h de ensaio e após as 360h apresentou corrosão parcial. A amostra sil_semCe resistiu até 528h, mas ao final do ensaio também apresentou corrosão parcial. Os resultados de câmara úmida confirmam os resultados obtidos no ensaio de EIE para a amostra sil_semCe que apresentou uma boa proteção inicial mas com uma queda acentuada das propriedades protetivas com o tempo de contato com o eletrólito.

Os resultados de câmara úmida para a amostra pH3 são contrastantes com os resultados de EIE. No ensaio de EIE, a amostra pH3 apresentou um bom desempenho do filme, no entanto, em câmara úmida a amostra aparentemente apresentou pior desempenho que a amostra sem inibidor (sil_semCe). Uma análise por microscópio ótico da superfície desses revestimentos após as 672h de câmara úmida demonstrou que a amostra pH3 e a amostra sil_semCe, mesmo ambas apresentando corrosão parcial, tem propriedades distintas. A Figura 46 mostra as micrografias obtidas para estas duas amostras. Pode-se perceber que o óxido de zinco formado sobre a amostra pH3 é contínuo. Já o óxido de zinco formado sobre a amostra sem inibidor é heterogêneo crescendo preferencialmente em núcleos. Esta constatação pode explicar porque o desempenho da amostra pH3 no ensaio de EIE foi superior ao da amostra sem inibidor. O filme de óxido contínuo formado sobre a amostra pH3 oferece proteção ao substrato. É possível que o filme formado sobre essa amostra tenha apresentado esse efeito devido à contribuição dos óxidos/hidróxidos de cério depositados nas regiões catódicas durante o processo corrosivo.

O baixo desempenho da amostra pH5 pode estar relacionado com a formação de um revestimento macroscopicamente heterogêneo. No ensaio de EIE, foram levantadas 5 curvas para 3 amostras diferentes obtidas da mesma forma e não foi possível obter reprodutibilidade dos resultados. Uma hipótese é que a presença de precipitados na solução precursora neste pH tenha acarretado em um filme macroscopicamente heterogêneo.

Tabela 5 - Avaliação das amostras revestidas no ensaio de câmara úmida durante 672h. Legenda: B0 (Perfeito), B1 (Pontos em áreas localizadas), B2 (Pontos em geral), B3 (Áreas localizadas), B4 (Parcial: pontos e áreas) e B5 (Total).

Tempo (h)	Até 168	192	216	240	264	336	360	384	408	432	504	528	552	576	600	672
pH3	B0	B3	B3	B3	B3	B3	B4									
pH4	B0	B0	B0	B0	B0	B0	B0	B0	B0	B0	B0	B0	B0	B0	B1	B2
pH5	B0	B0	B0	B0	B0	B0	B1	B3	B3							
pH4(pré)	B0	B0	B0	B0	B0	B0	B0	B0	B0	B0	B0	B1	B1	B1	B1	B1
sil_semCe	B0	B0	B0	B0	B0	B0	B0	B0	B0	B0	B0	B1	B1	B2	B2	B4

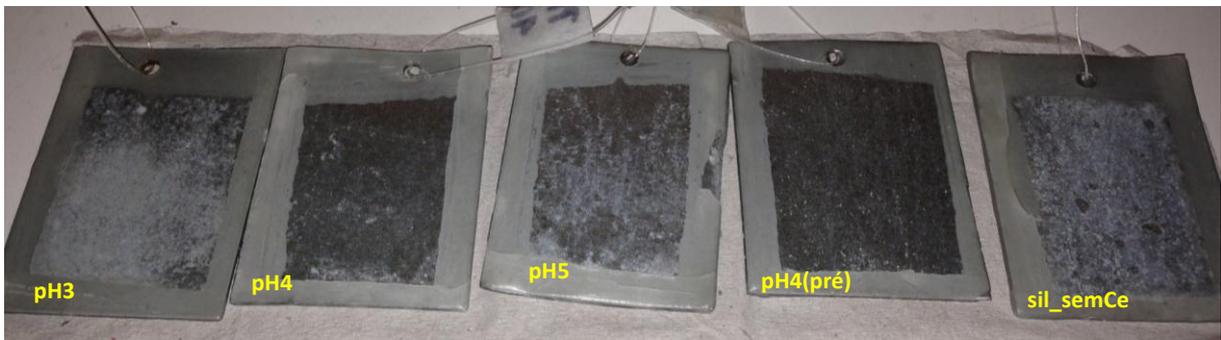


Figura 45 - Imagem das amostras revestidas após 672h de exposição em câmara úmida.

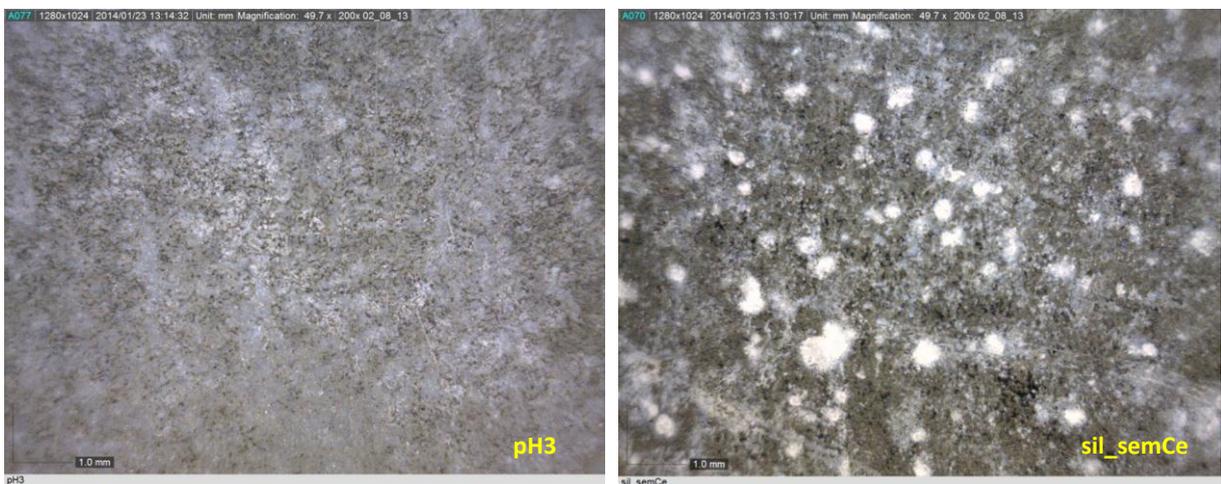
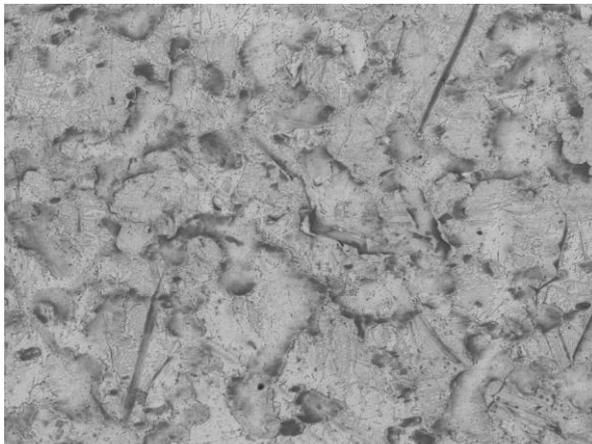
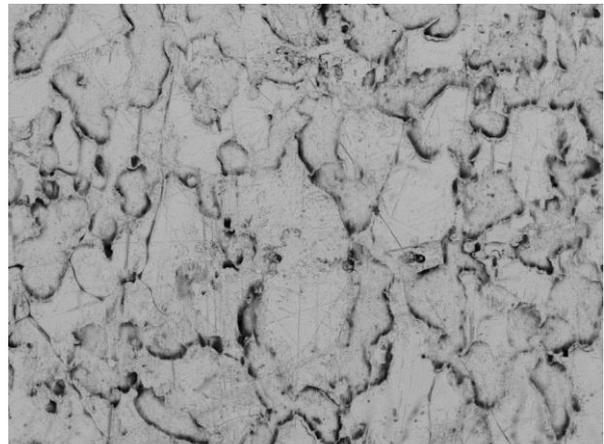


Figura 46 - Imagens de microscopia ótica das amostras pH3 e sil_semCe após 672h de câmara úmida mostrando o produto de corrosão formado sobre as peças. Aumento 49,7x.

A Figura 47 apresenta imagens de MEV para as amostras pH3 e pH4(pré). Pode-se perceber que a superfície das amostras tem uma aparência diferente. A Figura 48 e a Figura 49 apresentam imagens de MEV para as mesmas amostras com maior ampliação e apresentam também os espectros de EDS obtidos nos pontos indicados nas imagens. Em todos os espectros pode-se constatar a presença de silício, confirmando assim a formação do revestimento. Pode-se constatar também que a superfície das amostras é composta por zonas claras e zonas mais escuras e que a intensidade dos picos de silício é mais alta nas zonas escuras. É provável que o filme tenha se formado com maior espessura nas zonas mais escuras. Pode-se confirmar então que o filme formado nas duas amostras não é uniforme nem homogêneo, podendo apresentar poros e/ou zonas de menor espessura. A amostra pH4(pré) apresenta zonas escuras mais intensas o que poderia indicar a formação de um filme mais espesso. Ainda, a superfície da amostra pH3 aparentemente apresenta reentrâncias não observadas na superfície da amostra pH4(pré), como mostrado na região em destaque na imagem da Figura 49. Essas reentrâncias podem ter se formado durante o processo de deposição do revestimento devido ao menor pH da solução precursora. Com isso, ocorreu corrosão do substrato e formação dessas reentrâncias onde o filme silano e óxidos/hidróxidos de cério também foram depositados.

(a) pH3

TM3000_9450 2014/03/27 17:25 HL D8.4 x200 500 um
15 kV

(b) pH4(pré)

TM3000_9452 2014/03/27 17:39 HL D8.4 x200 500 um
15 kV

Figura 47 - Imagem de MEV para as amostras pH3 (a) e pH4(pré) (b).

pH4(pré)

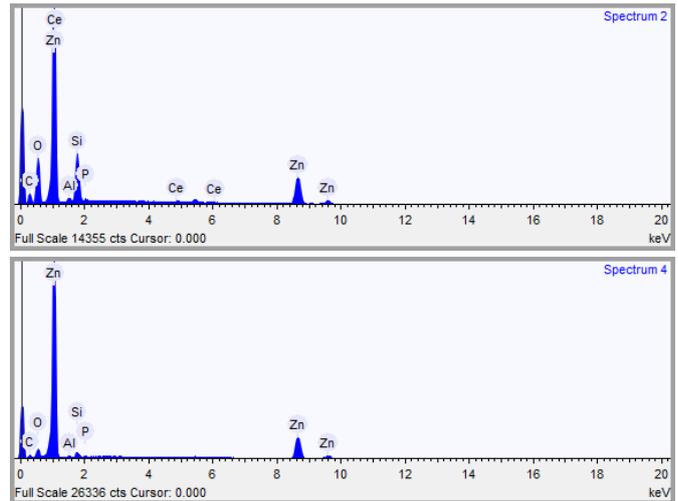
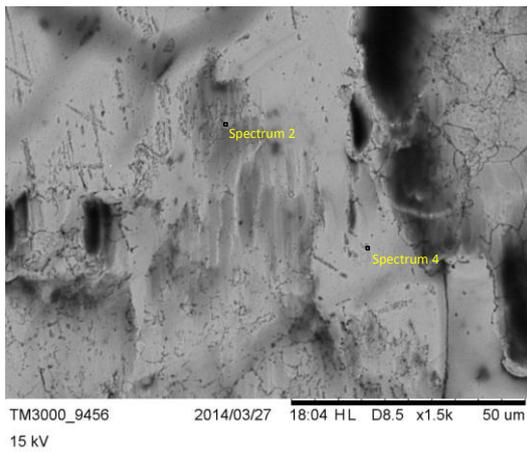


Figura 48 - Imagem de MEV para a amostra pH4(pré) e espectros de EDS para os dois pontos indicados na imagem.

pH3

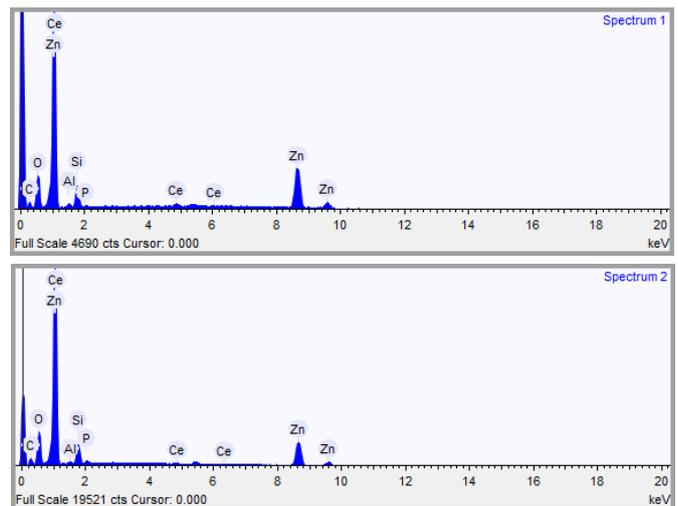
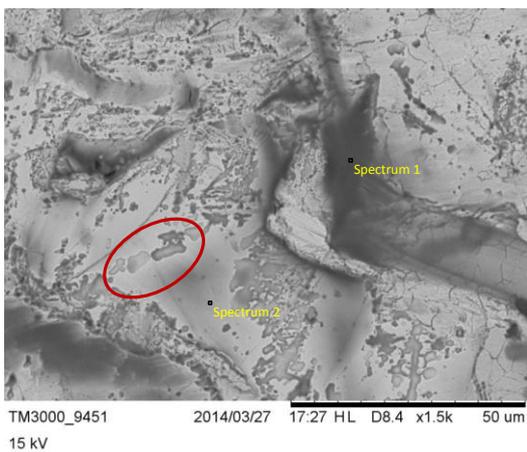


Figura 49 - Imagem de MEV para a amostra pH3 com ampliação de 1500x e espectros de EDS para os dois pontos indicados na imagem. Região em destaque no círculo vermelho mostrando as reentrâncias formadas na superfície da amostra.

Os resultados apresentados mostraram que o pH e o procedimento de preparo da solução precursora interferem nas propriedades protetivas do filme silano formado. A manutenção do pH em torno de 4 durante o preparo da solução parece ser o melhor procedimento.

5.4 Avaliação do envelhecimento da solução precursora nas propriedades do filme

Após a avaliação das propriedades dos revestimentos obtidos a partir de soluções precursoras com diferentes pHs, a solução pH4(pré) foi selecionada para um estudo do envelhecimento dessa solução com o tempo de estocagem. A solução pH4(pré) foi escolhida porque os revestimentos obtidos a partir dessa solução tiveram os melhores resultados. Por se tratar de um processo sol-gel, a solução precursora para obtenção de revestimentos organosilanos tem uma vida útil limitada. Logo, é importante compreender a influência desse tempo de estocagem nas propriedades dos revestimentos obtidos. O tempo de 24h (1dia) de estocagem da solução para hidrólise, utilizado também para as amostras apresentadas na seção anterior, foi utilizado como o padrão sendo considerado como a solução fresca.

A Figura 50 apresenta as curvas de polarização potenciodinâmica para as amostras obtidas a partir da solução pH4(pré) estocada por 1 dia, 1.5 mês, 3 meses e 5 meses. Pode-se perceber que as amostras não apresentam indícios de efeito eletroquímico e atuam principalmente como barreira. As amostras revestidas a partir da solução estocada por 1.5 mês, 3 meses e 5 meses apresentam maiores densidades de corrente de corrosão em relação à amostra revestida a partir da solução fresca (1 dia de estocagem). Logo, pode-se concluir que o revestimento silano obtido a partir de soluções envelhecidas tem propriedades inferiores devido à condensação das moléculas de silanol em solução. A condensação das moléculas de silanol em solução reduz o número de grupos OH disponíveis para reagir com a superfície metálica e para formar o filme, com isso formam-se filmes mais heterogêneos (13). Além disso, a presença de moléculas já condensadas na deposição do revestimento pode acarretar em maior tensão de evaporação durante a secagem levando à formação de trincas (9).

Pode-se supor também que o tempo de estocagem tenha algum efeito no inibidor nitrato de cério. A Figura 51 compara as curvas de polarização para a amostra obtida a partir da solução pH4(pré) fresca e a parti da solução envelhecida por 5 meses com a amostra obtida a partir da solução fresca de silano sem inibidor (sil_semCe). Pode-se perceber que a amostra revestida a partir da solução envelhecida por 5 meses e a amostra sil_semCe apresentam densidades de corrente de corrosão comparáveis. Logo, a amostra revestida a partir da solução envelhecida por 5 meses teve suas propriedades reduzidas em relação à amostra revestida com a solução fresca, e mesmo assim não apresentou ativação do efeito inibidor, aproximando-se do comportamento de uma amostra revestida com silano sem inibidor. Uma hipótese é que os íons de cério tenham precipitado em solução com o tempo de estocagem, embora nenhum precipitado fosse visível após os 5 meses de estocagem.

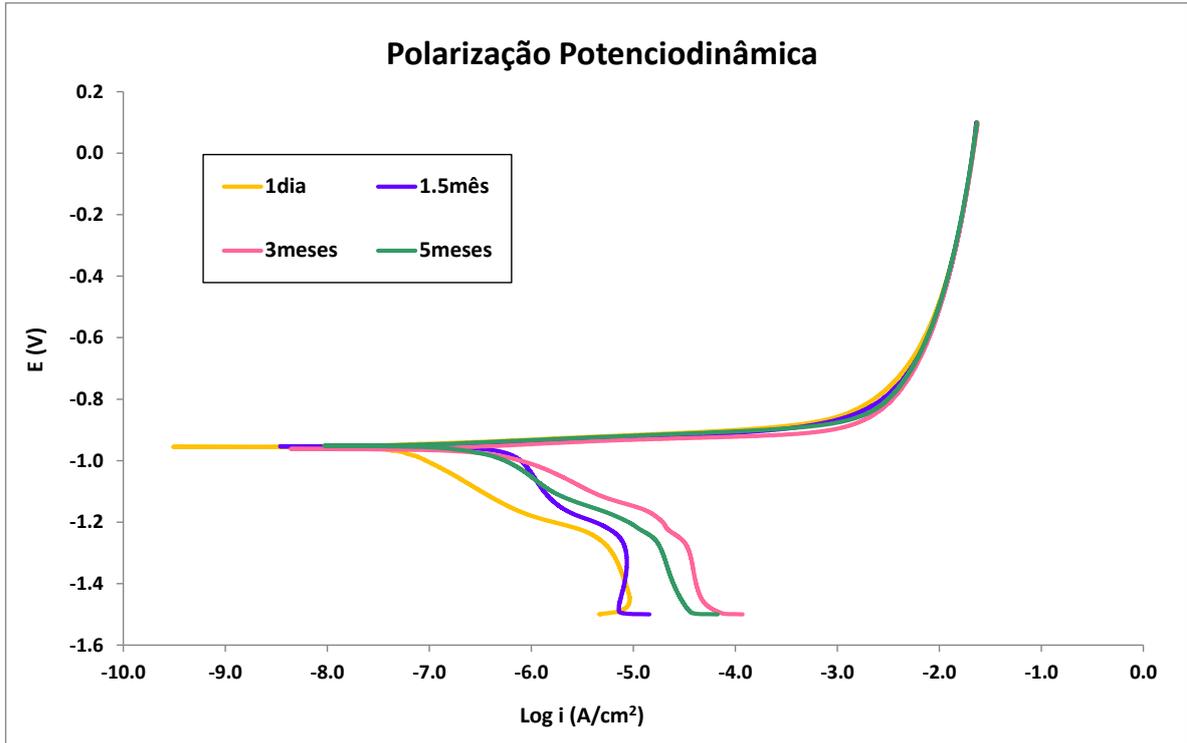


Figura 50 – Curvas polarização potenciodinâmica após 5400s de imersão em NaCl 0,1M para as amostras revestidas com a solução pH4(pré) após 1dia de estocagem (solução fresca) e após 1.5, 3 e 5 meses de estocagem (solução envelhecida).

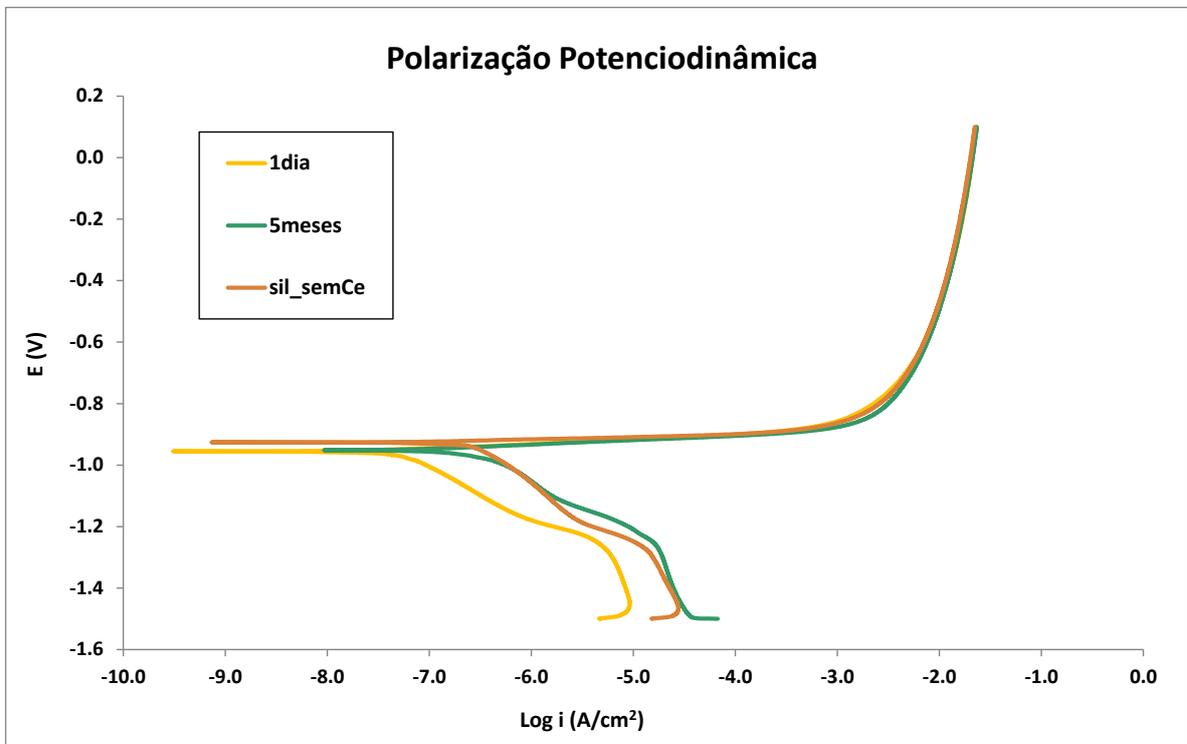


Figura 51 - Curvas polarização potenciodinâmica após 5400s em NaCl 0,1M para as amostras revestidas com a solução pH4(pré) após 1dia de estocagem (solução fresca) e após 5 meses de estocagem e para a amostra sil_semCe.

A Figura 52 e a Figura 53 apresentam os diagramas de impedância eletroquímica para as amostras obtidas a partir da solução pH4(pré) estocada por 1 dia, 1.5 mês, 3 meses e 5 meses. Como comentado na seção anterior, as curvas apresentam um arco em altas frequências associado ao revestimento silano e uma contribuição da camada de óxido nativo na interface em menores frequências. A resistência total da amostra obtida a partir da solução fresca (1 dia) em comparação com a resistência total da amostra obtida após 1.5 mês de estocagem da solução apresenta uma queda acentuada, ou seja, a estocagem da solução reduz as propriedades protetivas do filme. A resistência dos revestimentos obtidos a partir dos diferentes tempos de estocagem da solução em ordem decrescente é: 1 dia > 1.5 mês > 3 meses ≈ 5 meses.

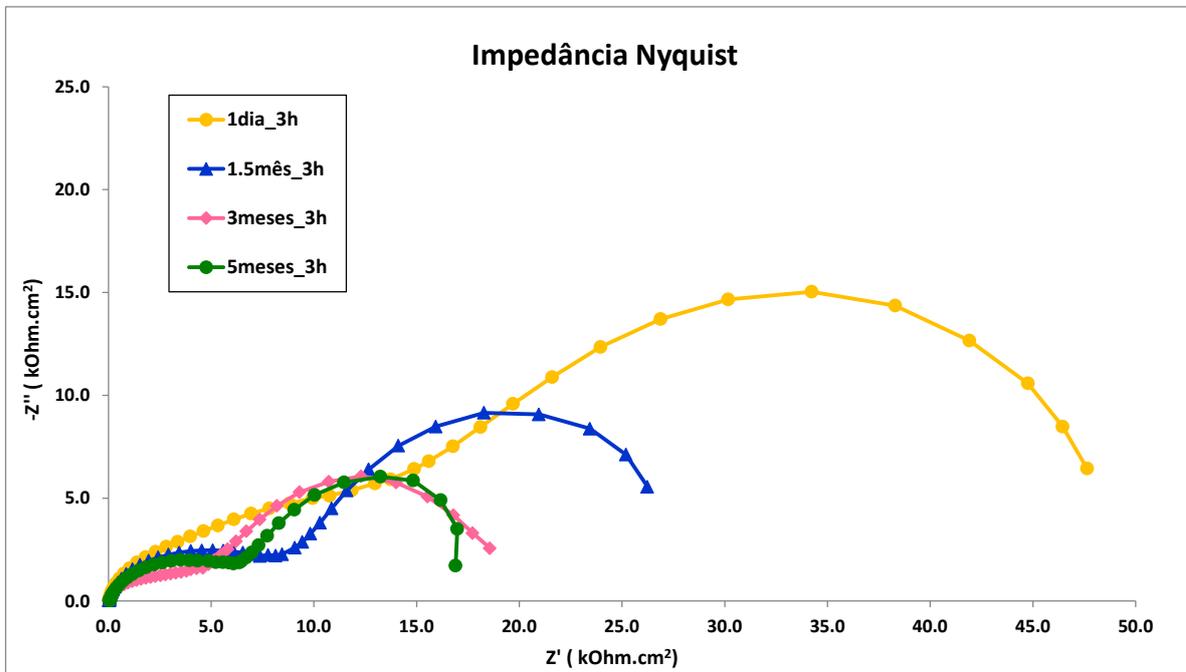


Figura 52 - Curvas de EIE após 3h de imersão em NaCl 0,1M para as amostras revestidas com a solução precursora pH4(pré) após 1dia de estocagem (solução fresca) e após 1.5, 3 e 5 meses de estocagem (solução envelhecida).

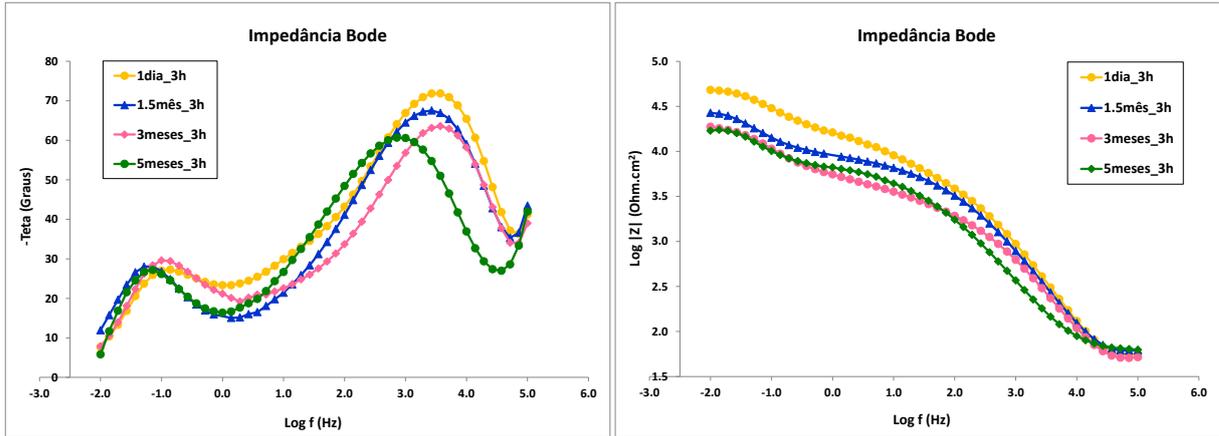


Figura 53 - Curvas de EIE após 3h de imersão em NaCl 0,1M para as amostras revestidas com a solução precursora pH4(pré) após 1dia de estocagem (solução fresca) e após 1.5, 3 e 5 meses de estocagem (solução envelhecida).

A Figura 54 e a Figura 55 apresentam as curvas de Nyquist e Bode para as mesmas amostras após 24h de imersão em NaCl. Pode-se perceber que a amostra obtida a partir da solução estocada por 5 meses apresenta uma redução da constante de tempo em altas frequências demonstrando que o revestimento silano apresentou acentuada redução de propriedades protetivas. Isso deve-se a formação de um revestimento mais heterogêneo que facilita a penetração de água e reversão das ligações siloxano e metalosiloxano. Mesmo com a redução das propriedades do filme silano, a amostra obtida com a solução envelhecida por 5 meses não apresentou a evolução de um pico em médias frequências que poderia estar associado com a deposição de óxidos/hidróxidos de cério. Os resultados de EIE para esta amostra são próximos dos resultados obtidos para a amostra revestida com a solução fresca de silano sem inibidor (sil_semCe), reforçando que o envelhecimento da solução pode ter alguma influência nos íons de cério presentes em solução.

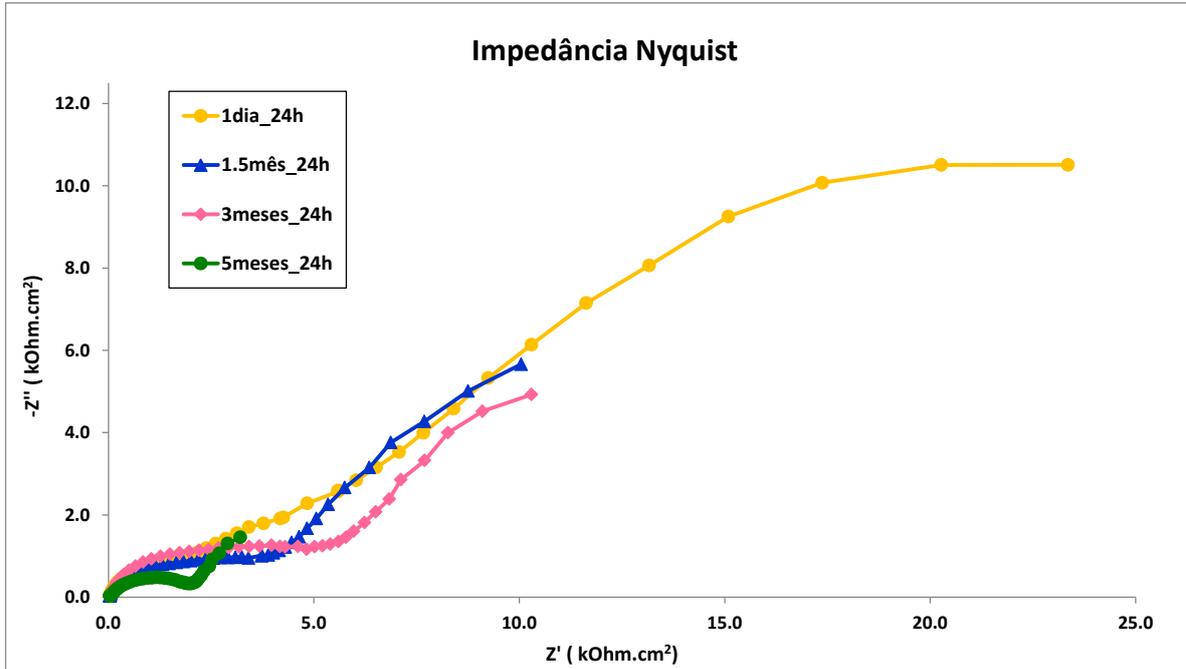


Figura 54 - Curvas de EIE após 24h de imersão em NaCl 0,1M para as amostras revestidas com a solução precursora pH4(pré) após 1dia de estocagem (solução fresca) e após 1.5, 3 e 5 meses de estocagem (solução envelhecida).

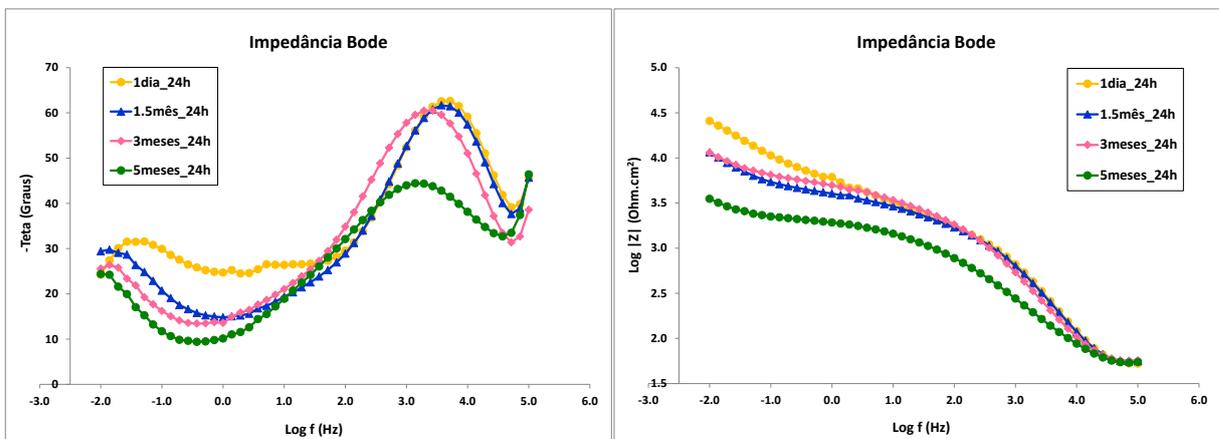


Figura 55 - Curvas de EIE após 24h de imersão em NaCl 0,1M para as amostras revestidas com a solução precursora pH4(pré) após 1dia de estocagem (solução fresca) e após 1.5, 3 e 5 meses de estocagem (solução envelhecida).

O gráfico da Figura 56 mostra a redução da resistência real em 10mHz para 3h de imersão em NaCl com o aumento do tempo de estocagem da solução. Pode-se perceber que a resistência tem uma redução acentuada após 1.5 mês de estocagem da solução e em seguida apresenta uma tendência de estabilização para 3 e 5 meses de estocagem da solução. Conforme comentado na seção 3.3, alguns estudos (15) (16) verificaram que a proporção de oligômeros e moléculas de silano

condensadas em solução tende a diminuir nos 2,5 primeiros meses de estocagem da solução e depois torna-se estável.

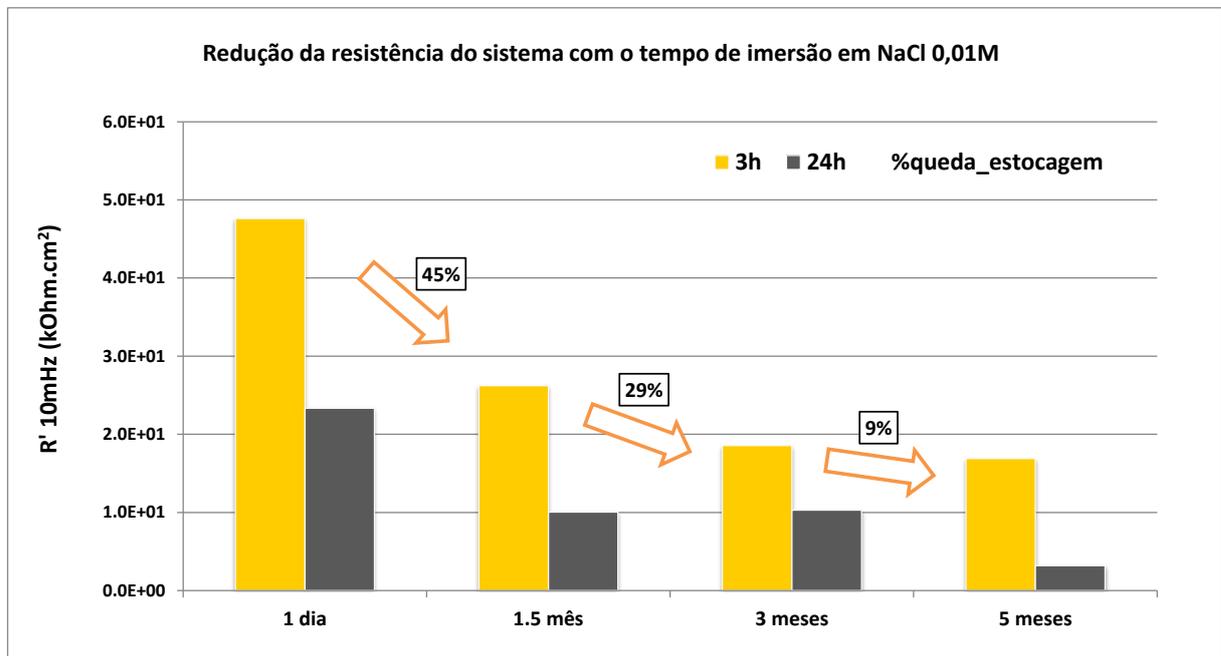


Figura 56 - Resistência real em 10mHz para as amostras revestidas com a solução precursora pH4(pré) fresca (1 dia) e após 1.5 mês, 3 meses e 5 meses de estocagem dessa solução. Resistência medida após 3h e 24h de imersão no eletrólito NaCl 0,01M e redução percentual da resistência de 3h com o aumento do tempo de estocagem da solução precursora.

A Figura 57 e a Figura 58 apresentam as curvas de Nyquist e Bode para as mesmas amostras após 96h de imersão em NaCl. As amostras obtidas com a solução envelhecida por 3 e 5 meses já não apresentam propriedades protetivas do filme silano para este tempo de imersão em NaCl, como pode ser observado no diagrama de Bode pelo aparecimento de outras constantes de tempo relacionadas ao processo corrosivo. Pode-se concluir que a solução precursora para deposição do revestimento silano apresenta uma acentuada perda de propriedades com o tempo de estocagem. O revestimento obtido com a solução envelhecida por 1.5 mês mantém propriedades razoáveis, embora menores que o revestimento obtido com a solução fresca. Os revestimentos obtidos com a solução envelhecida por 3 e 5 meses apresentam propriedades protetivas apenas para curtos tempos de contato com o eletrólito NaCl.

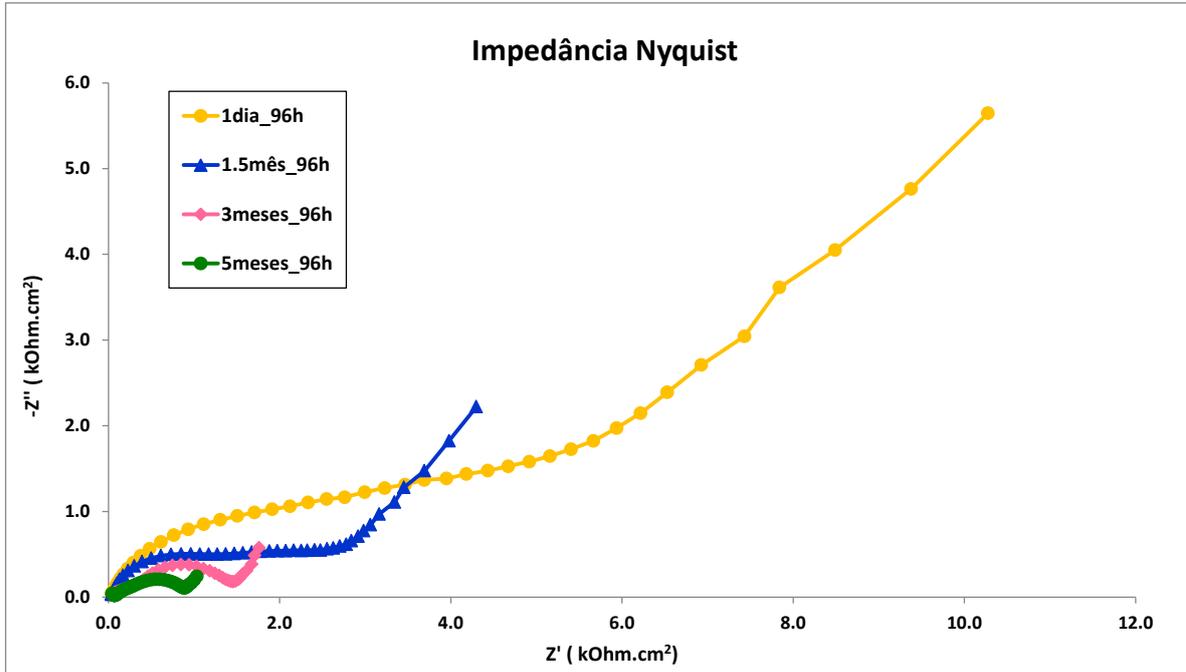


Figura 57 - Curvas de EIE após 96h de imersão em NaCl 0,1M para as amostras revestidas com a solução precursora pH4(pré) após 1dia de estocagem (solução fresca) e após 1.5, 3 e 5 meses de estocagem (solução envelhecida).

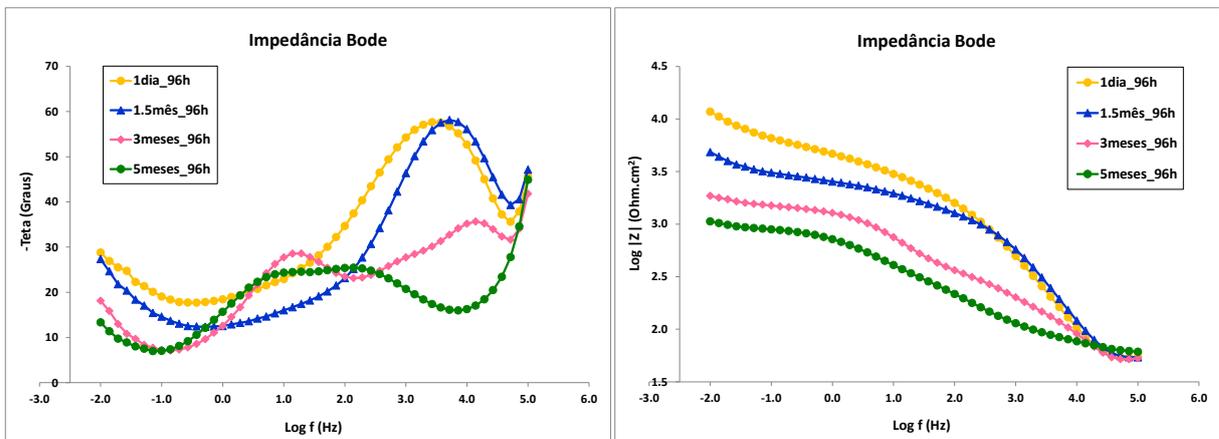


Figura 58 - Curvas de EIE após 96h de imersão em NaCl 0,1M para as amostras revestidas com a solução precursora pH4(pré) após 1dia de estocagem (solução fresca) e após 1.5, 3 e 5 meses de estocagem (solução envelhecida).

A Tabela 6 apresenta o resultado do ensaio de câmara úmida para as peças revestidas com a solução fresca e com a solução envelhecida por 5 meses e para o branco e a Figura 59 apresenta uma foto dessas peças após as 672h de ensaio. O desempenho da peça revestida com a solução envelhecida é inferior ao desempenho da peça revestida com a solução fresca. A solução envelhecida por 5 meses forma filmes que oferecem proteção em relação à peça não revestida, no entanto, a proteção é apenas para menores tempos, confirmando os resultados eletroquímicos.

Tabela 6 - Avaliação do desempenho das amostras revestidas com a solução fresca (1 dia) e com a solução envelhecida (5 meses) e para a amostra branco no ensaio de câmara úmida durante 672h. Legenda: B0 (Perfeito), B1 (Pontos em áreas localizadas), B2 (Pontos em geral), B3 (Áreas localizadas), B4 (Parcial: pontos e áreas) e B5 (Total).

Tempo (h)	24h	Até 240h	264	336	360	384	408	432	504	528	552	576	600	624	648	672
1 dia	B0	B0	B0	B0	B0	B0	B0	B0	B0	B1						
5 meses	B0	B0	B0	B0	B1	B3	B3									
Branco	B4	B4	B5													

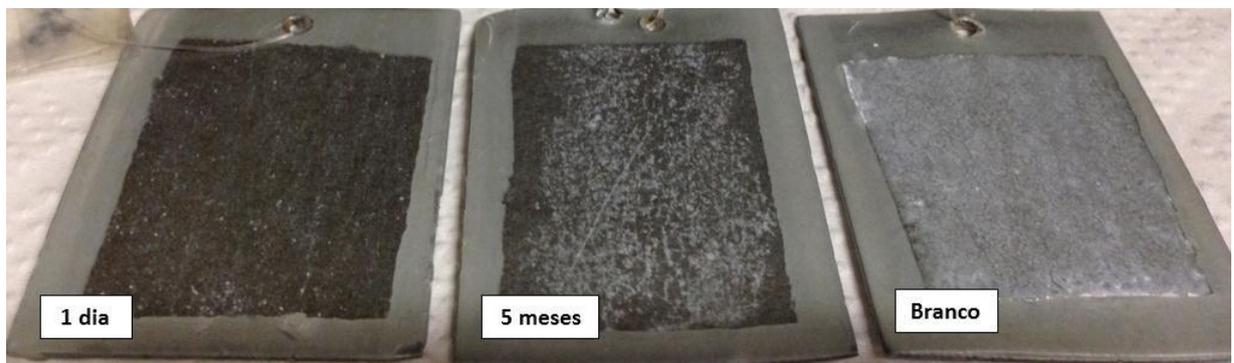


Figura 59 - Imagem das amostras após ensaio de câmara úmida durante 672h.

5.5 Estudo do envelhecimento do revestimento após deposição

O revestimento silano, como comentado, é bastante suscetível a interações com a água devido à reversibilidade da reação de condensação, e por isso, é fundamental que o revestimento formado seja hidrofóbico, principalmente quando utilizado sem um pós-tratamento de pintura. Um parâmetro importante a ser avaliado é a durabilidade desse revestimento silano com o tempo de estocagem da peça revestida e a influência da umidade do ar. Para tanto, peças revestidas com a solução pH4(pré) fresca foram estocadas em dessecador por tempos crescentes e avaliadas por polarização potenciodinâmica e espectroscopia de impedância eletroquímica após o tempo de

estocagem. As peças foram estocadas em um dessecador com sílica gel para garantir uma uniformidade da atmosfera evitando variações decorrentes de mudanças climáticas sazonais.

Na Figura 60 estão as curvas de polarização potenciodinâmica para as peças revestidas e estocadas por 1 semana, 1.5 mês e 5 meses. Não se pode perceber variação significativa no desempenho das amostras. As densidades de corrente de corrosão são próximas para os três tempos de estocagem. As amostras apresentam um efeito protetor de barreira conforme discutido anteriormente. A amostra 1 semana é a mesma amostra apresentada nas seções anteriores, pH4(pré) e 1 dia de hidrólise.

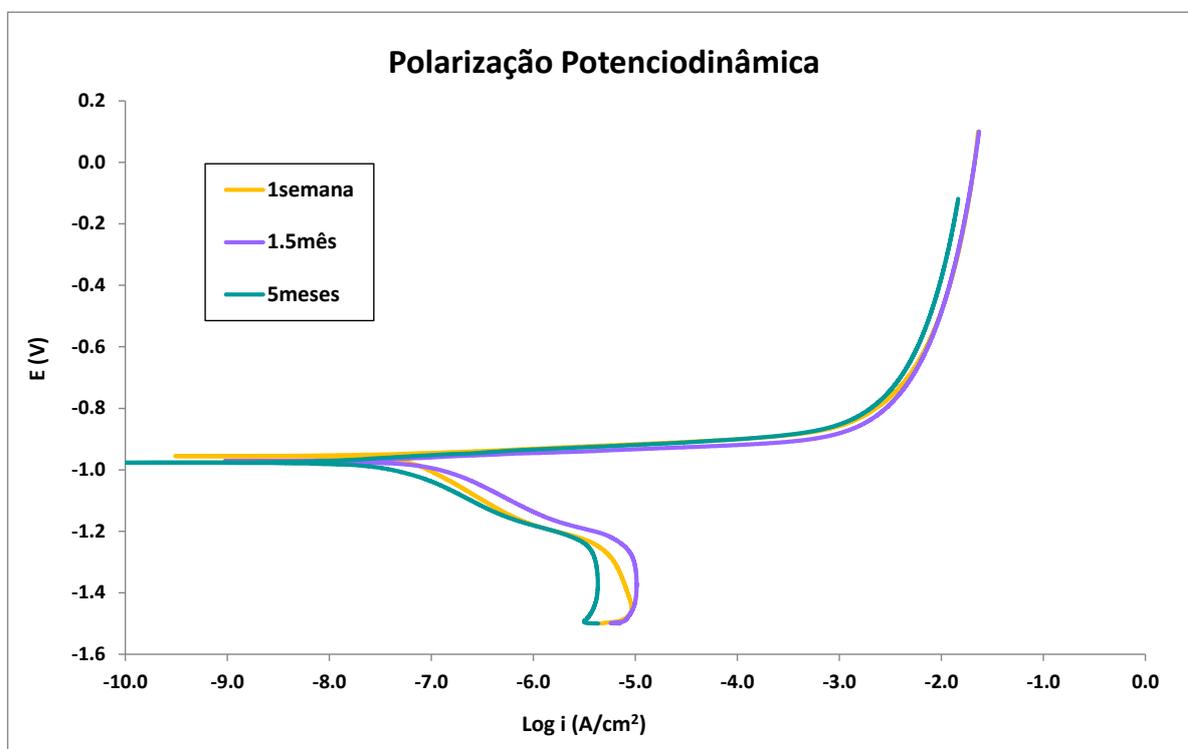


Figura 60 - Curvas polarização potenciodinâmica após 5400s de imersão em NaCl 0,1M para as amostras revestidas com a solução precursora pH4(pré) fresca. As amostras foram estocadas em dessecador por 1 semana, 1.5mês e 5 meses antes dos ensaios para avaliar o envelhecimento do revestimento sobre a peça.

A Figura 61 e a Figura 62 apresentam as curvas de Nyquist e Bode para as peças revestidas e estocadas por 1 semana, 1.5 mês e 5 meses após 3h de imersão no eletrólito NaCl. Para este tempo de imersão em NaCl a amostra estocada por 5 meses apresenta uma resistência um pouco maior que as amostras estocadas por tempo menor. O tempo de estocagem da peça revestida não apresentou influência negativa nas propriedades do revestimento formado. Logo, após a cura, o filme silano não se altera com o envelhecimento ao ar quando as amostras revestidas são estocadas em dessecador com baixa umidade.

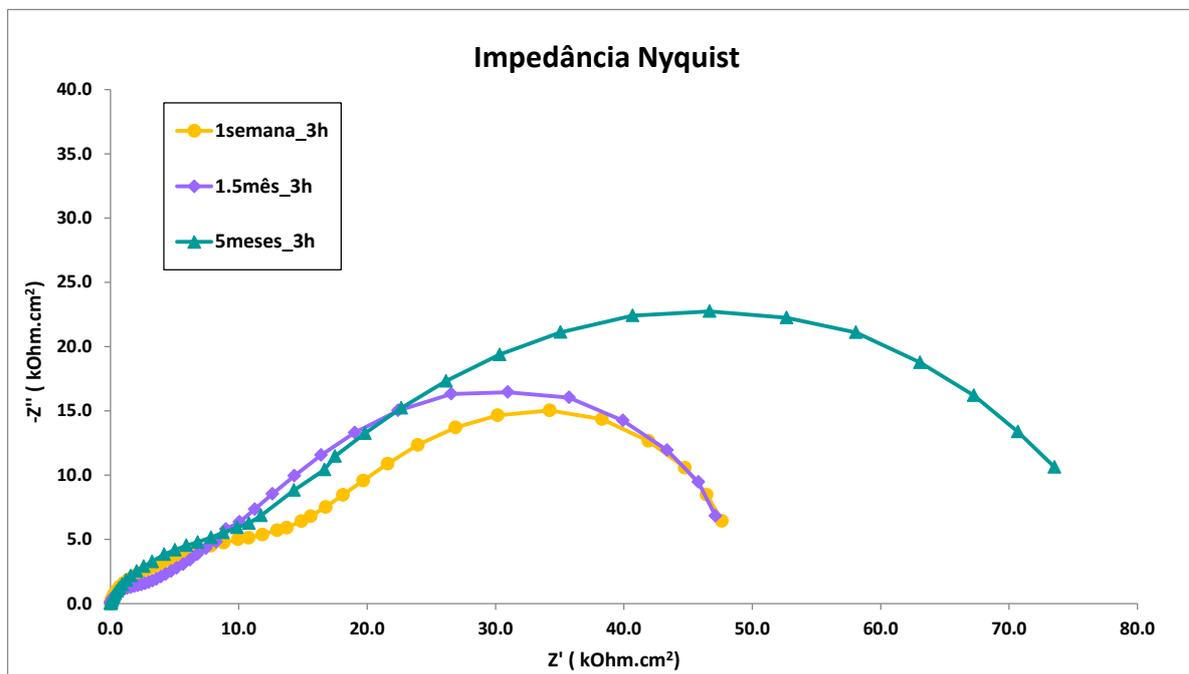


Figura 61 - Curvas de EIE após 3h de imersão em NaCl 0,1M para as amostras revestidas com a solução precursora pH4(pré) fresca. As amostras foram estocadas em dessecador por 1 semana, 1.5mês e 5 meses antes dos ensaios para avaliar o envelhecimento do revestimento sobre a peça.

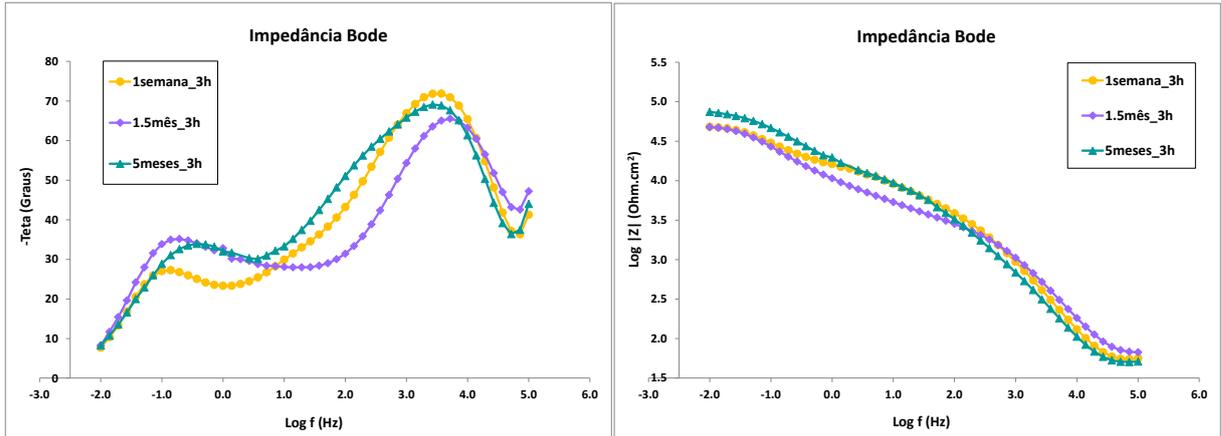


Figura 62 - Curvas de EIE após 3h de imersão em NaCl 0,1M para as amostras revestidas com a solução precursora pH4(pré) fresca. As amostras foram estocadas em dessecador por 1semana, 1.5mês e 5 meses antes dos ensaios para avaliar o envelhecimento do revestimento sobre a peça.

A Figura 63 e a Figura 64 apresentam as curvas de Nyquist e Bode para as mesmas amostras após 24h de imersão no eletrólito NaCl. Para este tempo de imersão em NaCl, a resistência das amostras é comparável confirmando que o tempo de estocagem das amostras revestidas não tem grande influência nas propriedades do revestimento na atmosfera avaliada.

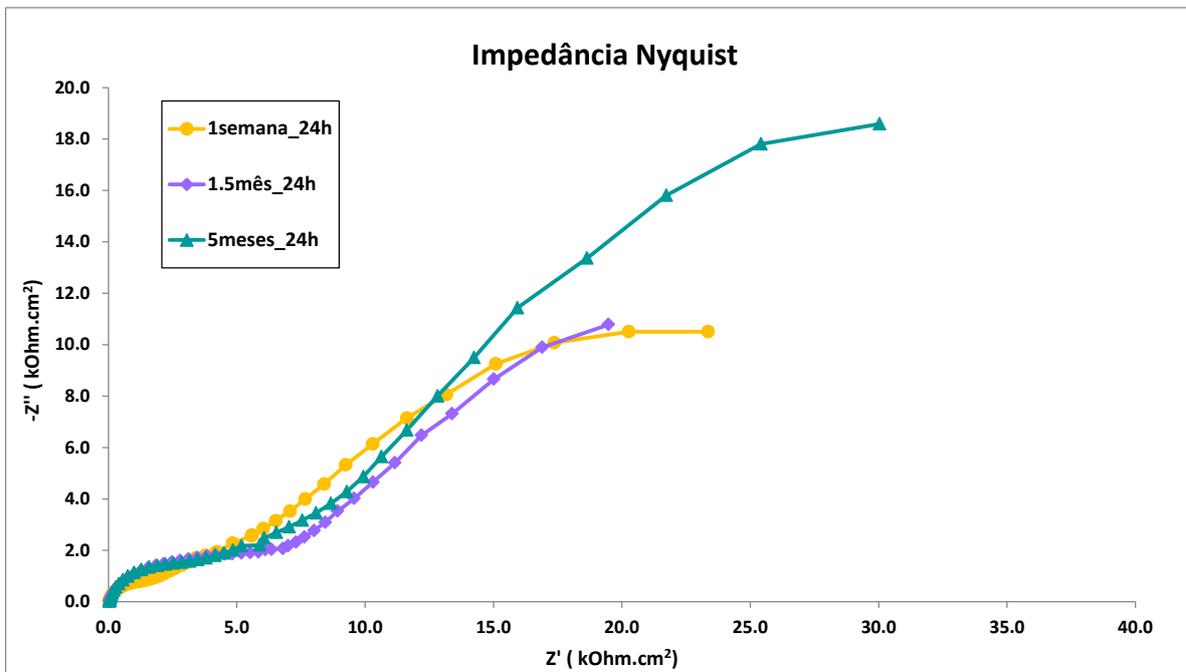


Figura 63 - Curvas de EIE após 24h de imersão em NaCl 0,1M para as amostras revestidas com a solução precursora pH4(pré) fresca. As amostras foram estocadas em dessecador por 1semana, 1.5mês e 5 meses antes dos ensaios para avaliar o envelhecimento do revestimento sobre a peça.

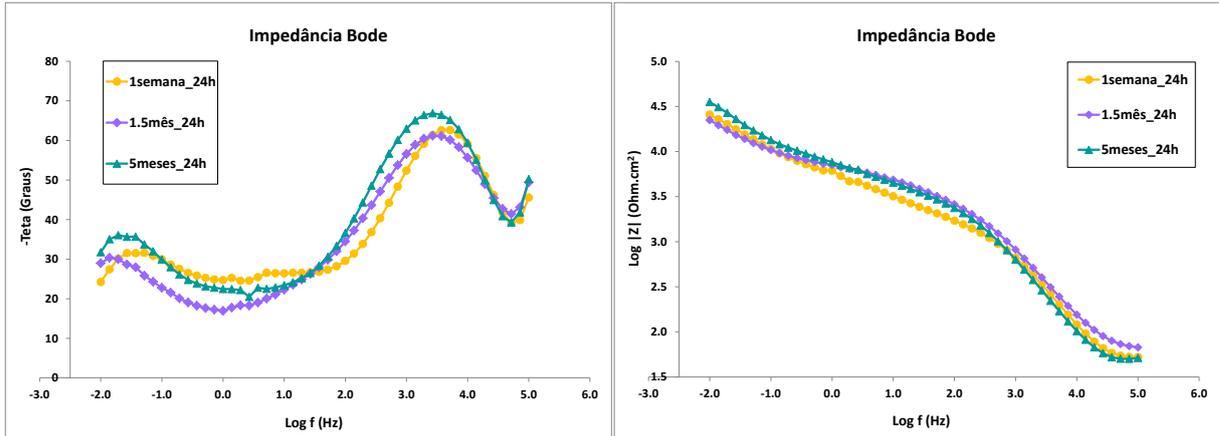


Figura 64 - Curvas de EIE após 24h de imersão em NaCl 0,1M para as amostras revestidas com a solução precursora pH4(pré) fresca. As amostras foram estocadas em dessecador por 1semana, 1.5mês e 5 meses antes dos ensaios para avaliar o envelhecimento do revestimento sobre a peça.

5.6 Comparação do revestimento silano dopado com revestimentos a base de Cr(VI) e Cr(III)

As amostras revestidas com revestimentos de conversão a base de Cr(VI) e Cr(III) foram analisadas após 1 semana e após 5 meses de estocagem em dessecador. Foram encontradas diferenças significantes nos resultados obtidos para os diferentes tempos de estocagem das amostras revestidas conforme apresentado a seguir.

A Figura 65 e a Figura 66 apresentam a evolução das curvas de Nyquist e Bode com o tempo de imersão em NaCl para a amostra Cr(VI) estocada em dessecador por 1 semana. Até 96h de imersão em NaCl, a amostra apresenta um arco capacitivo que se fecharia em muito baixas frequências e que, possivelmente, está relacionado com a camada de óxido/hidróxido de cromo e também com a liberação e deposição de íons cromatos. Segundo Deflorian e colaboradores (50), o revestimento de conversão a base de cromo(VI) sobre o aço galvanizado é heterogêneo e forma uma cobertura parcial, com isso ocorre penetração do eletrólito nos poros levando à liberação dos íons cromatos para deposição nesses defeitos (efeito passivante ou *self-healing*). Em 168h, no entanto, o sistema apresenta pelo menos uma constante de tempo em médias frequências associada ao revestimento de óxidos/ hidróxidos de cromo formado sobre a superfície. Neste tempo de imersão, a amostra passa a ter um comportamento resistivo. Como comentado na seção 3.10, os revestimentos de conversão a base de cromo(VI) possuem íons cromatos livres capazes de migrar e se depositar em regiões onde há início de processo corrosivo. Por este motivo, a proteção do revestimento é mantida e até aumentada com o aumento do tempo de imersão no eletrólito NaCl até que todos os íons cromatos disponíveis sejam consumidos.

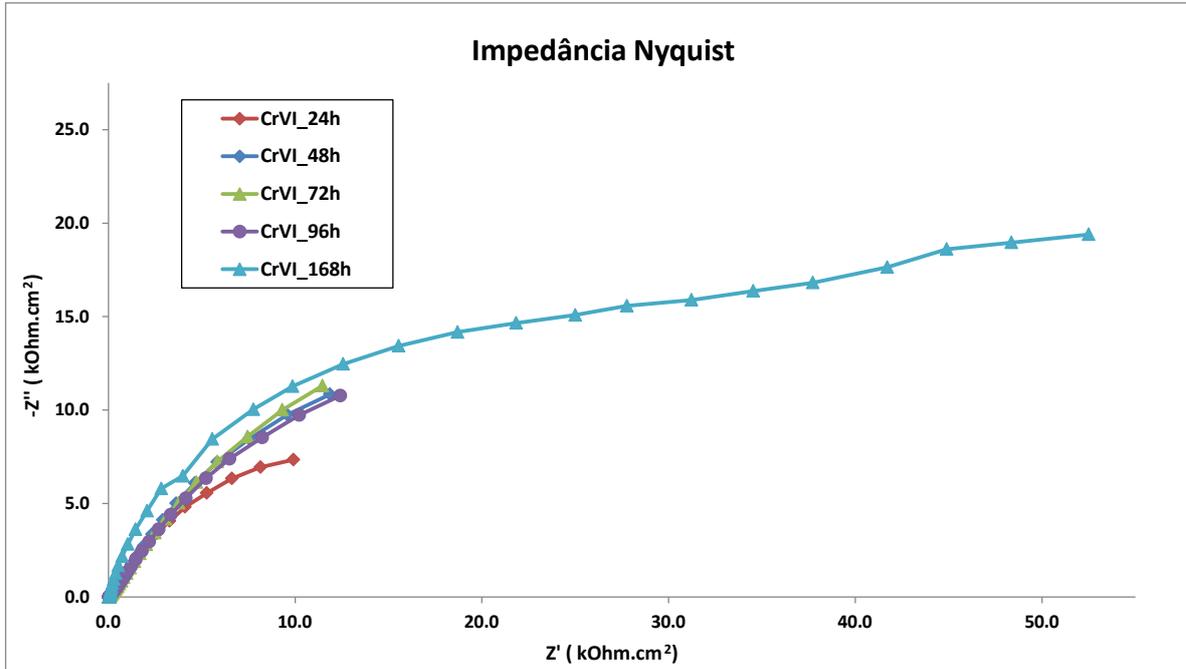


Figura 65 - Curvas de EIE após 24h, 48h, 72h, 96h e 168h de imersão em NaCl 0,1M para a amostra revestida com revestimento de conversão à base de cromo(VI) estocada por 1 semana em dessecador.

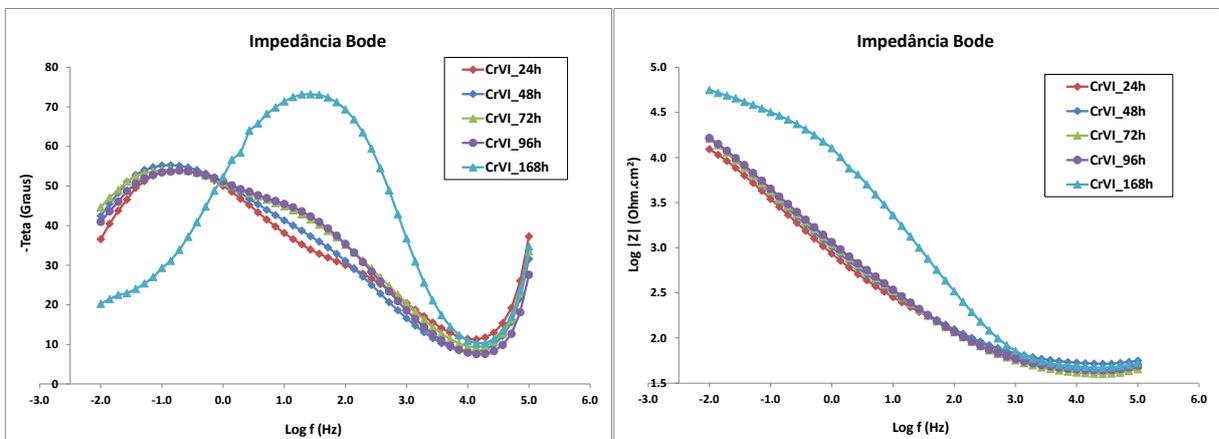


Figura 66 - Curvas de EIE após 24h, 48h, 72h, 96h e 168h de imersão em NaCl 0,1M para a amostra revestida com revestimento de conversão à base de cromo(VI) estocada por 1 semana em dessecador.

A Figura 67 e a Figura 68 apresentam a evolução das curvas de Nyquist e Bode com o tempo de imersão em NaCl para a amostra revestida com Cr(VI) após 5 meses de estocagem da peça em dessecador. Para todos os tempos de imersão, a amostra apresenta pelo menos uma constante de tempo em médias frequências associada ao revestimento de óxidos/hidróxidos de cromo e

óxidos/hidróxidos de zinco. Pode-se perceber que a resistência é mantida com o tempo de imersão possivelmente devido aos íons cromatos disponíveis no filme.

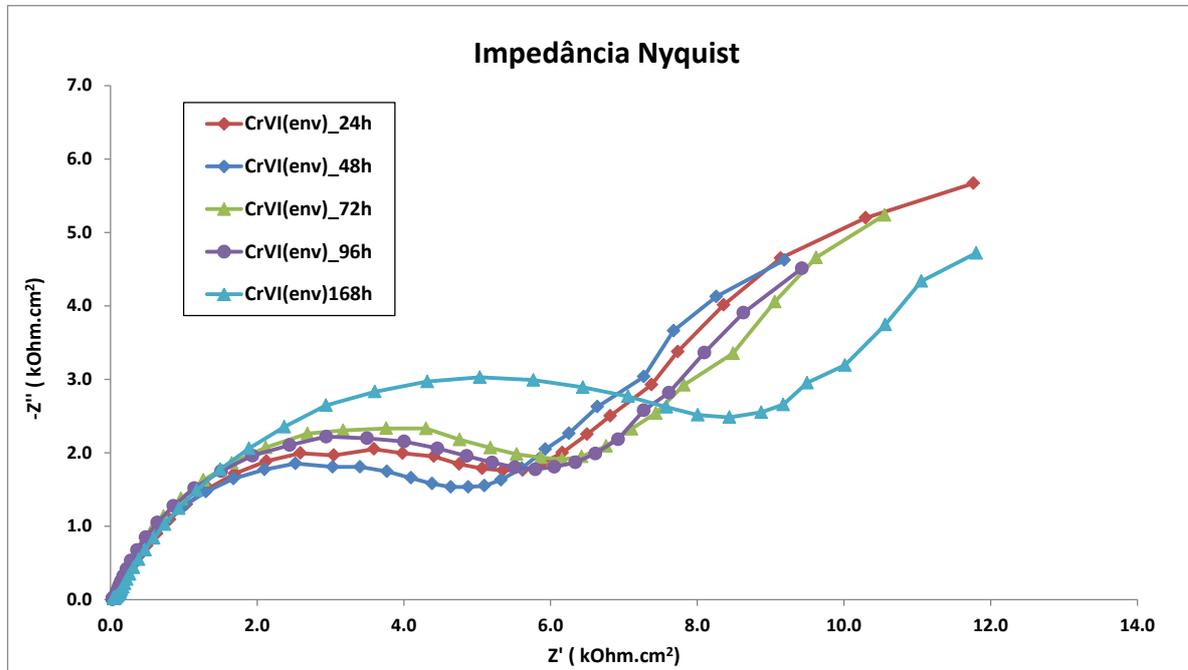


Figura 67 - Curvas de EIE após 24h, 48h, 72h, 96h e 168h de imersão em NaCl 0,1M para a amostra revestida com revestimento de conversão à base de cromo(VI) estocada por 5 meses em dessecador.

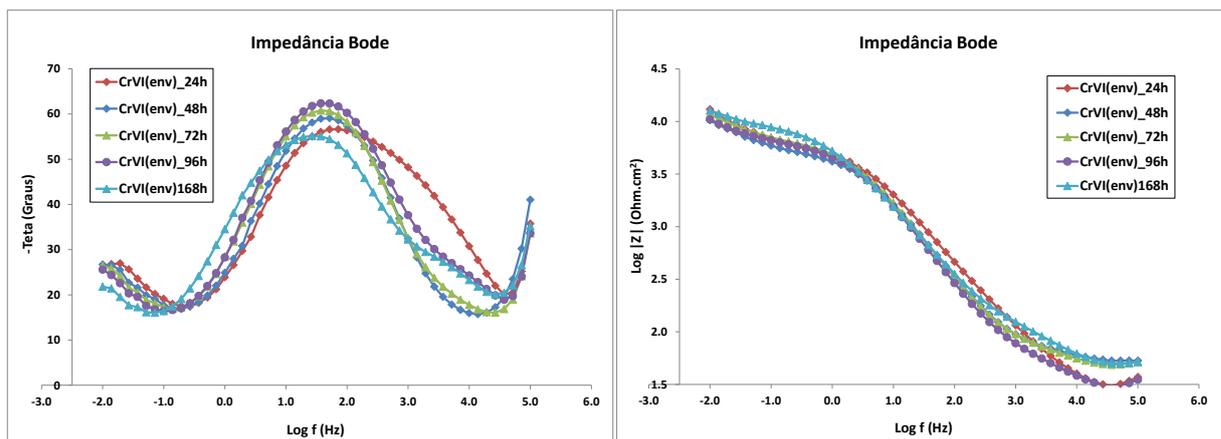


Figura 68 - Curvas de EIE após 24h, 48h, 72h, 96h e 168h de imersão em NaCl 0,1M para a amostra revestida com revestimento de conversão à base de cromo(VI) estocada por 5 meses em dessecador.

A Figura 69 e a Figura 70 apresentam os diagramas de Nyquist e Bode para 24h de imersão em NaCl comparando a amostra revestida com Cr(VI) estocada por 1 semana com a amostra envelhecida (estocada) por 5 meses. Pode-se perceber que, neste tempo de imersão em NaCl, a amostra não envelhecida apresenta um arco capacitivo que se fecharia em frequências muito baixas enquanto a amostra envelhecida já apresenta características resistivas. Segundo Frankel e colaboradores (46), a taxa de liberação dos íons cromatos no revestimento de conversão a base de cromo(VI) diminui com o envelhecimento desse revestimento em ar. A menor taxa de liberação de íons cromatos no revestimento envelhecido por 5 meses pode explicar as diferenças encontradas. No revestimento envelhecido, o principal mecanismo de proteção é a barreira de óxidos/hidróxidos de cromo e zinco, com algum efeito inibidor dos íons cromatos. No revestimento não envelhecido, a maior liberação dos íons cromatos produz um efeito passivante significativo e por isso, a amostra não envelhecida apresenta melhor proteção.

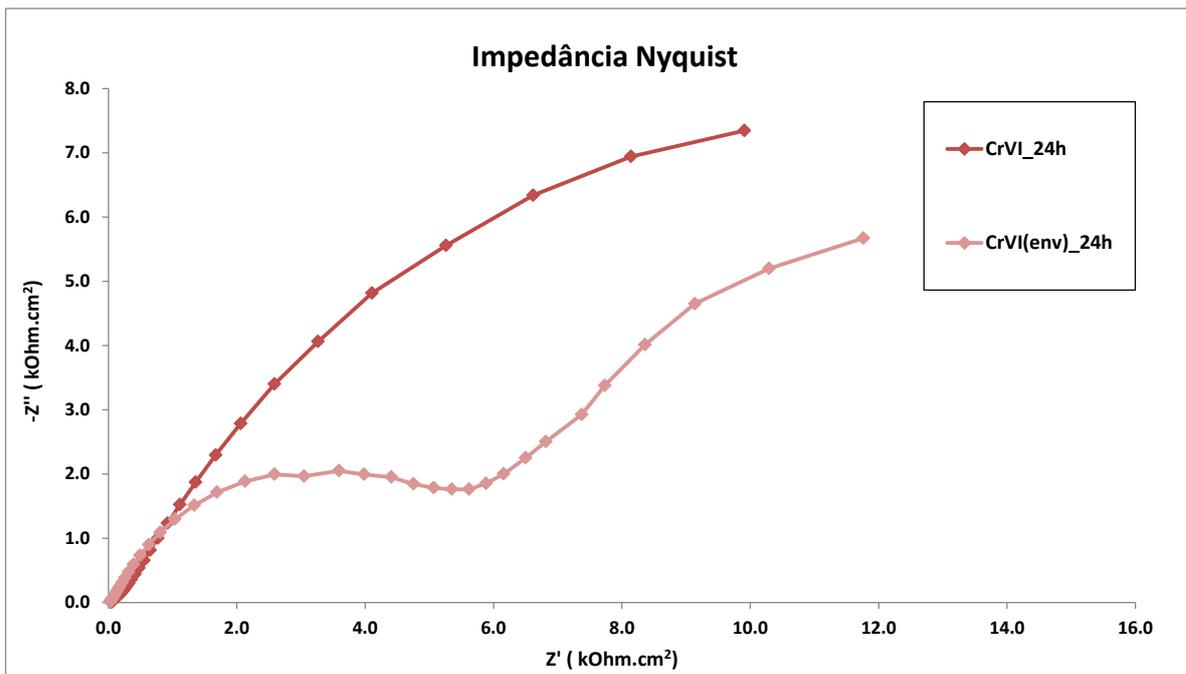


Figura 69 - Curvas de EIE após 24h de imersão em NaCl 0,1M para a amostra revestida com revestimento de conversão à base de Cr(VI) estocada por 1 semana (CrVI_24h) e para a amostra estocada por 5 meses em dessecador (CrVI(env)_24h).

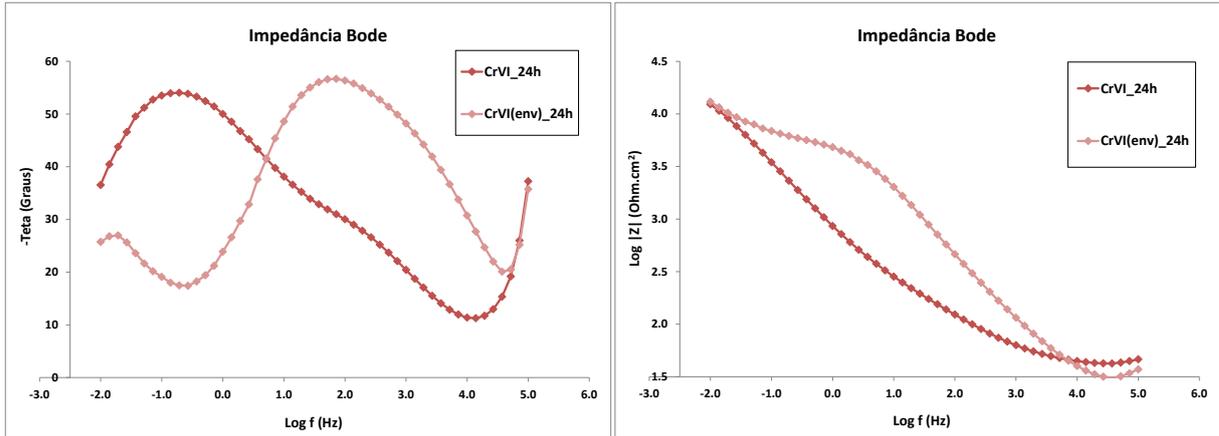


Figura 70 - Curvas de EIE após 24h de imersão em NaCl 0,1M para a amostra revestida com revestimento de conversão à base de Cr(VI) estocada por 1 semana (CrVI_24h) e para a amostra estocada por 5 meses em dessecador (CrVI(env)_24h).

A Figura 71 e a Figura 72 apresentam os diagramas de Nyquist e Bode para 168h de imersão em NaCl comparando a amostra revestida com Cr(VI) estocada por 1 semana com a amostra envelhecida (estocada) por 5 meses. Pelo diagrama de Bode, pode-se perceber que a amostra não envelhecida apresenta uma resistência total quase uma ordem de grandeza maior que a amostra envelhecida. Isso deve-se a melhor selagem dos defeitos do revestimento devido a maior liberação de íons cromatos na amostra não envelhecida.

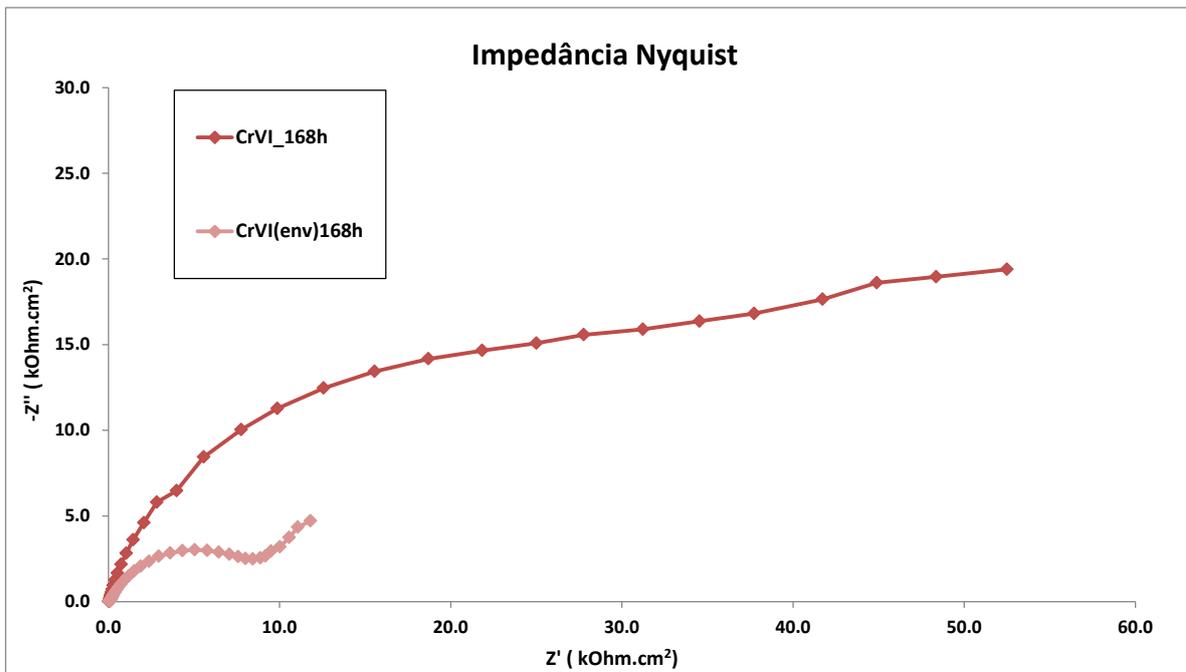


Figura 71 - Curvas de EIE após 168h de imersão em NaCl 0,1M para a amostra revestida com revestimento de conversão à base de Cr(VI) estocada por 1 semana (CrVI_168h) e para a amostra estocada por 5 meses em dessecador (CrVI(env)_168h).

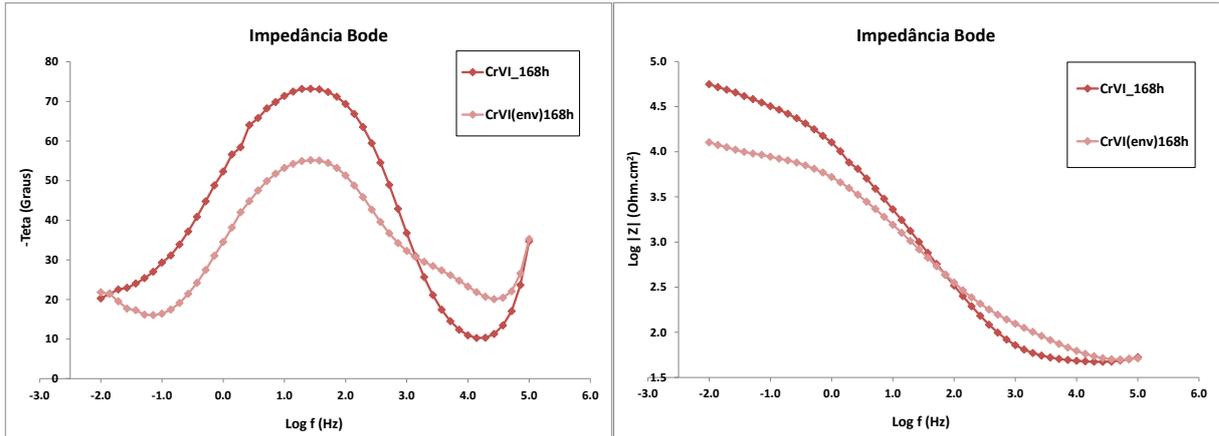


Figura 72 - Curvas de EIE após 168h de imersão em NaCl 0,1M para a amostra revestida com revestimento de conversão à base de Cr(VI) estocada por 1 semana (CrVI_168h) e para a amostra estocada por 5 meses em dessecador (CrVI(env)_168h).

A Figura 73 apresente uma imagem das peças revestidas com Cr(VI) estocadas por 1 semana e 5 meses. Em destaque está a área onde foi realizado o ensaio de impedância. Pode-se perceber que na amostra não envelhecida, a região do ensaio apresentou cor “desbotada”. Isso deve-se a maior lixiviação dos cromatos para essa amostra. A maior taxa de liberação dos íons cromatos no revestimento não envelhecido melhora a proteção oferecida pelo revestimento, mas também aumenta a lixiviação dos íons. Isso indica que provavelmente após 1 semana de estocagem o revestimento ainda está na forma de gel.

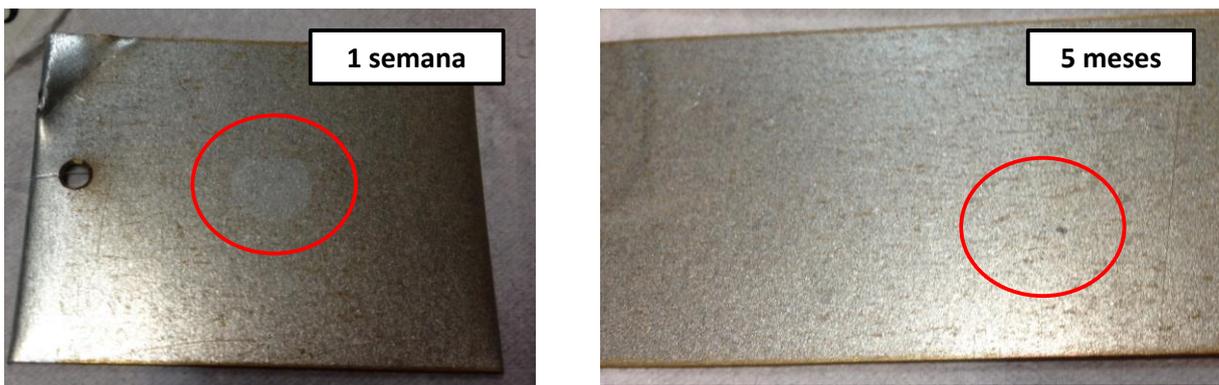


Figura 73 - Amostra revestida com Cr(VI) estocada por 1 semana em dessecador e amostra revestida com Cr(VI) estocada por 5 meses no dessecador. Detalhe mostrando a região do ensaio de impedância.

A Figura 74 e a Figura 75 apresentam os diagramas de Nyquist e Bode para as amostras revestidas com Cr(III) estocadas por 1 semana e 5 meses em dessecador após 24h e 168h de imersão no eletrólito NaCl. Para 24h de imersão, as duas amostras apresentam pelo menos uma constante de

tempo associada ao revestimento de óxidos/hidróxidos de cromo, no entanto, a amostra não envelhecida apresentou maior resistência total. Segundos alguns autores (49), o revestimento de conversão a base de cromo(III) apresenta trincas devido ao encolhimento e à tensão interna resultante do processo de secagem. Para o revestimento envelhecido por 5 meses, uma secagem adicional durante a estocagem em dessecador pode ter acarretado em maior quantidade de trincas e consequentemente menor resistência.

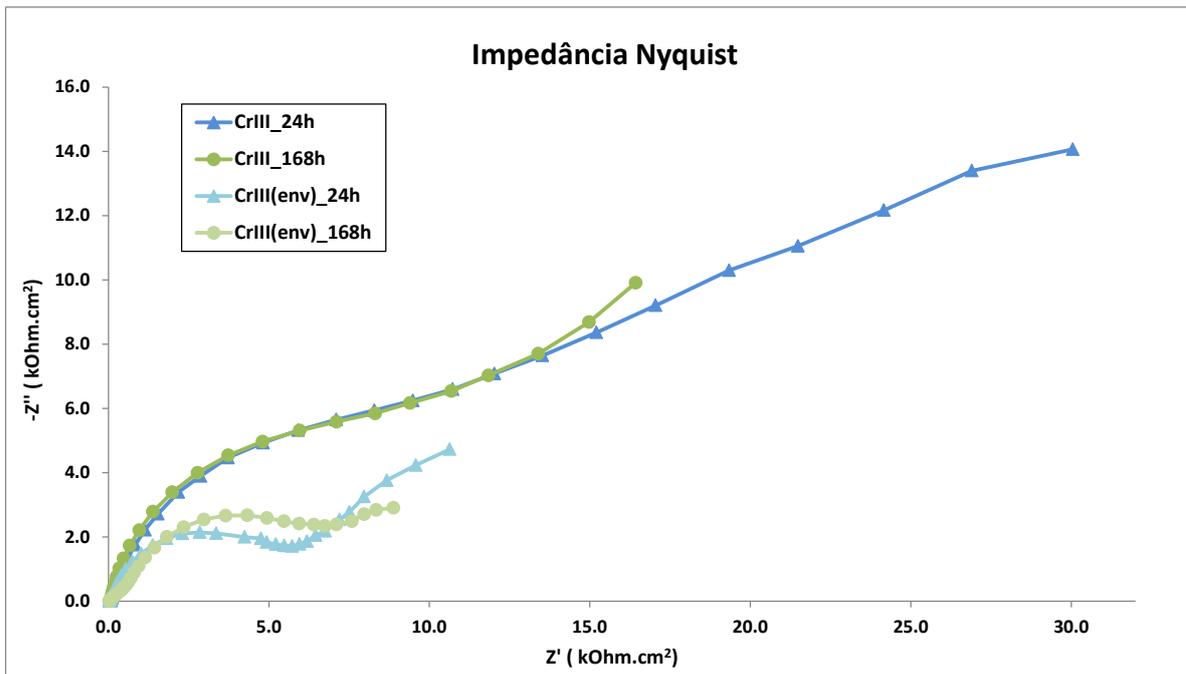


Figura 74 - Curvas de EIE após 24h e 168h de imersão em NaCl 0,1M para a amostra revestida com revestimento de conversão à base de Cr(III) estocada por 1 semana (CrIII) e para a amostra estocada por 5 meses (CrIII(env)) em dessecador.

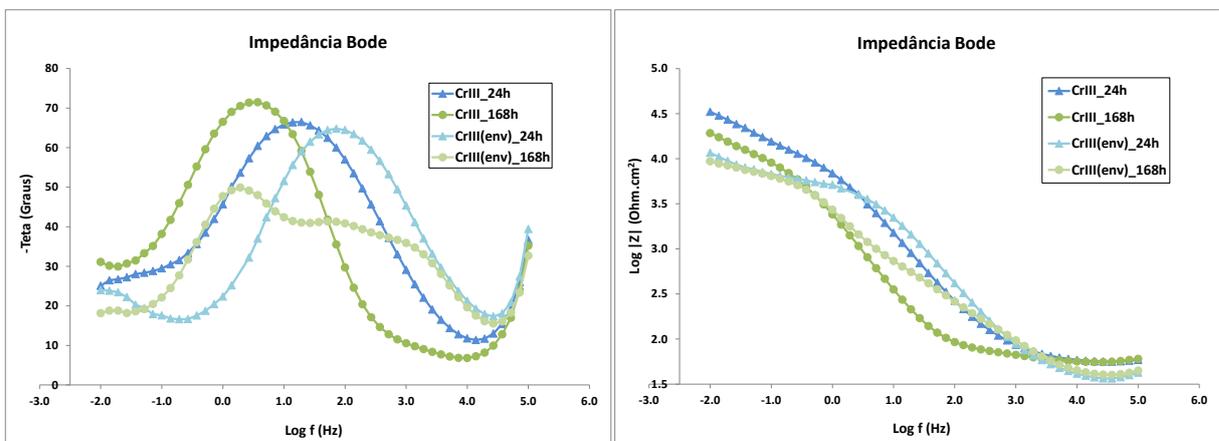


Figura 75 - Curvas de EIE após 24h e 168h de imersão em NaCl 0,1M para a amostra revestida com revestimento de conversão à base de Cr(III) estocada por 1 semana (CrIII) e para a amostra estocada por 5 meses (CrIII(env)) em dessecador.

A Figura 76 e a Figura 77 apresentam uma comparação das curvas de Nyquist e Bode após 24h de imersão em NaCl para as amostras revestidas com silano com adição de cério, Cr(VI) e Cr(III) envelhecidas por 5 meses. Pode-se perceber que, para este tempo de imersão em NaCl, a resistência total do revestimento silano dopado é maior que a resistência total dos revestimentos cromatizados. As propriedades de barreira do revestimento silano hidrofóbico são mais efetivas para este tempo de imersão em NaCl.

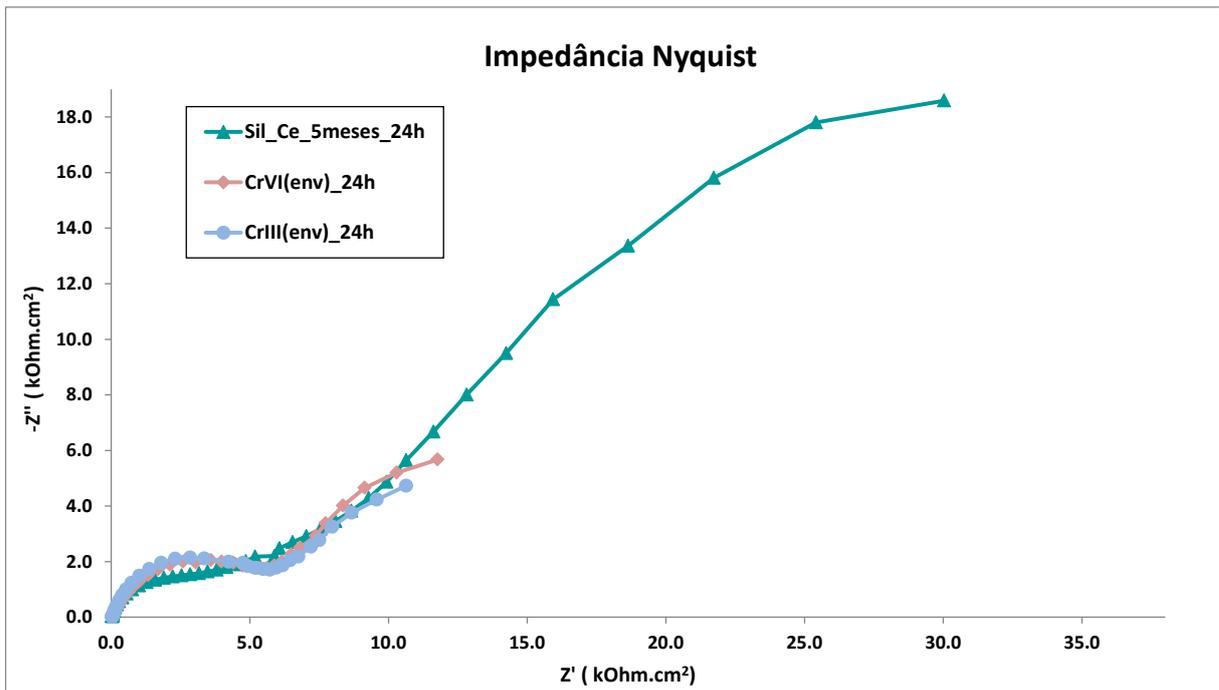


Figura 76 - Curvas de EIE após 24h de imersão em NaCl 0,1M para a amostra revestida com silano dopado e para as amostras com revestimento de conversão à base de Cr(VI) e Cr(III) após serem estocadas por 5 meses em dessecador.

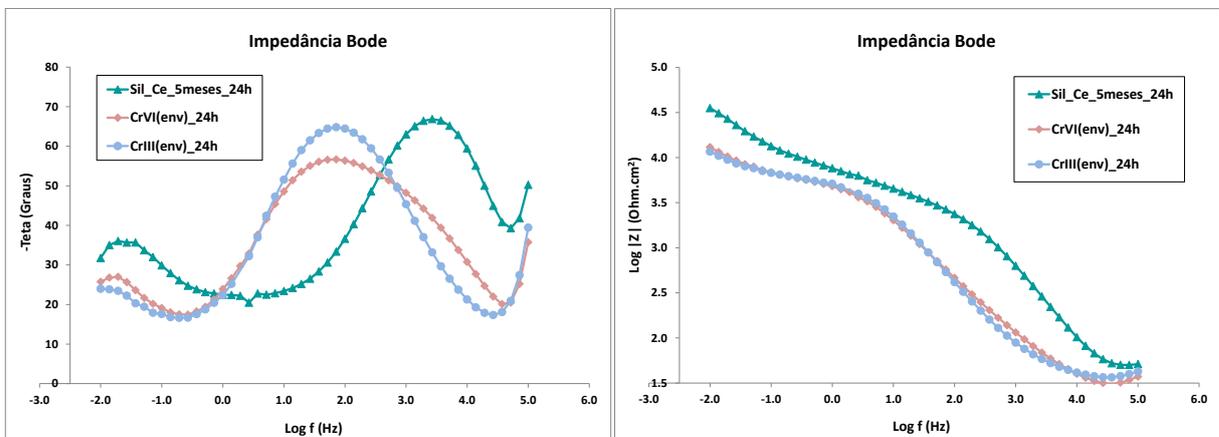


Figura 77 - Curvas de EIE após 24h de imersão em NaCl 0,1M para a amostra revestida com silano dopado e para as amostras com revestimento de conversão à base de Cr(VI) e Cr(III) após serem estocadas por 5 meses em dessecador.

A Figura 78 e a Figura 79 apresentam uma comparação das curvas de Nyquist e Bode após 168h de imersão em NaCl para as amostras revestidas com silano com adição de cério, Cr(VI) e Cr(III) envelhecidas por 5 meses. Para este tempo de imersão em NaCl, o revestimento silano dopado apresenta uma diminuição da proteção e uma resistência total próxima a resistência dos revestimentos cromatizados. Para menores tempos de imersão no eletrólito, o revestimento silano apresenta boas propriedades, no entanto, essas propriedades são significativamente afetadas pelo contato com a solução aquosa de NaCl. Como comentado na seção 3.7 (13), as ligações siloxano e metalosiloxano são reversíveis na presença de água, por isso, a resistência dos revestimentos silanos tende a cair de forma mais acentuada que a resistência dos revestimentos formados por óxidos/hidróxidos de cromo.

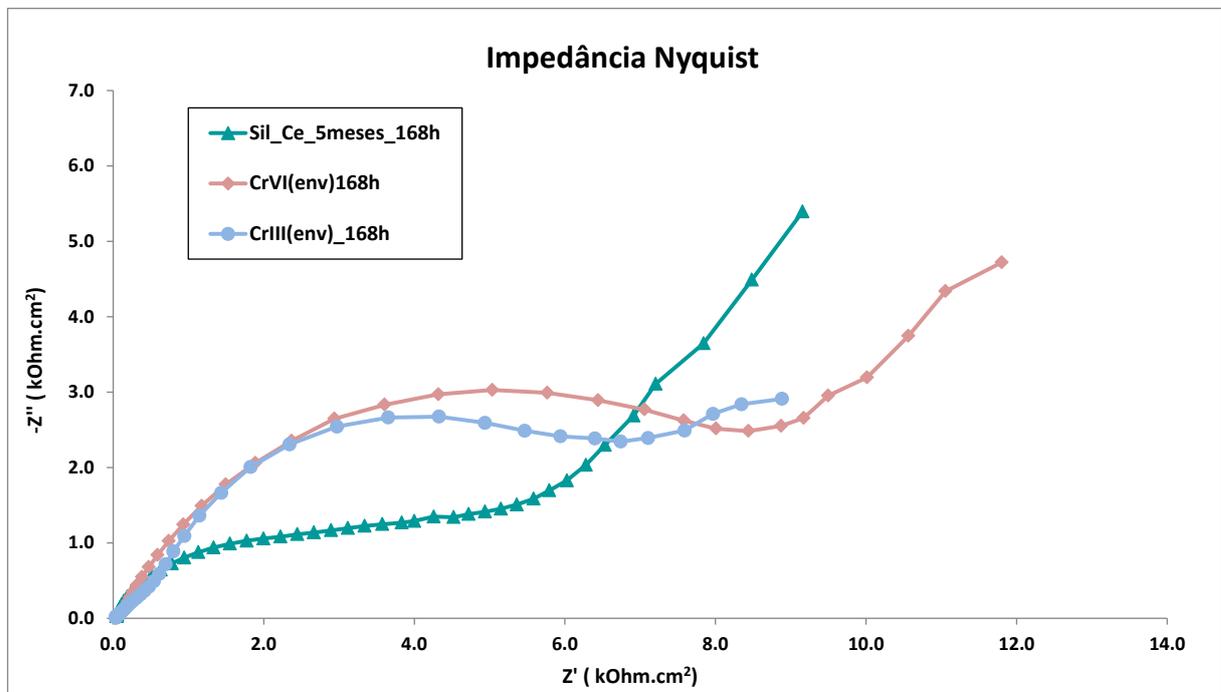


Figura 78 - Curvas de EIE após 168h de imersão em NaCl 0,1M para a amostra revestida com silano dopado e para as amostras com revestimento de conversão à base de Cr(VI) e Cr(III) após serem estocadas por 5 meses em dessecador.

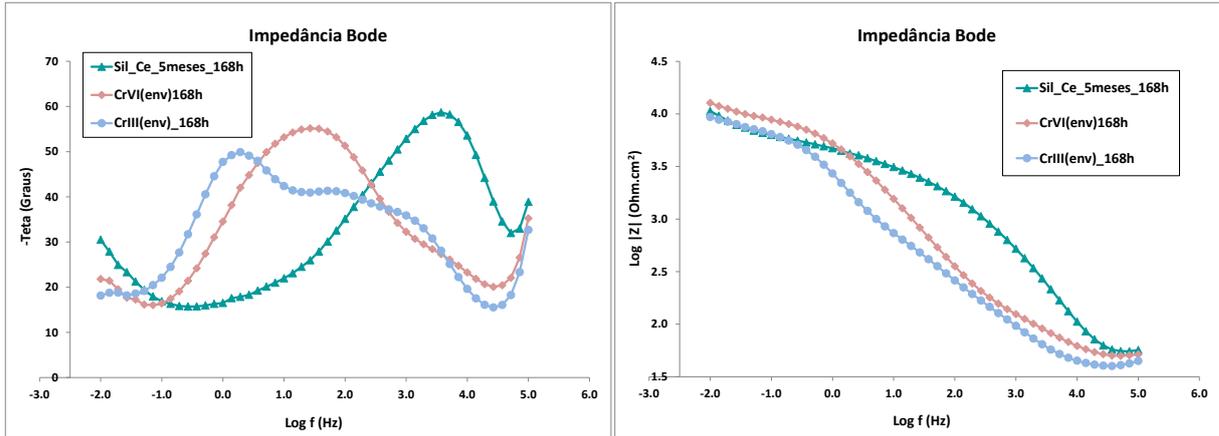


Figura 79 - Curvas de EIE após 168h de imersão em NaCl 0,1M para a amostra revestida com silano dopado e para as amostras com revestimento de conversão à base de Cr(VI) e Cr(III) após serem estocadas por 5 meses em dessecador.

A partir dos resultados apresentados pode-se concluir que o revestimento silano com adição de cério tem menor influência negativa do tempo de estocagem, podendo até apresentar melhores propriedades quando estocado em ambientes com baixa umidade. Já para os revestimentos cromatizados (VI) e (III), o tempo de estocagem da peça revestida teve uma influência negativa nas propriedades protetivas possivelmente devido à desidratação dos hidróxidos durante a estocagem e formação de um revestimento com maior quantidade de trincas. Para o revestimento a base de Cr(VI), o tempo de estocagem também tem influência na taxa de liberação dos íons cromatos e no efeito passivante que são reduzidos com o tempo de estocagem.

Já o tempo de contato com o eletrólito aquoso tem maior influência negativa no revestimento silano. As ligações siloxano e metalosiloxano são reversíveis em solução aquosas e por isso o revestimento silano tem maior influência do tempo de imersão no eletrólito que os hidróxidos/óxidos de cromo dos revestimentos cromatizados. No entanto, pesquisadores (13) indicam que as ligações siloxanos podem ser refeitas se um novo processo de secagem for aplicado ao filme após a imersão no eletrólito aquoso.

A Tabela 7 apresenta o resultado do ensaio de câmara úmida para as peças revestidas com silano dopado, Cr(III) e Cr(VI) após 5 meses de estocagem em dessecador e a Figura 80 apresenta uma foto das peças após as 672h de ensaio. As peças cromatizadas e estocas por 5 meses não apresentaram nenhum ponto de corrosão durante todo o ensaio. A peça revestida com silano dopado e estocada por 5 meses não apresentou nenhum ponto de corrosão até 624h (26 dias) de ensaio. Os resultados de câmara úmida confirmam os resultados obtidos nos ensaios eletroquímicos indicando que o revestimento silano tem maior influência negativa do tempo de contato com o

eletrólito aquoso. No entanto, o desempenho do revestimento silano dopado com cério no ensaio de câmara úmida, sem a presença de cloretos no meio aquoso, pode fazer frente ao desempenho dos revestimentos cromatizados para certas aplicações.

Tabela 7 - Avaliação do desempenho no ensaio de câmara úmida durante 672h para as amostras revestidas com silano dopado, Cr(VI) e Cr(III) após serem estocadas por 5 meses em dessecador. Legenda: B0 (Perfeito), B1 (Pontos em áreas localizadas), B2 (Pontos em geral), B3 (Áreas localizadas), B4 (Parcial: pontos e áreas) e B5 (Total).

Tempo (h)	Até 216h	240	264	336	360	384	408	432	504	528	552	576	600	624	648	672
5 meses	B0	B0	B0	B0	B0	B0	B0	B0	B0	B0	B0	B0	B0	B0	B1	B1
CrVI(env)	B0	B0	B0	B0	B0	B0	B0	B0	B0	B0	B0	B0	B0	B0	B0	B0
CrIII(env)	B0	B0	B0	B0	B0	B0	B0	B0	B0	B0	B0	B0	B0	B0	B0	B0

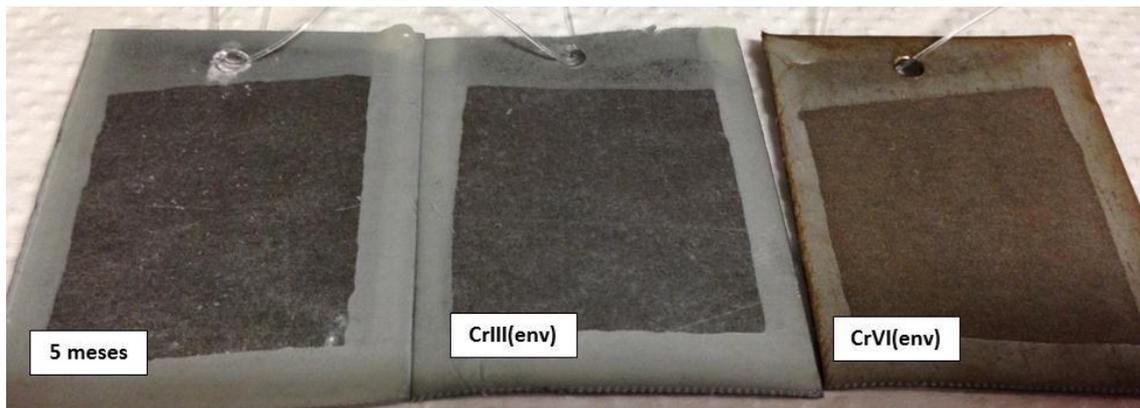


Figura 80 - Imagem das amostras após ensaio de câmara úmida durante 672h.

6. Conclusões

O pH da solução precursora de silano BTSE com adição de cério (4% silano/48% água/48% álcool etílico) tem influência nas propriedades do filme formado pois afeta a taxa de hidrólise do silano e também a estabilidade do inibidor nitrato de cério. Para maiores pH (em torno de 5), o nitrato de cério não é estável e sua precipitação pode introduzir heterogeneidades macroscópicas no filme. Em pH menores, em torno de 3, não se obtém um revestimento de boa qualidade e o efeito inibidor do cério é mais evidente. Os filmes obtidos com manutenção do pH da solução precursora em torno de 4 apresentaram as melhores propriedades de barreira. É possível que em pH próximos a 4, parte dos íons de Ce^{3+} possam ser convertidos a compostos iônicos de Ce^{4+} que podem reagir com o silanol melhorando a reticulação do filme. Independente do pH, a adição do inibidor nitrato de cério promove a formação de filmes com propriedades anticorrosivas muito superiores.

O envelhecimento da solução precursora leva à formação de revestimentos com propriedades inferiores devido à condensação das moléculas de silanol em solução. A resistência dos filmes tem uma redução acentuada após 1,5 meses de estocagem da solução precursora e em seguida apresenta uma tendência de estabilização para 3 e 5 meses de estocagem da solução. Filmes obtidos a partir da solução fresca têm propriedades anticorrosivas superiores.

O revestimento a base de silano com adição de cério tem menor influência negativa do tempo de estocagem, podendo até apresentar melhores propriedades quando estocado em ambientes com baixa umidade. Já para os revestimentos cromatizados (VI) e (III), o tempo de estocagem das peças revestidas teve uma influência negativa nas propriedades protetivas. No entanto, o tempo de contato com o eletrólito aquoso tem maior influência negativa no revestimento a base de silano provavelmente devido a reversibilidade das ligações siloxano.

Comparando os revestimentos após envelhecimento por 5 meses em dessecador, pode-se concluir que o revestimento a base de silano apresenta melhores propriedades de barreira para baixos tempos de imersão no eletrólito aquoso em relação aos revestimentos cromatizados Cr(VI) e Cr(III). Para aplicações de proteção temporária onde as peças revestidas serão estocadas por longos períodos em ambientes de baixa úmida ou com umidade cíclica, o revestimento a base de silano dopado com cério pode vir a substituir o Cr(VI). Para ambientes de alta umidade e muito corrosivos, o revestimento a base de Cr(VI) apresenta o melhor desempenho.

7. Referências bibliográficas

1. *NACE International*. [Online] [Citado em: 30 de 01 de 2014.] <http://www.nace.org/Publications/Cost-of-Corrosion-Study/>.
2. *Agency for Toxic Substances and Disease Registry (ATSDR)*. [Online] [Citado em: 30 de 01 de 2014.] <http://www.atsdr.cdc.gov/>.
3. *Health Protection Agency*. [Online] [Citado em: 30 de 01 de 2014.] <http://www.hpa.org.uk/>.
4. **C. Jeffrey Brinker, George W. Scherer**. *Sol-Gel Science The Physics and Chemistry of Sol-Gel Processing*. s.l. : Academic Press, INC., 1990.
5. **Lawrence Livermore National Laboratory**. *Novel Materials from Solgel Chemistry. Science and Technology*. 2005.
6. **Sumio Sakka, Hiromitsu Kozuka**. *HANDBOOK of SOL-GEL SCIENCE and TECHNOLOGY Processing, Characterization and Applications VOLUME I SOL-GEL PROCESSING*. s.l. : Kluwer Academic Publishers, 2005.
7. **DuhuaWang, Gordon. P. Bierwagen**. Sol-gel coatings on metals for corrosion protection. *Progress in Organic Coatings*. 2009, Vol. 64, 327 – 338.
8. **Armand J. Atanacio, Bruno A. Latella, Christophe J. Barbe, Michael V. Swain**. Mechanical properties and adhesion characteristics of hybrid sol-gel thin films. *Surface & Coatings Technology*. 2005, Vol. 192, 354 – 364.
9. **T. P. Chou, C. Chandrasekaran, S. J. Limmer, S. Seraji, Y. Wu, M. J. Forbess, C. Nguyen, G. Z. Cao**. Organic-inorganic hybrid coatings for corrosion protection. *Journal of Non-Crystalline Solids*. 2001, Vol. 290, 153 -162.
10. **M. L. Zheludkevich, I. Miranda Salvado and M. G. S. Ferreira**. Sol-gel coatings for corrosion protection of metals. *Journal of Materials Chemistry*. 2005, Vol. 15, 5099 – 5111.
11. **B. Naderi Zand, M. Mahdavian**. Corrosion and adhesion study of polyurethane coating on silane pretreated aluminum. *Surface & Coatings Technology*. 2009, Vol. 203, 1677 – 1681.
12. **Thierry Materne, François de Buyl, Gerald L. Witucki**. *Organosilane Technology in Coating Applications: Review and Perspectives. Dow Corning Corporation*.
13. **W. J. van Ooij, D. Zhu, M. Stacy, A. Seth, T. Mugada, J. Gandhi, P. Puomi**. Corrosion Protection Properties of Organofunctional Silanes —An Overview. *TSINGHUA SCIENCE AND TECHNOLOGY*. 2005, Vol. 10, 639 - 664.

14. **Danqing Zhu, Wim J. van Ooij.** Corrosion protection of metals by water-based silane mixtures of bis-[trimethoxysilylpropyl]amine and vinyltriacetoxysilane. *Progress in Organic Coatings*. 2004, Vol. 49, 42 – 53.
15. **I. De Graeve, E. Tourwé, M. Biesemans, R. Willem, H. Terryn.** Silane solution stability and film morphology of water-based bis-1,2-(triethoxysilyl)ethane for thin-film deposition on aluminium. *Progress in Organic Coatings*. 2008, Vol. 63, 38 – 42.
16. **F. Brusciotti, A. Batan, I. De Graeve, M. Wenkin, M. Biessemans, R. Willem, F. Reniers, J.J. Pireaux, M. Piens, J. Vereecken, H. Terryn.** Characterization of thin water-based silane pre-treatments on aluminium with the incorporation of nano-dispersed CeO₂ particles. *Surface & Coatings Technology*. 2010, Vol. 205, 603 – 613.
17. **Danqing Zhu, Wim J. van Ooij.** Corrosion protection of AA 2024-T3 by bis-[3-(triethoxysilyl)propyl]tetrasulfide in sodium chloride solution. Part 2: mechanism for corrosion protection. *Corrosion Science*. 2003, Vol. 45, 2177 – 2197.
18. **A.M. Cabral, R.G. Duarte, M.F. Montemor, M.G.S. Ferreira.** A comparative study on the corrosion resistance of AA2024-T3 substrates pre-treated with different silane solutions Composition of the films formed. *Progress in Organic Coatings*. 2005, Vol. 54, 322 – 331.
19. **Oliveira, Marcos Fernandes de.** Estudo da Influência de Organosilanos na Resistência à Corrosão de Aço-Carbono por meio de Técnicas Eletroquímicas. *Tese de Doutorado*. São Paulo : USP, 2006.
20. **A. Franquet, J. De Laet, T. Schram, H. Terryn, V. Subramanian, W.J. van Ooij, J. Vereecken.** Determination of the thickness of thin silane films on aluminium surfaces by means of spectroscopic ellipsometry. *Thin Solid Films*. 2001, Vol. 384, 37 - 45.
21. **A. Franquet, C. Le Pen, H. Terryn, J. Vereecken.** Effect of bath concentration and curing time on the structure of non-functional thin organosilane layers on aluminium. *Electrochimica Acta*. 2003, Vol. 48, 1245 - 1255.
22. **Capiotto, Nelson.** Uso do Silano BTSE como protetivo contra a corrosão de laminados de aço carbono. *Dissertação de mestrado*. São Paulo : USP, 2006.
23. **I. De Graeve, J. Vereecken, A. Franquet, T. Van Schaftinghen, H. Terryn.** Silane coating of metal substrates: Complementary use of electrochemical, optical and thermal analysis for the evaluation of film properties. *Progress in Organic Coatings*. 2007, Vol. 59, 224 – 229.

24. **Danqing Zhu, Wim J. van Ooij.** Enhanced corrosion resistance of AA 2024-T3 and hot-dip galvanized steel using a mixture of bis-[triethoxysilylpropyl]tetrasulfide and bis-[trimethoxysilylpropyl]amine. *Electrochimica Acta*. 2004, Vol. 49, 1113 – 1125.
25. **F. Deflorian, S. Rossi, L. Fedrizzi.** Silane pre-treatments on copper and aluminium. *Electrochimica Acta*. 2006, Vol. 51, 6097 – 6103.
26. **Gang Kong, Jintang Lu, Shuanghong Zhang, Chunshan Che, Haijiang Wu.** A comparative study of molybdate/silane composite films on galvanized steel with different treatment processes. *Surface & Coatings Technology*. 2010, Vol. 205, 545 – 550.
27. **S.M. Tamborim, A.P.Z. Maisonnave, D.S. Azambuja, G.E. Englert.** An electrochemical and superficial assessment of the corrosion behavior of AA 2024-T3 treated with metacryloxypropylmethoxysilane and cerium nitrate. *Surface & Coatings Technology*. 2008, Vol. 202, 5991 - 6001.
28. **R. Naderi, M. Fedel, F. Deflorian, M. Poelman, M. Olivier.** Synergistic effect of clay nanoparticles and cerium component on the corrosion behavior of eco-friendly silane sol-gel layer applied on pure aluminum. *Surface & Coatings Technology*. 2013, Vol. 224, 93 – 100.
29. **P.H. Suegama, A.A.C. Recco, A.P. Tschiptschin, I.V. Aoki.** Influence of silica nanoparticles added to an organosilane film on carbon steel electrochemical and tribological behaviour. *Progress in Organic Coatings*. 2007, Vol. 60, 90 – 98.
30. **M.F. Montemor, M.G.S. Ferreira.** Cerium salt activated nanoparticles as fillers for silane films: Evaluation of the corrosion inhibition performance on galvanised steel substrates. *Electrochimica Acta*. 2007, Vol. 52, 6976 – 6987.
31. **C. F. Malfatti, T. L. Menezes, C. Radtke, J. Esteban, F. Ansart and J. P. Bonino.** The influence of cerium ion concentrations on the characteristics of hybrid films obtained on AA2024-T3 aluminum alloy. *Materials and Corrosion*. 2012, Vol. 63, 9.
32. **R.V. Lakshmi, G. Yoganandan, K.T. Kavya, Bharathibai J. Basu.** Effective corrosion inhibition performance of Ce³⁺ doped sol-gel nanocomposite coating on aluminum alloy. *Progress in Organic Coatings*. 2013, Vol. 76, 367 – 374.
33. **Vignesh Palanivel, Y. Huang e Wim J. van Ooij.** Effects of addition of corrosion inhibitors to silane films on the performance of AA2024-T3 in a 0,5M NaCl solution. *Progress in Organic Coatings*. 2005, Vol. 53, 153 – 168.

34. **W. Trabelsi, P. Cecílio, M.G.S. Ferreira, K. Yasakau, M.L. Zheludkevich, M.F. Montemor.** Surface evaluation and electrochemical behaviour of doped silane pre-treatments on galvanised steel substrates. *Progress in Organic Coatings*. 2007, Vol. 59, 214 – 223.
35. **M.F. Montemor, W. Trabelsi, M. Zheludevich, M.G.S. Ferreira.** Modification of bis-silane solutions with rare-earth cations for improved corrosion protection of galvanized steel substrates. *Progress in Organic Coatings*. 2006, Vol. 57, 67 – 77.
36. **A. D. Gabbardo, R. A. de Souza, T. L. Menezes, J. Zoppas Ferreira.** Revestimento Bis-Silano (BTSE) com adição de inibidor lântanio para substituição da cromatização em aço galvanizado. *20^o CBECIMAT - Congresso Brasileiro de Engenharia e Ciência dos Materiais*. Joinville, SC - Brasil : s.n., 2012.
37. **W. Trabelsi, P. Cecilio, M.G.S. Ferreira, M.F. Montemor.** Electrochemical assessment of the self-healing properties of Ce-doped silane solutions for the pre-treatment of galvanized steel substrates. *Progress in Organic Coatings*. 2005, Vol. 54, 276 – 284.
38. **A.M. Cabral, W. Trabelsi, R. Serra, M.F. Montemor, M.L. Zheludkevich, M.G.S. Ferreira.** The corrosion resistance of hot dip galvanised steel and AA2024-T3 pre-treated with bis-[triethoxysilylpropyl] tetrasulfide solutions doped with Ce(NO₃)₃. *Corrosion Science*. 2006, Vol. 48, 3740 – 3758.
39. **C. Mottea, M. Poelman, A. Roobroeck, M. Fedel, F. Deflorian, M.-G. Olivier.** Improvement of corrosion protection offered to galvanized steel by incorporation of lanthanide modified nanoclays in silane layer. *Progress in Organic Coatings*. 2012, Vol. 74, 326 – 333.
40. **W. Trabelsi, E. Triki, L. Dhouibi, M.G.S. Ferreira, M.L. Zheludkevich, M.F. Montemor.** The use of pre-treatments based on doped silane solutions for improved corrosion resistance of galvanised steel substrates. *Surface & Coatings Technology*. 2006, Vol. 200, 4240 – 4250.
41. **M.F. Montemor, A.M. Simões, M.G.S. Ferreira.** Composition and behaviour of cerium films on galvanised steel. *Progress in Organic Coatings*. 2001, Vol. 43, 274 – 281.
42. **P.H. Suegama, H.G. de Melo, A.V. Benedetti, I.V. Aoki.** Influence of cerium (IV) ions on the mechanism of organosilane polymerization and on the improvement of its barrier properties. *Electrochimica Acta*. 2008, Vol. 54, 2655 – 2662.
43. **Luis M. Palomino, Patrícia H. Suegama, Idalina V. Aoki, M. Fatima Montemor, Hercílio G. De Melo.** Electrochemical study of modified non-functional bis-silane layers on Al alloy 2024-T3. *Corrosion Science*. 2008, Vol. 50, 1258 – 1266.

44. **Scott A. Hayes, Pu Yu, Thomas J. O'Keefe, Matthew J. O'Keefe and James O. Stoffer.** The Phase Stability of Cerium Species in Aqueous Systems: I. E-pH Diagram for the System. *J. Electrochem. Soc.* 2002, Vol. 149, 12.
45. **Gentil, Vicente.** *Corrosão*. s.l. : LTC, 2011. 6ª edição.
46. **J. Zhao, L. Xia, A. Sehgal, D. Lu, R.L. McCreery, G.S. Frankel.** Effects of chromate and chromate conversion coatings on corrosion of aluminum alloy 2024-T3. *Surface & Coatings Technology*. 2001, Vol. 140, 51 - 57.
47. **X. Zhanga, W.G. Sloof, A. Hovestad, E.P.M. van Westing, H. Terryn, J.H.W. de Wit.** Characterization of chromate conversion coatings on zinc using XPS and SKPFM. *Surface & Coatings Technology*. 2005, Vol. 197, 168 – 176.
48. **X. Zhang, C. van den Bos, W.G. Sloof, A. Hovestadb, H. Terryn, J.H.W. de Wit.** Comparison of the morphology and corrosion performance of Cr(VI)- and Cr(III)-based conversion coatings on zinc. *Surface & Coatings Technology*. 2005, Vol. 199, 92 – 104.
49. **KeunWoo Cho, V. Shankar Rao, HyukSang Kwon.** Microstructure and electrochemical characterization of trivalent chromium based conversion coating on zinc. *Electrochimica Acta*. 2007, Vol. 52, 4449 – 4456.
50. **F. Deflorian, S. Rossi, L. Fedrizzi, P.L. Bonora.** EIS study of organic coating on zinc surface pretreated with environmentally friendly products. *Progress in Organic Coatings*. 2005, Vol. 52, 271 – 279.
51. **Gabbardo, Aline D'avila.** Revestimento Silano BTSE com adição de Inibidores (Ce e La) para substituição da Cromatização em Aço Galvanizado. *Trabalho de Conclusão de Curso*. Porto Alegre : UFRGS, 2011.