
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

Deposição eletroassistida de organossilanos como pré-tratamento para a
pintura de substratos metálicos

Vitor Bonamigo Moreira

Orientador: Prof. Dr. Álvaro Meneguzzi

Porto Alegre, dezembro de 2016.

Vitor Bonamigo Moreira

Deposição eletroassistida de organossilanos como pré-tratamento para a
pintura de substratos metálicos

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. Dr. Álvaro Meneguzzi

Porto Alegre, dezembro de 2016.

Vitor Bonamigo Moreira

Deposição eletroassistida de organossilanos como pré-tratamento para a
pintura de substratos metálicos

DISSERTAÇÃO PARA OBTENÇÃO DO GRAU DE MESTRE

Orientador: Prof. Dr. Álvaro Meneguzzi

BANCA EXAMINADORA

Examinador: Prof.^a Dr.^a Jane Zoppas Ferreira

Examinador: Prof.^a Dr.^a Sandra Raquel Kunst

Examinador: Dr. Eng. Tiago Lemos Menezes

Porto Alegre, dezembro de 2016.

AGRADECIMENTOS

Agradeço ao meu orientador, amigo e mestre Álvaro Meneguzzi. Mais uma vez, as suas qualidades me auxiliaram na condução de um trabalho com a calma e a confiança necessárias.

Agradeço a todos professores, técnicos e bolsistas que conviveram comigo no LACOR ao longo dos últimos anos, não somente por suas respectivas contribuições para a realização deste trabalho, mas também por fazerem do nosso laboratório um lugar tão bom para se trabalhar.

Aos graduandos Erik Rossi Alves e Raimundo Nonato Linhares Jr., agradeço pela contribuição crucial na realização de grande parte das práticas deste trabalho.

O apoio recebido de meus pais e demais familiares me deu segurança para continuar a busca pelos meus objetivos por um período que supera em muito os 2 anos de mestrado. Muito obrigado a todos.

Agradeço à minha dupla infalível, Thirza, pela compreensão e carinho. Conseguimos mais essa!

“looking back, it all couldn’t have been much
better.
what a lovely
[...]
time
it was”

Looking back, Charles Bukowski

RESUMO

A aplicação de revestimentos orgânicos sobre o alumínio e suas ligas é dificultada pela inércia química da camada natural de óxido de alumínio presente na superfície, portanto há a necessidade do uso de pré-tratamentos de superfície para possibilitar a pintura bem-sucedida. Dentre os pré-tratamentos para a pintura do alumínio o mais utilizado é a cromatização hexavalente, de uso restrito em virtude do potencial nocivo do íon Cr^{+6} . Neste contexto, os filmes de organossilanos são uma alternativa razoável para o pré-tratamento do alumínio, porém a técnica convencional de obtenção de filmes por imersão em sol-gel pode conduzir a camadas heterogêneas. O objetivo deste trabalho é avaliar o uso da técnica de deposição eletroassistida de organossilanos como pré-tratamento para a pintura de substratos metálicos comparando-a com a técnica de imersão e a cromatização hexavalente. Esta técnica deve favorecer a ocorrência das reações de condensação dos organossilanos na superfície do metal a partir da hidrólise do meio sol-gel. Foram revestidos substratos de aço carbono AISI 1006 e alumínio comercialmente puro AA 1100 com os organossilanos ortossilicato de tetraetila (TEOS) e viniltrióxissilano (VTES) em diferentes sobrepotenciais de deposição. Após estes pré-tratamentos foram aplicados revestimentos orgânicos comerciais à base de resinas acrílica, alquídica e poliuretânica. A comparação entre os pré-tratamentos foi realizada através dos seguintes ensaios: corrosão acelerada em câmara úmida e névoa salina, medidas de aderência de tinta, MEV, EDS, flexão em mandril cônico, resistência ao impacto, espectroscopia de impedância eletroquímica e polarização potenciodinâmica. Os resultados observados indicam que a técnica de deposição eletroassistida em sobrepotenciais catódicos pode promover a formação de filmes mais homogêneos que propiciam maior aderência de tinta, porém não houve acréscimo na proteção contra a corrosão a partir do uso dos pré-tratamentos à base de organossilanos.

ABSTRACT

The painting of aluminum and its alloys is hampered by the chemical inertness of the natural aluminum oxide layer present on its surface, therefore the use of surface pretreatments is necessary to allow the successful painting. Among the aluminum pretreatments, the most used is the hexavalent chromate conversion coating, which use is restricted because of the harmful potential of the Cr^{+6} ions. In this context, organosilane coatings are a reasonable alternative for aluminum pretreatment, but the conventional technique for obtaining organosilane coatings by immersion in sol-gel may lead to non-homogeneous films. The aim of this work is to assess the use of the electro-assisted deposition of organosilanes technique as a pretreatment for painting metallic substrates comparing it with the immersion technique and chromate conversion coatings. It is expected that this technique will favor the condensation reactions by promoting the sol-gel hydrolysis. AISI 1006 steel and AA 1100 aluminum substrates were coated with tetraethylorthosilicate (TEOS) and vinyltriethoxysilane (VTES) in different deposition potentials. After these pretreatments commercial organic coatings based on acrylic, alkyd and polyurethane resins were applied on the samples. The comparison of the pretreatments was performed through the following tests: water resistance in 100% relative humidity, salt spray, paint adherence measurement, SEM, EDS, conical mandrel bending, impact resistance, electrochemical impedance spectroscopy and potentiodynamic polarization. The results indicate that the electro-assisted deposition on cathodic potentials may promote the formation of more homogeneous films which provide greater paint adherence, but no improvement of corrosion protection was observed with the use of organosilane pretreatments.

Sumário

1	INTRODUÇÃO	16
2	OBJETIVOS.....	18
3	REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	19
3.1	Proteção do alumínio.....	19
3.2	Cromatização.....	21
3.2.1	Cromatização como pré-tratamento para a pintura de alumínio	22
3.2.2	Inconvenientes da cromatização	24
3.3	Organossilanos	25
3.3.1	Obtenção de filmes de organossilanos pelo processo de sol-gel	28
3.4	Filmes de organossilanos como pré-tratamento para pintura	31
3.5	Deposição eletroassistida de organossilanos	36
4	MATERIAIS E MÉTODOS.....	41
4.1	Materiais	41
4.2	Metodologia de produção das amostras.....	42
4.2.1	Amostras de aço carbono AISI 1006	42
4.2.2	Amostras de alumínio comercialmente puro AA 1100.....	47
4.3	Técnicas de caracterização	50
4.3.1	Determinação das correntes catódicas e anódicas nas células de deposição eletroassistida.....	51
4.3.2	Ensaio de corrosão acelerada	52

4.3.3	Medida da aderência de revestimento orgânico.....	53
4.3.4	Microscopia eletrônica de varredura (MEV) e espectroscopia de energia dispersiva (EDS)	54
4.3.5	Flexão em mandril cônico.....	55
4.3.6	Resistência ao impacto	55
4.3.7	Polarização potenciodinâmica.....	55
4.3.8	Espectroscopia de impedância eletroquímica (EIE).....	56
5	RESULTADOS E DISCUSSÕES.....	57
5.1	Aço carbono AISI 1006 + TEOS + Resina acrílica.....	57
5.1.1	Determinação das correntes catódicas e anódicas na célula de deposição eletroassistida.	57
5.1.2	Corrosão acelerada em câmara úmida.....	58
5.1.3	Medida da aderência de revestimento orgânico por ensaio de corte em grade	59
5.1.4	Espectroscopia de impedância eletroquímica (EIE).....	60
5.1.5	Conclusões parciais.....	62
5.2	Alumínio AA 1100 + TEOS + Verniz alquídico	62
5.2.1	Determinação das correntes catódicas e anódicas na célula de deposição eletroassistida.	63
5.2.2	Ensaio de corrosão acelerada em névoa salina	64
5.2.3	Medida da aderência de revestimento orgânico por tração	66
5.2.4	Microscopia eletrônica de varredura (MEV) e espectroscopia de energia dispersiva (EDS)	67
5.2.5	Flexão em mandril cônico.....	70
5.2.6	Resistência ao impacto	71
5.2.7	Polarização potenciodinâmica.....	72

5.2.8	Espectroscopia de impedância eletroquímica (EIE).....	73
5.2.9	Conclusões parciais.....	75
5.3	Alumínio AA 1100 + VTES + Verniz poliuretânico	77
5.3.1	Determinação das correntes catódicas e anódicas na célula de deposição eletroassistida.....	77
5.3.2	Ensaio de corrosão acelerada em névoa salina	78
5.3.3	Medida de aderência de revestimento orgânico por tração	78
5.3.4	Microscopia eletrônica de varredura (MEV) e espectroscopia de energia dispersiva (EDS).....	80
5.3.5	Flexão em mandril cônico.....	83
5.3.6	Polarização potenciodinâmica.....	84
5.3.7	Espectroscopia de impedância eletroquímica (EIE).....	85
5.3.8	Conclusões parciais.....	94
6	CONCLUSÕES	95
7	SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS	96
8	REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....	97

Lista de Figuras

Figura 1. Ilustração da camada passiva de óxido de alumínio. Adaptado de [1].	20
Figura 2. Ilustração das camadas típicas de um sistema de revestimento orgânico em alumínio.	21
Figura 3. Processo industrial de cromatização de alumínio. a) Sequência de cubas referentes às etapas do tratamento e b) vista do conteúdo das cubas. Adaptado de [30].	23
Figura 4. Estruturas moleculares de um a) mono-silano e de um b) bis-silano.	26
Figura 5. Estruturas moleculares de alguns dos organossilanos mais utilizados. Adaptado de [52].	26
Figura 6. Reações de a) hidrólise dos grupos hidrolisáveis de uma molécula de um organossilano e b) suas reações de condensação. Adaptado de [41].	27
Figura 7. Comportamento típico das taxas de condensação e hidrólise de um organossilano em função do pH do sol-gel. Adaptado de [58].	29
Figura 8. Etapas da formação do filme de organossilano. a) Formação das pontes de hidrogênio dos silanóis com os hidróxidos metálicos e entre si e b) formação de ligações covalentes a partir da liberação de uma molécula de água. Adaptado de [51].	30
Figura 9. Representação das possíveis reações entre um epoxissilano e revestimentos orgânicos. À esquerda um revestimento aminofuncional, e à direita um revestimento epóxi. Adaptado de [70].	31
Figura 10. Aderência de revestimento epóxi ao alumínio AA 1050 decapado (Desmutted), cromatizado (Chromated) e pré-tratado com organossilanos em diferentes concentrações no sol-gel em condição seca (Seco), após exposição a névoa salina (Úmido) e 24 horas após a remoção da câmara de névoa salina (Recuperado). Adaptado de [7].	32
Figura 11. Micrografias obtidas por MEV das seções transversais de a) amostra sem pré-tratamento com revestimento orgânico, b) detalhe da interface entre o revestimento orgânico e o substrato metálico da amostra sem pré-tratamento, c) amostra com pré-tratamento e revestimento orgânico e d) detalhe da interface entre o revestimento orgânico e o substrato metálico da amostra pré-tratada. Adaptado de [13].	34
Figura 12. Fotografias de amostras a) sem e b) com pré-tratamento para pintura das quais foi removida a camada de revestimento orgânico após 912 horas de imersão em solução de NaCl (5% em massa). Adaptado de [72].	35

Figura 13. Micrografias obtidas por MEV de a) um revestimento de organossilano produzido por imersão e b) um revestimento de organossilano produzido por deposição eletroassistida. Adaptado de [14].	37
Figura 14. Fotografias mostrando o ângulo de contato da água em amostras produzidas por a) imersão e b) deposição eletroassistida. Adaptado de [14].	38
Figura 15. Micrografias de MEV de filmes de BTSE obtidos por a) imersão e b) deposição eletroassistida a $-0,8 V_{SCE}$ e c) $-1,0 V_{SCE}$. Adaptado de [79].	38
Figura 16. Fluxograma do procedimento de preparo de amostras de aço carbono AISI 1006.	43
Figura 17. Ilustração do corte transversal da célula utilizada para a realização do processo de deposição eletroassistida.....	45
Figura 18. Fluxograma do procedimento de preparo de amostras com substrato de alumínio AA 1100.	47
Figura 19. Graus de aderência de revestimentos orgânicos conforme a norma ABNT NBR 11003 para ensaio de corte em grade. Adaptado de [81].	53
Figura 20. Voltamograma obtido para o aço AISI 1006 em sol-gel de TEOS na célula de deposição eletroassistida a partir da varredura de potenciais de $-1,0 V$ a $+1,8 V$ a partir do OCP.....	57
Figura 21. Representação gráfica da evolução dos graus de corrosão dos corpos-de-prova do sistema Aço + TEOS + Resina acrílica em função do tempo, em horas, de ensaio de corrosão acelerada em câmara úmida.....	59
Figura 22. Diagrama de Nyquist do ensaio de EIE em solução $0,1 M$ de NaCl das amostras de aço desengraxado e decapado revestido com resina acrílica realizado 3 horas após a montagem das células.	60
Figura 23. Diagrama de Nyquist do ensaio de EIE em solução $0,1 M$ de NaCl de amostras de aço desengraxado e decapado realizado 3 horas após a montagem das células.....	61
Figura 24. Voltamograma obtido para o alumínio AA 1100 em sol-gel de TEOS na célula de deposição eletroassistida a partir da varredura de potenciais de $-1,5 V$ a $+1,0 V$ a partir do OCP.	63
Figura 25. Representação gráfica da evolução dos graus de corrosão dos corpos-de-prova do sistema Alumínio + TEOS + Verniz alquídico em função do tempo, em horas, de ensaio de corrosão acelerada em névoa salina.....	64
Figura 26. Diagrama de Pourbaix do alumínio. Adaptado de [1].	65

Figura 27. Representação gráfica dos valores da medida de aderência de revestimento orgânico por tração de amostras do sistema Alumínio + TEOS + Verniz alquídico.	66
Figura 28. Micrografias (magnificação de 52x) obtidas por MEV de amostras de alumínio revestido com TEOS. a) Branco, b) Imersão, c) +0,4 V, d) -0,2 V e e) -0,6 V.	67
Figura 29. Mapas de silício obtidos por EDS de amostras de alumínio revestido com TEOS. a) Branco, b) Imersão, c) +0,4 V, d) -0,2 V e e) -0,6 V.	68
Figura 30. Fotografias da região ensaiada de corpos-de-prova do sistema Alumínio + TEOS + Verniz alquídico após ensaio de flexão em mandril cônico. a) Branco, b) Cromatizado, c) Imersão, d) +0,4 V, e) -0,2 V e f) -0,6 V.	70
Figura 31. Detalhes de amostras do sistema Alumínio + TEOS + Verniz alquídico submetidas ao ensaio de impacto. a) Amostra Branco com deformação sem rompimento do filme (51) e com o substrato rompido (53) e b) amostra Imersão com filme íntegro (50) e com o substrato rompido (58). Os valores indicados nas figuras se referem à altura de liberação do indentedor.	71
Figura 32. Curvas de polarização das amostras do sistema Alumínio + TEOS + Verniz alquídico em solução 0,1 M de NaCl com faixa de varredura de potenciais de -0,5 V a +0,5 V com relação ao OCP.	72
Figura 33. Densidades de corrente de corrosão calculadas a partir das curvas de polarização das amostras do sistema Alumínio + TEOS + Verniz alquídico.	73
Figura 34. Diagrama de Nyquist do ensaio de EIE em solução 0,1 M de NaCl de amostras do sistema Alumínio + TEOS + Verniz alquídico realizado 3 horas após a montagem das células. As setas vermelhas indicam os pontos referentes à frequência de excitação de 1 Hz.	74
Figura 35. Diagrama de Nyquist do ensaio de EIE em solução 0,1 M de NaCl de amostras do sistema Alumínio + TEOS + Verniz alquídico realizado 24 horas após a montagem das células. As setas vermelhas indicam os pontos referentes à frequência de excitação de 1 Hz.	75
Figura 36. Voltamograma obtido para o alumínio AA 1100 em sol-gel de VTES na célula de deposição eletroassistida a partir da varredura de potenciais de -1,5 V a +0,5 V a partir do OCP.	77
Figura 37. Representação gráfica dos valores da medida de aderência de revestimento orgânico por tração de amostras do sistema Alumínio + VTES + Verniz poliuretânico.	79
Figura 38. Micrografias (magnificação de 52x) obtidas por MEV de amostras de alumínio revestido com VTES. a) Branco, b) Imersão, c) -0,4 V, d) -0,8 V e e) -1,2 V.	81

Figura 39. Mapas de silício obtidos por EDS de amostras de alumínio revestido com VTES. a) Branco, b) Imersão, c) -0,4 V, d) -0,8 V e e) -1,2 V.	82
Figura 40. Curvas de polarização das amostras do sistema Alumínio + VTES + Verniz poliuretânico em solução 0,1 M de NaCl com faixa de varredura de potenciais de -0,5 V a +0,5 V com relação ao OCP.....	84
Figura 41. Densidades de corrente de corrosão calculadas a partir das curvas de polarização das amostras do sistema Alumínio + VTES + Verniz poliuretânico.	85
Figura 42. Diagrama de Nyquist do ensaio de EIE em solução 0,1 M de NaCl de amostras do sistema Alumínio + VTES + Verniz poliuretânico realizado 3 horas após a montagem das células.	86
Figura 43. Detalhe da região de frequências de excitação mais altas do diagrama de Nyquist do ensaio de EIE em solução 0,1 M de NaCl de amostras do sistema Alumínio + VTES + Verniz poliuretânico realizado 3 horas após a montagem das células. As setas vermelhas indicam os pontos referentes à frequência de excitação de 1 Hz.	87
Figura 44. Diagrama de Nyquist do ensaio de EIE em solução 0,1 M de NaCl de amostras do sistema Alumínio + VTES + Verniz poliuretânico realizado 24 horas após a montagem das células.	88
Figura 45. Detalhe da região de frequências de excitação mais altas do diagrama de Nyquist do ensaio de EIE em solução 0,1 M de NaCl de amostras do sistema Alumínio + VTES + Verniz poliuretânico realizado 24 horas após a montagem das células. As setas vermelhas indicam os pontos referentes à frequência de excitação de 1 Hz.	89
Figura 46. Diagrama de Nyquist dos ensaios de EIE em solução 0,1 M de NaCl de amostras de alumínio sem revestimento realizados 1, 2, 3 e 24 horas após a montagem das células. As setas vermelhas indicam os pontos referentes à frequência de excitação de 1 Hz.	90
Figura 47. Diagrama de Nyquist dos ensaios de EIE em água destilada deionizada de amostras de alumínio sem revestimento realizados 3 e 24 horas após a montagem das células. As setas vermelhas indicam os pontos referentes à frequência de excitação de 1 Hz.	91
Figura 48. Diagrama de Nyquist dos ensaios de EIE em água destilada deionizada de amostras de alumínio revestido com verniz poliuretânico realizados 3 e 24 horas após a montagem das células. As setas vermelhas indicam os pontos referentes à frequência de excitação de 1 Hz.	92
Figura 49. Micrografia de microscópio óptico com magnificação de 200x de a) filme de verniz poliuretânico sobre alumínio desengraxado imediatamente após ensaio de EIE em água destilada deionizada e b) este mesmo filme 24 h após a realização do ensaio.	93

Lista de Tabelas

Tabela 1. Amostras produzidas dos três sistemas estudados.	51
Tabela 2. Áreas percentuais contendo silício calculadas a partir dos mapas obtidos por EDS para as amostras de Alumínio + TEOS.	69
Tabela 3. Áreas percentuais contendo silício calculadas a partir dos mapas obtidos por EDS para as amostras de Alumínio + VTES.	83

1 INTRODUÇÃO

A baixa densidade do alumínio em comparação a outros metais é uma grande vantagem para o seu desenvolvimento comercial, justificando o seu uso extensivo na indústria de transportes, onde diminuição de massa é uma prioridade. Aliada a essa característica, o alumínio apresenta também elevada resistência contra a corrosão, o que pode representar um critério decisivo na sua seleção quando comparado à maioria dos metais de uso difundido, e permite a sua aplicação, e de suas ligas, em ambientes severos como o marítimo e o industrial [1].

Para promover a devida proteção contra a corrosão a certas ligas de alumínio, ou mesmo para fins estéticos, são utilizados diversos tratamentos de superfície, como a formação de camadas de conversão ou a aplicação de revestimento orgânico. No caso dos revestimentos orgânicos, a sua aderência é prejudicada em função da formação natural de um filme fino de óxido de alumínio na superfície do substrato, demandando por pré-tratamentos que alterem esse filme propiciando a aderência desejada [2].

Estes pré-tratamentos devem garantir a passivação da superfície a ser pintada e atuar como barreira para a penetração de eletrólitos, além de fornecer características interfaciais vantajosas, como a afinidade química ou mecânica com a camada tinta. Dentre os pré-tratamentos para a pintura de alumínio, a cromatização hexavalente é o que fornece proteção mais confiável contra a corrosão sob o filme orgânico e que promove maior aderência do mesmo, porém o seu uso, muito difundido, encontra crescente resistência em função dos riscos que representa aos trabalhadores envolvidos na sua produção e ao meio ambiente, o que estimula a busca por alternativas mais ambientalmente amigáveis e igualmente eficientes [3], [4].

No contexto atual, portanto, os revestimentos à base de silanos apresentam-se como uma alternativa promissora, ainda em desenvolvimento, para a substituição da cromatização como pré-tratamento para pintura, uma vez que já foi obtido sucesso no seu uso para a promoção de aderência de tintas e na proteção contra a corrosão [5]–[8]. Tal sucesso se deve principalmente a dois fatores: a capacidade de proteção por barreira pela existência das ligações covalentes Metal-Oxigênio-Silício na interface entre o substrato e o filme e das reticulações no filme, pelas, também covalentes,

ligações Silício-Oxigênio-Silício [9]; o segundo fator diz respeito à possibilidade da escolha de silanos com grupos funcionais convenientes para a promoção de propriedades desejadas, como hidrofobicidade [10] ou interação química entre o pré-tratamento e a camada de revestimento orgânico [7], [11–13].

Como a proteção contra a corrosão fornecida por tais filmes é dependente exclusivamente, caso não haja a adição de inibidores de corrosão ao filme, das suas propriedades de barreira, é fundamental que o revestimento seja homogêneo [5], porém a técnica mais comumente utilizada na confecção destes revestimentos por imersão em sol-gel pode ocasionar a formação de filmes não-uniformes [14].

Visando superar tais dificuldades, foi proposta em 1999 a técnica de deposição eletroassistida [15], que, por meio de técnica eletroquímica, promove a eletrólise da água do sol-gel na superfície do substrato, propiciando a formação de filmes mais uniformes, reticulados e resistentes à corrosão [9], [14], [16–20].

No presente trabalho foram confeccionados filmes pela técnica de deposição eletroassistida em diferentes sistemas Substrato + Organossilano + Revestimento orgânico. São eles:

- ❖ Aço carbono + Ortossilicato de tetraetila (TEOS) + Resina acrílica;
- ❖ Alumínio + TEOS + Verniz alquídico;
- ❖ Alumínio + Viniltrióxissilano (VTES) + Verniz poliuretânico.

Para todos os sistemas, foi feita a comparação entre os filmes obtidos por deposição eletroassistida com os processos convencionais de imersão em sol-gel e cromatização, ambos seguidos de pintura. Para a comparação da resistência contra a corrosão dos sistemas foram realizados ensaios de corrosão acelerada, polarização potenciodinâmica e espectroscopia de impedância eletroquímica. O comportamento mecânico dos revestimentos foi avaliado através de ensaios de aderência de tinta, flexão em mandril cônico e impacto. A morfologia dos filmes de silano foi analisada por microscopia eletrônica de varredura (MEV) e pelo mapeamento de silício por espectroscopia de energia dispersiva (EDS).

2 OBJETIVOS

Objetivos gerais:

- ❖ Produzir filmes de organossilano como pré-tratamento para a pintura de substratos metálicos através da técnica de deposição eletroassistida;
- ❖ Comparar o desempenho dos mesmos com os processos convencionais.

Objetivos específicos:

- ❖ Verificar a influência da diferença de potencial no processo de deposição eletroassistida de organossilanos em sol-gel;
- ❖ Produzir filmes de organossilanos mais homogêneos e com maior poder de cobertura do substrato através da deposição eletroassistida;
- ❖ Avaliar a aderência de revestimento orgânico ao alumínio com filmes de organossilanos produzidos por deposição eletroassistida como pré-tratamento para pintura.

3 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

Nesta seção serão apresentados conceitos teóricos relevantes para a contextualização e justificativa desta pesquisa.

3.1 Proteção do alumínio

O alumínio e suas ligas são materiais estruturais de grande importância em função de sua baixa densidade, elevada resistência mecânica (quando ligado) e excelente resistência contra a corrosão. Esta resistência contra a corrosão é fruto da presença de um filme de óxido passivo, formado espontaneamente quando em contato com água – seja em imersão ou em exposição à atmosfera –, que fornece a proteção ao material e interrompe a reação de corrosão quando o alumínio estiver completamente coberto [21]. Essa passivação natural, que pode ser prejudicada pela presença de íons como o cloreto, pode não bastar para aplicações específicas onde há a demanda por acabamentos decorativos ou proteção adicional contra, por exemplo, manchas e corrosão por pite, o que justifica a necessidade do uso de meios para acréscimo da proteção, que geralmente atuam em uma das seguintes frentes: modificação das propriedades de superfície, proteção por barreira ou alteração do eletrólito envolvido no processo corrosivo [1].

Uma técnica amplamente empregada para a alteração das propriedades superficiais é o processo de anodização, cuja primeira patente data do ano 1911, que acelera a formação do filme de óxido de alumínio através de aplicação de corrente ou potencial em uma célula eletroquímica onde o alumínio é o ânodo, exposto a um eletrólito convenientemente escolhido, e permite que a camada passiva atinja espessuras de 1000 a 10000 vezes superiores àquelas obtidas pela exposição natural, resultando em propriedades de barreira mais eficientes [1], [22], além de características como maior resistência à abrasão [23].

A formação da camada passiva durante a anodização é possível em função do ataque do substrato pelo eletrólito. A morfologia do óxido permite a formação de filmes espessos, já que os cristais do óxido possuem a forma de prismas hexagonais, cuja base está localizada na superfície do substrato, com um poro em seu eixo

longitudinal, por onde se dá o ataque do alumínio pelo eletrólito, formando células que são seladas ao término do processo para maior proteção do substrato [1]. Tal estrutura é ilustrada na Figura 1.

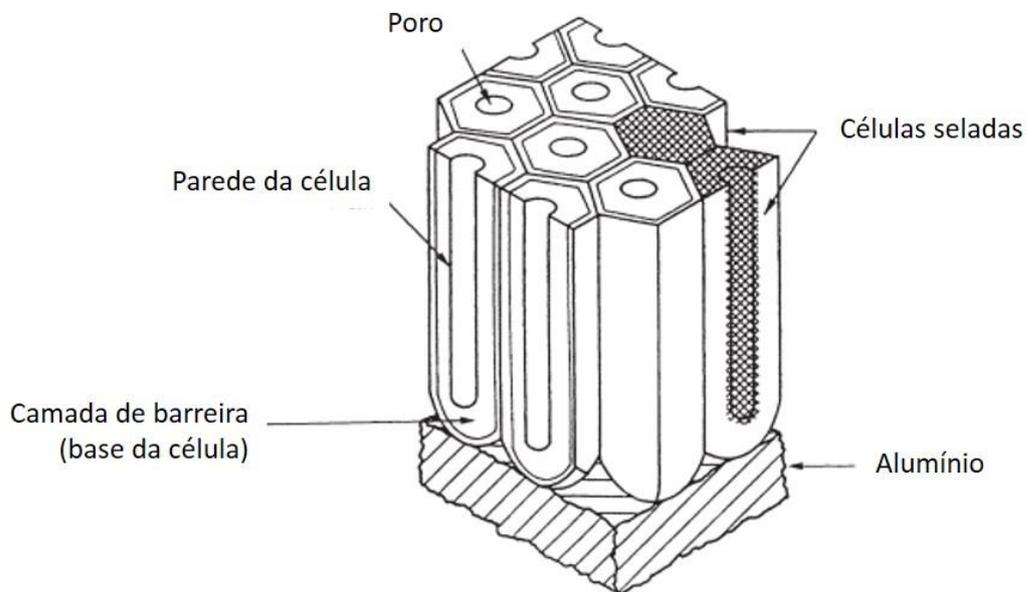


Figura 1. Ilustração da camada passiva de óxido de alumínio. Adaptado de [1].

A aplicação de revestimentos orgânicos, alternativa para a proteção por barreira do alumínio, pode ser feita por meio da maioria das técnicas convencionais, porém é impossível a obtenção de revestimentos de boa aderência sem o preparo de superfície adequado [1]. A necessidade do pré-tratamento de superfície é justificada pelo caráter inerte do filme passivo de óxido de alumínio, que prejudica a sua interação química com o revestimento orgânico, inviabilizando o aproveitamento da excelente proteção contra a corrosão fornecida pela anodização em tais aplicações sem a necessidade de reparos frequentes na pintura [2], que costuma ser composta por duas camadas acima do pré-tratamento: primer e a camada final de revestimento orgânico [24], conforme ilustrado na Figura 2.

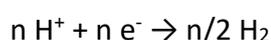


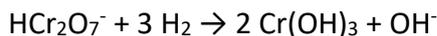
Figura 2. Ilustração das camadas típicas de um sistema de revestimento orgânico em alumínio.

Os pré-tratamentos para a pintura de alumínio baseiam-se, geralmente, na remoção da camada de óxido natural seguida pela promoção da formação de camadas de passivação com maior afinidade química com os revestimentos orgânicos [2]. Os tratamentos de conversão, que convertem a superfície ativa do metal em um filme mais inerte, são, dentre os pré-tratamentos mais comumente utilizados, aqueles com maior viabilidade para aplicações em larga escala, com destaque para a cromatização, que fornece proteção contra a corrosão sob o filme orgânico e aderência de tinta satisfatórias [3].

3.2 Cromatização

O processo de cromatização consiste na obtenção de revestimentos pela exposição de um substrato a soluções contendo cromatos ou ácido crômico. O substrato em questão pode ser um metal, quando o objetivo do tratamento é a proteção contra a corrosão ou a promoção de aderência de revestimentos orgânicos, ou uma camada de óxidos ou fosfatos, quando a intenção é a selagem de poros resultantes de processos anteriores [25]. A composição exata dos revestimentos resultantes é variável, contendo vários produtos de reação, água e ânions presentes no banho [14], mas os componentes mais relevantes são os compostos insolúveis de cromo trivalente e os compostos solúveis de cromo hexavalente [26]. As prováveis reações envolvidas no processo são [25]:





O revestimento resultante é geralmente um gel de cromatos hidratados amorfos, posteriormente secado, portanto a sua continuidade tende a ser boa, cobrindo adequadamente a superfície [26]. A espessura típica da camada de conversão resultante é da ordem de várias centenas de nanômetros [27], e a insolubilidade do óxido de cromo trivalente que compõe esta camada fornece proteção por barreira ao substrato [26], proteção essa aumentada substancialmente pela presença de cromatos solúveis no revestimento, cujos íons, altamente oxidantes, são carregados pelo eletrólito até o substrato em áreas danificadas do revestimento e atuam na formação de filmes passivos extremamente protetores nessas áreas. Tal propriedade elimina a corrosão localizada nessas áreas e fornece ao revestimento de conversão a excelente propriedade de autocura, que afeta positivamente o seu uso e deve ser considerada no caso de tentativas de substituição desse revestimento [28].

A solubilidade dos compostos de cromo hexavalente ocasiona alteração estética da camada com o tempo de exposição, uma vez que a lixiviação dos produtos solúveis alterará a composição do filme, bem como a sua coloração. A vida útil dos revestimentos dependerá de características como espessura, características do substrato e as condições do ambiente de exposição. Alta umidade, por exemplo, aumenta a lixiviação dos cromatos solúveis e reduz a vida útil do revestimento. Íons cloreto, presentes em abundância em atmosferas marítimas, também surtem efeito negativo na vida útil do revestimento [26].

3.2.1 Cromatização como pré-tratamento para a pintura de alumínio

O uso da cromatização como pré-tratamento para a pintura de alumínio é mais frequente na indústria aeroespacial, onde são empregados banhos ricos em cromo hexavalente [29]. Nestas aplicações, são comumente utilizadas ligas de alumínio de alta resistência mecânica [28], cujas propriedades de resistência contra a corrosão são

inferiores às aquelas de alumínio com menores quantidades de elementos de liga [1]. Tais pré-tratamentos costumam seguir os seguintes procedimentos:

- a) Desengraxe alcalino, cuja função é a remoção de óleos e graxas da superfície;
- b) Remoção de resíduos por enxágue;
- c) Decapagem fortemente ácida para a remoção do óxido de alumínio;
- d) Enxágue;
- e) Banho de cromatização;
- f) Enxágue e selagem com água deionizada;
- g) Secagem em forno [2].

Estes procedimentos costumam ser executados com a peça a ser tratada sendo imersa em uma sequência de cubas, cada uma correspondendo a uma das etapas do processo. A Figura 3 mostra a estrutura industrial para a execução desse processo na empresa Fort Walton Machining, Inc., localizada em Fort Walton, nos Estados Unidos da América.



Figura 3. Processo industrial de cromatização de alumínio. a) Sequência de cubas referentes às etapas do tratamento e b) vista do conteúdo das cubas. Adaptado de [30].

Esse procedimento complexo, que envolve o uso de diversos produtos químicos, se faz necessário em virtude da já mencionada inércia da camada passiva de óxido, que dificulta a interação química com o revestimento orgânico [2]. Quando o alumínio cromatizado recebe a camada de revestimento orgânico a aderência da tinta é promovida, segundo a teoria mais aceita, pelas ligações secundárias estabelecidas na adsorção do polímero à camada cromatizada [31], [32].

Apesar de ser um processo que resulta em revestimentos de bom desempenho em diversos ambientes, o uso da cromatização, que foi aceito por várias décadas, tem sido limitado em função de seu potencial poluidor. O processo gera efluentes, como águas de lavagem ricas em cromatos, que representam risco em caso de disposição e tratamento inadequados [19].

3.2.2 Inconvenientes da cromatização

A água, livre de compostos tóxicos e agentes patogênicos é de suma importância para a saúde humana e para os ecossistemas, bem como para alguns processos industriais, e a sua contaminação tem efeitos danosos aos seres humanos e ao meio ambiente [33].

O cromo pode apresentar quatro diferentes estados de oxidação: Cr(0), metálico; Cr(II), cromoso; Cr(III), crômico; Cr(IV), cromato. Diferentemente dos demais estados de oxidação, que apresentam relativa estabilidade, os íons cromatos (CrO_4^{2-}) ou dicromatos ($\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$) de cromo hexavalente, Cr(IV), são prontamente solúveis em água, muito reativos e poderosos oxidantes, e são rapidamente reduzidos a compostos de cromo trivalente, Cr(III), em meio ácido ou em contato com matéria orgânica. Isto faz com que o cromo, diferentemente de outros elementos, tenha as suas concentrações críticas determinadas dependendo do seu estado de oxidação [34].

A contaminação de águas fluviais em função de processos com cromo pode ocasionar o acúmulo de cromo em tecidos de animais aquáticos e comprometer as suas funções vitais [35] e não raro esta contaminação segue a rota desde os efluentes industriais até os seres humanos, onde a entrada de cromo no organismo pode se dar por inalação, ingestão ou contato dérmico, ocasionando danos à pele, aos pulmões, aos rins, ao aparelho respiratório, entre outros [33].

O cromo, em seu estado de oxidação hexavalente, já teve seus efeitos mutagênicos [36], teratogênicos [37] e carcinogênicos [38], [39] observados, e a Agência Internacional de Pesquisa em Câncer (IARC) o classifica como um

carcinogênico humano de classe 1, o nível mais alto de risco, representando assim um sério risco à saúde humana e ao meio ambiente [4].

Mesmo que existam estudos visando o tratamento mais eficiente de poluentes contendo cromo [40], há um grande esforço a nível global no sentido de se encontrar alternativas à cromatização que sejam mais ambientalmente amigáveis e de eficácia semelhante [41].

Dentre as várias alternativas estudadas podem ser citados os revestimentos nanocerâmicos [42], que já são aplicados em escala industrial [43], jateamento abrasivo, que substituiu a cromatização como pré-tratamento para a aplicação de revestimentos resistentes a agentes químicos sobre alumínio e gerou economia de US\$ 200.000 ao ano para o exército norte-americano [44], revestimentos de conversão à base de terras raras [45], molibdato [46], manganato [47] e os revestimentos à base de organossilanos [5], que são a alternativa de interesse para essa pesquisa.

Vale ressaltar que, em virtude das excelentes propriedades dos revestimentos de conversão à base de cromatos, como boa capacidade de cobertura e autocura, nenhuma das alternativas estudadas apresenta-se como uma solução definitiva e confiável para a sua substituição em todos os substratos [48].

3.3 Organossilanos

Organossilanos são moléculas organofuncionais de caráter híbrido orgânico/inorgânico, sintetizadas pela primeira vez por Friedel e Crafts em 1863 [49], que despertaram interesse, inicialmente, em virtude da necessidade do uso de agentes de acoplamento para promover maior ancoragem de fibras inorgânicas em compósitos de matriz polimérica na década de 1940. Essa aplicação inicial foi estudada e viabilizada justamente pelo caráter híbrido orgânico/inorgânico da molécula, que permite que a mesma tenha, ao mesmo tempo, afinidade com a fibra inorgânica e com a matriz orgânica [50].

Os organossilanos possuem a fórmula geral $R_3Si(CH_2)_nY$, onde R representa um grupo alcóxido hidrolisável, tal como metóxi ou etóxi, e Y é um grupo organofuncional,

como vinil ou amino [14]. Quando há simetria na molécula com relação ao grupamento Y, resultando em uma molécula de fórmula geral $R_3Si(CH_2)_nY(CH_2)_nSiR_3$, o composto é então chamado de bis-silano [20]. Caso o grupamento Y não seja organofuncional e seja um grupo hidrolisável, assim como R, o silano é chamado de não funcional, como é o caso do TEOS e do 1,2-bis(trietoxisilil)etano (BTSE) [51]. Exemplos destas estruturas moleculares estão ilustrados na Figura 4, abaixo.

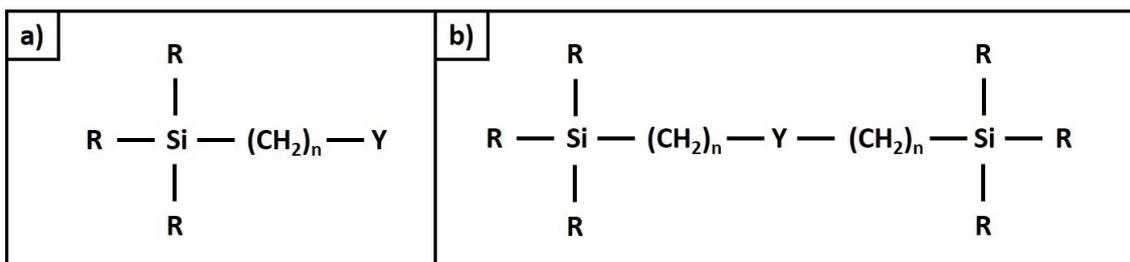


Figura 4. Estruturas moleculares de um a) mono-silano e de um b) bis-silano.

A Figura 5, abaixo, apresenta as estruturas moleculares de alguns dos organossilanos mais comumente utilizados:

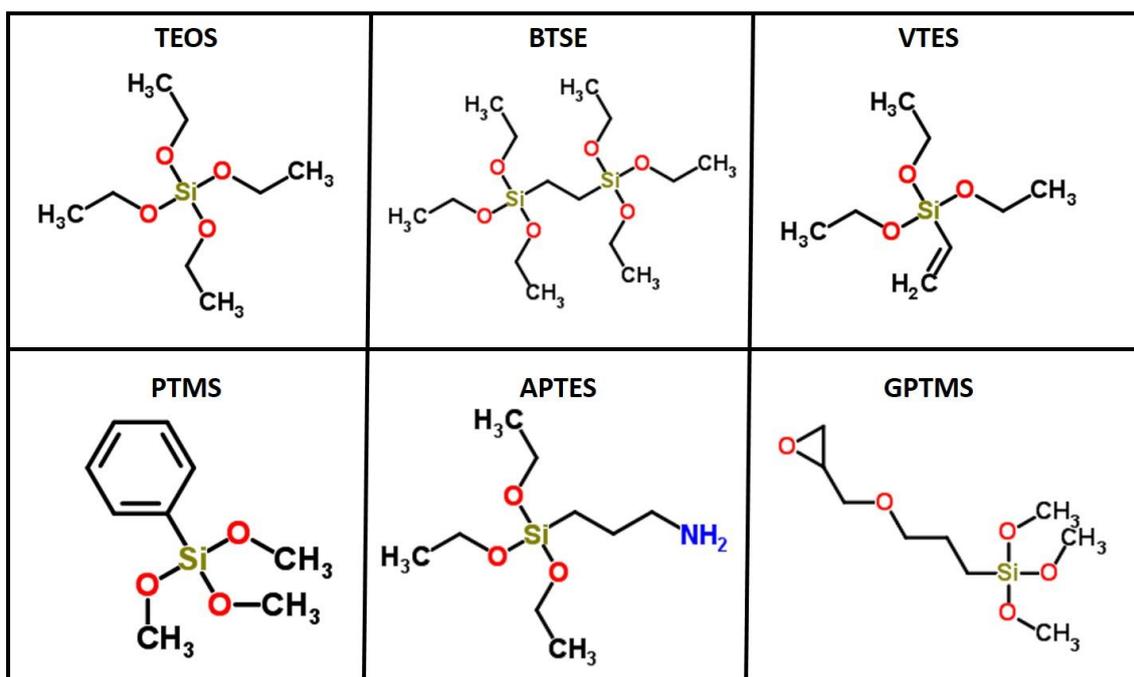


Figura 5. Estruturas moleculares de alguns dos organossilanos mais utilizados. Adaptado de [52].

Os grupos alcóxidos podem sofrer o processo de hidrólise em presença de água, formando grupos silanóis (Si-OH), de fundamental importância para o uso dos

organossilanos, uma vez que os silanóis poderão estabelecer ligações secundárias com moléculas inorgânicas. Os grupos hidrolisados poderão também sofrer reações de condensação, formando estruturas reticuladas do organossilano [5]. Estas possíveis reações são ilustradas pela Figura 6, onde os silanóis formados se ligam tanto a hidróxidos metálicos quanto entre si, em fenômeno de interesse para a realização do processo de sol-gel, que será discutido na seção 3.3.1.

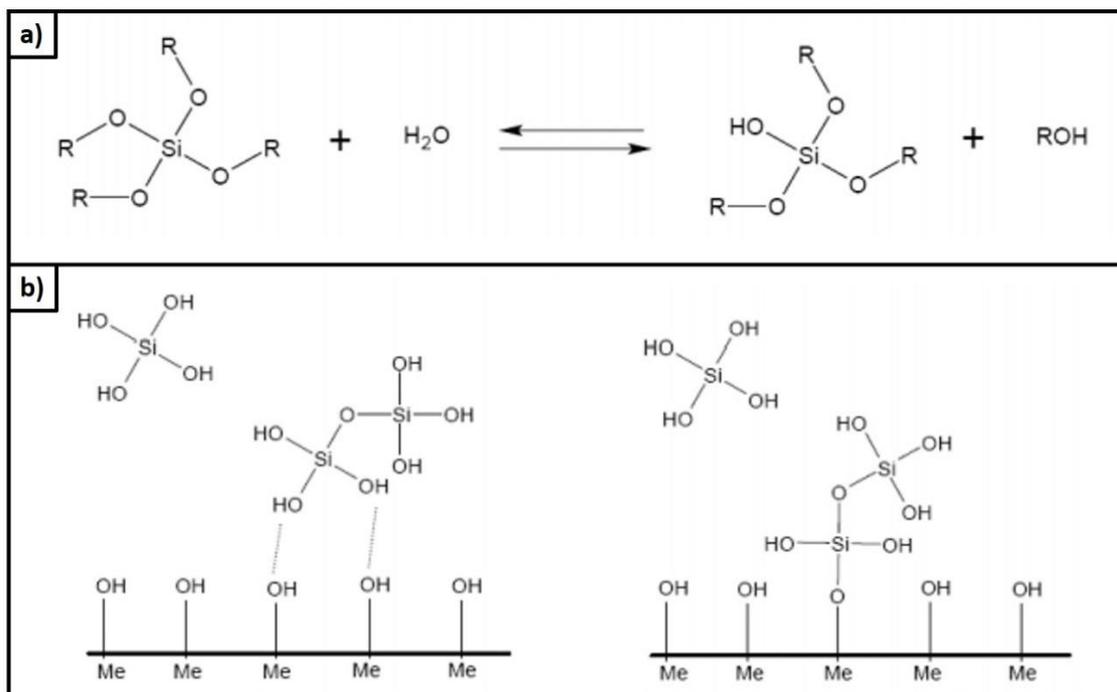


Figura 6. Reações de a) hidrólise dos grupos hidrolisáveis de uma molécula de um organossilano e b) suas reações de condensação. Adaptado de [41].

Desde o final da década de 1940, considerando-se as propriedades de superfície dos organossilanos, favoráveis à estabilidade da dispersão de pigmentos em tintas e à promoção de aderência a substratos metálicos, houve o desenvolvimento de revestimentos orgânicos empregando-os como aditivos [53]. Produtos comerciais, como primers contendo organossilanos como promotores de aderência, consolidaram-se no mercado e são comercializados desde então [54], e a incorporação de organossilanos em tintas continua sendo um objeto de estudo, como na adição de BTSE em resinas para pintura cataforética [19].

Havendo uma demanda por tratamentos de superfície para a substituição da cromatização de metais, os organossilanos apresentam-se como uma alternativa

razoável para a realização de um processo mais ambientalmente amigável [41], pois eles podem formar filmes quimicamente aderidos a substratos metálicos e promover a aderência de tintas em função da presença de grupamentos orgânicos [14], que conferem também flexibilidade ao filme [48].

3.3.1 Obtenção de filmes de organossilanos pelo processo de sol-gel

O trabalho do químico francês J. J. Ebelmen em 1842 para a síntese de urânio pode ser considerado o embrião do que veio a ser o processo chamado de sol-gel, porém o seu procedimento se prolongava por quase um ano, dificultando aplicações práticas de suas descobertas. Foi somente nos anos 1950 que o processo, alterado para a síntese de óxidos, ganhou popularidade, resultando posteriormente na patente do processo para a fabricação de sílica a partir da hidrólise do TEOS em presença de surfactantes catiônicos. Na década de 1980 tiveram início pesquisas para a síntese de materiais híbridos orgânicos/inorgânicos por sol-gel, e desde então a técnica tem sido objeto de estudo em diversos campos [55].

Sendo nomeado em função da solução coloidal de partículas em líquido (sol) que será posteriormente gelificada em função de reações de condensação (gel), o processo de sol-gel pode ser descrito como a criação de uma estrutura reticulada de um óxido a partir da reação de condensação de precursores moleculares em meio líquido [56] que geralmente ocorre em quatro etapas:

- a) Hidrólise do precursor;
- b) Condensação e polimerização dos monômeros, formando cadeias e partículas;
- c) Coalescimento das partículas;
- d) Aglomeração de estruturas poliméricas seguida pela formação de uma estrutura reticulada no meio líquido [55].

O meio líquido mais comumente utilizado para a produção de revestimentos à base de organossilanos por sol-gel é uma solução hidroalcoólica, com composições

relativas variáveis dos dois componentes. A função do álcool acrescentado é a de estabilizar o organossilano na solução [57].

As reações de hidrólise e condensação são concorrentes, porém pode haver, através da alteração do pH da solução, a manipulação de suas velocidades. Em condições ácidas a reação de hidrólise é normalmente favorecida, na neutralidade as duas reações ocorrem vagorosamente, enquanto que um alto pH favorece a reação de condensação [57]. Uma ilustração do comportamento usual das taxas destas reações em função do pH para um organossilano é mostrada na Figura 7.

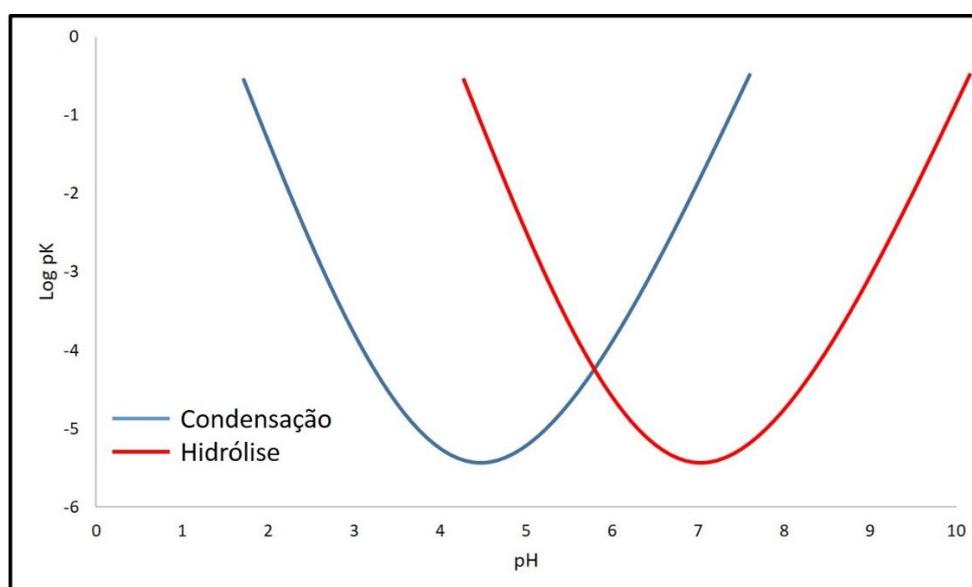


Figura 7. Comportamento típico das taxas de condensação e hidrólise de um organossilano em função do pH do sol-gel. Adaptado de [58].

Para a formação adequada do filme deseja-se promover a maior formação de grupos silanóis para a imersão do substrato, logo, o pH da solução deve ser inicialmente ajustado àquele que favoreça a ocorrência da hidrólise do organossilano [20]. Isto acontece porque quando um substrato a ser revestido entra em contato com a solução de um organossilano hidrolisado, os grupos silanóis são adsorvidos na superfície através de pontes de hidrogênio com hidroxilas presentes no substrato [50], logo a maior disponibilidade de silanóis favorece a cobertura do substrato pelo organossilano. A presença de hidroxilas no substrato é de fundamental importância para a formação do filme, o que justifica a melhor formação de filmes em peças que passam por desengraxe alcalino [5].

Na etapa de cura, quando os líquidos são evaporados, ocorrem duas reações importantes: a formação de ligações covalentes entre os grupos silanóis e o metal a partir das pontes de hidrogênio com a perda de uma molécula de água, bem como a formação de ligações covalentes dos grupos silanóis entre si [59]. As etapas de adsorção dos silanóis à superfície e as suas reações de condensação, são ilustradas na Figura 8.

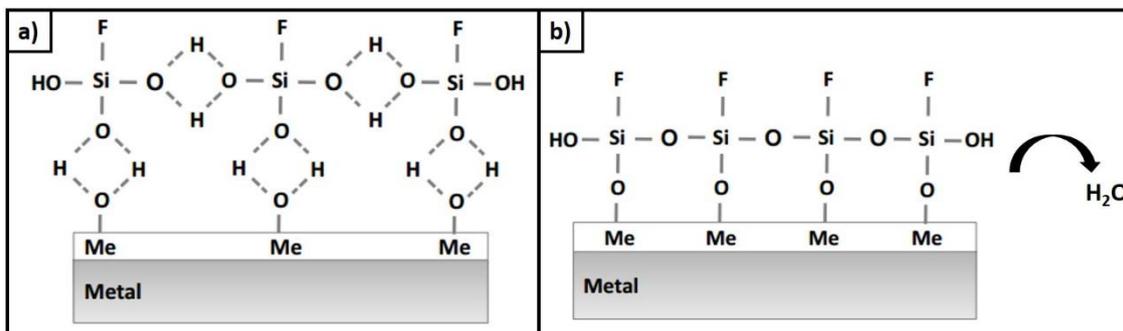


Figura 8. Etapas da formação do filme de organossilano. a) Formação das pontes de hidrogênio dos silanóis com os hidróxidos metálicos e entre si e b) formação de ligações covalentes a partir da liberação de uma molécula de água. Adaptado de [51].

O filme resultante deste processo pode apresentar características variadas em função dos diferentes parâmetros utilizados na deposição do filme. A espessura do filme, que é uma das propriedades mais importantes para a proteção por barreira contra a corrosão, é dependente tanto da concentração do organossilano na solução, que é diretamente proporcional à espessura final [60] e à uniformidade do filme [61], quanto da temperatura de cura, cujo aumento resulta em maior densificação da camada, proporcionando a formação de filmes de menor espessura [62].

A técnica de sol-gel é versátil, pois permite modificações que resultarão em filmes com diferentes características, como a adição de inibidores de corrosão [51], [63], a alteração da viscosidade da solução [55] e a combinação de diferentes organossilanos em um mesmo banho [64].

Este procedimento é certamente o mais difundido para a formação de filmes de organossilanos, baseando-se em sua simplicidade e baixo custo [65] apud [14], e seu uso já proporcionou diversos resultados satisfatórios, tanto na proteção contra a corrosão [64], [66] como no pré-tratamento para a pintura de substratos metálicos [6],

[11], [13], [67]. O sol-gel, entretanto, apresenta limitações que não podem ser negligenciadas, como a alta dependência da preparação prévia do substrato para a correta formação do filme, o que compromete a homogeneidade dos revestimentos [5], [68], além da dificuldade para o controle da espessura e do grau de reticulação do filme obtido [14].

3.4 Filmes de organossilanos como pré-tratamento para pintura

Existe uma grande variedade de estudos voltados para a produção e caracterização de filmes de organossilanos sobre diversos substratos, porém são muito menos frequentes os estudos voltados à aplicação de organossilanos como pré-tratamento para a pintura desses substratos [69].

Conforme mencionado anteriormente, os grupos orgânicos presentes nos organossilanos, quando convenientemente escolhidos, podem auxiliar a aderência de tintas em função de sua afinidade química a estes revestimentos orgânicos. Um aminossilano, como o (3-aminopropil)trietoxissilano (APTES), por exemplo, poderia reagir adequadamente com uma resina epóxi ou com uma resina fenólica, enquanto um epoxissilano, caso do (3-glicidiloxipropil)trimetoxissilano (GPTMS ou γ -GPS), pode reagir com uma resina epóxi ou com uma resina amino funcional [58], conforme ilustrado na Figura 9.

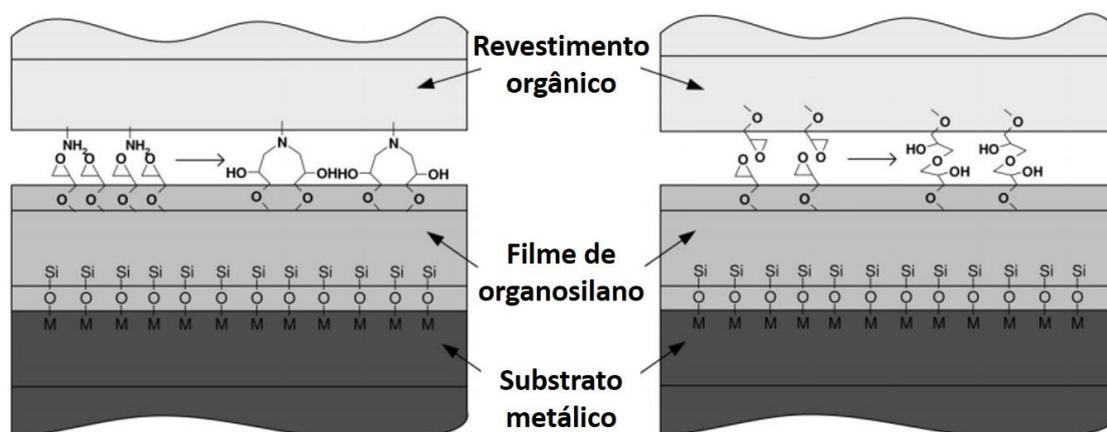


Figura 9. Representação das possíveis reações entre um epoxissilano e revestimentos orgânicos. À esquerda um revestimento aminofuncional, e à direita um revestimento epóxi. Adaptado de [70].

Tal característica é um aspecto favorável importante para o êxito dos revestimentos de organossilanos como pré-tratamentos para pintura, e algumas aplicações bem-sucedidas de tais pré-tratamentos ao alumínio ao longo da última década serão apresentadas a seguir.

No ano de 2006, Mohseni et al. [7] verificaram o uso de pré-tratamentos à base de organossilanos para pintura de alumínio AA 1050. Os organossilanos utilizados foram o (3-aminopropil)trimetoxissilano (APTMS) e o viniltrimetoxissilano (VTMS) com filmes produzidos por sol-gel, seguidos pela aplicação de revestimento epóxi bicomponente. Os resultados obtidos no referido estudo mostraram que, apesar de um acréscimo na aderência de revestimentos orgânicos tanto em condições úmidas quanto secas, mostrado na Figura 10, o uso dos pré-tratamentos à base dos organossilanos não atingiu a mesma proteção contra a corrosão que o pré-tratamento à base de cromato.

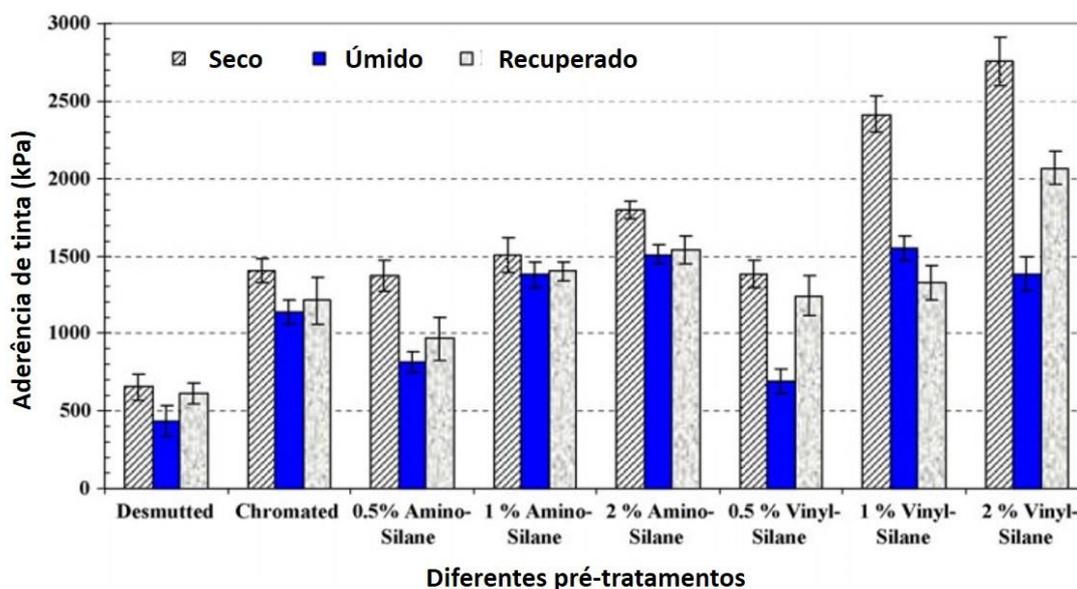


Figura 10. Aderência de revestimento epóxi ao alumínio AA 1050 decapado (Desmutted), cromatizado (Chromated) e pré-tratado com organossilanos em diferentes concentrações no sol-gel em condição seca (Seco), após exposição a névoa salina (Úmido) e 24 horas após a remoção da câmara de névoa salina (Recuperado). Adaptado de [7].

Bajat, Miškovic-Stankovic e Kacarevic-Popovic [71], utilizaram pintura cataforética em placas de alumínio com pré-tratamento à base de viniltrióxissilano (VTES). Seu estudo indica que o VTES pode ser utilizado para a promoção de aderência do revestimento epóxi avaliado, resultando também em aumento da proteção contra a corrosão do substrato.

Zand e Mahdavian [6] observaram aumento da aderência de um revestimento de poliuretano ao alumínio com o uso de VTMS como pré-tratamento para a pintura quando comparado tanto ao alumínio decapado quanto ao cromatizado. Adicionalmente, foi observada melhora significativa na proteção contra a corrosão do alumínio com o uso do organossilano, atingindo-se desempenho semelhante ao do revestimento à base de cromatos.

No uso de γ -metacriloxipropiltrimetoxissilano (MPS) como pré-tratamento para a pintura de alumínio AA 6063 com posterior aplicação de revestimento orgânico de poliéster, Díaz-Benito, Velasco e Pantoja [68], observaram que, mesmo que tenham resultado em melhores propriedades mecânicas que a pintura diretamente sobre as amostras decapadas, as técnicas para a aplicação do revestimento de MPS por imersão ou spray resultam em filmes com descontinuidades que comprometem as propriedades mecânicas do sistema de revestimento. A técnica de aplicação por plasma à pressão atmosférica (APPT), também avaliada pelos autores, resultou em menos descontinuidades no filme do pré-tratamento.

Romano et al. [8], na aplicação de filmes a partir de uma solução em iguais proporções em massa de GPTMS, TEOS e metiltrietoxissilano (MTES) como pré-tratamento para a pintura cataforética de alumínio AA 6016, obtiveram maior proteção contra a corrosão filiforme do mesmo, que foi também beneficiado pela maior aderência do revestimento em função dos pré-tratamentos.

Visando a maior proteção da liga de alumínio AA 2024, naturalmente suscetível à corrosão galvânica em função da presença de cobre, Iribarren-Mateos et al. [13] propuseram um sistema de revestimento de duas camadas, sendo a primeira um pré-tratamento à base de VTMS e TEOS com uma pequena concentração de um ácido organofosfônico (DETAPO) enquanto a segunda era formada por um revestimento orgânico de resina epóxi bicomponente. Seus experimentos resultaram em maior resistência à corrosão, bem como maior aderência da resina epóxi, nas amostras pré-tratadas quando comparadas àquelas onde houve aplicação do revestimento orgânico diretamente sobre o substrato desengraxado. O filme oriundo do pré-tratamento é nanométrico, porém uma análise da sessão transversal das peças pintadas sugere falha

na aderência quando não há a presença do mesmo, o que é mostrado na Figura 11, que apresenta micrografias das seções transversais de amostras com e sem pré-tratamento obtidas por MEV.

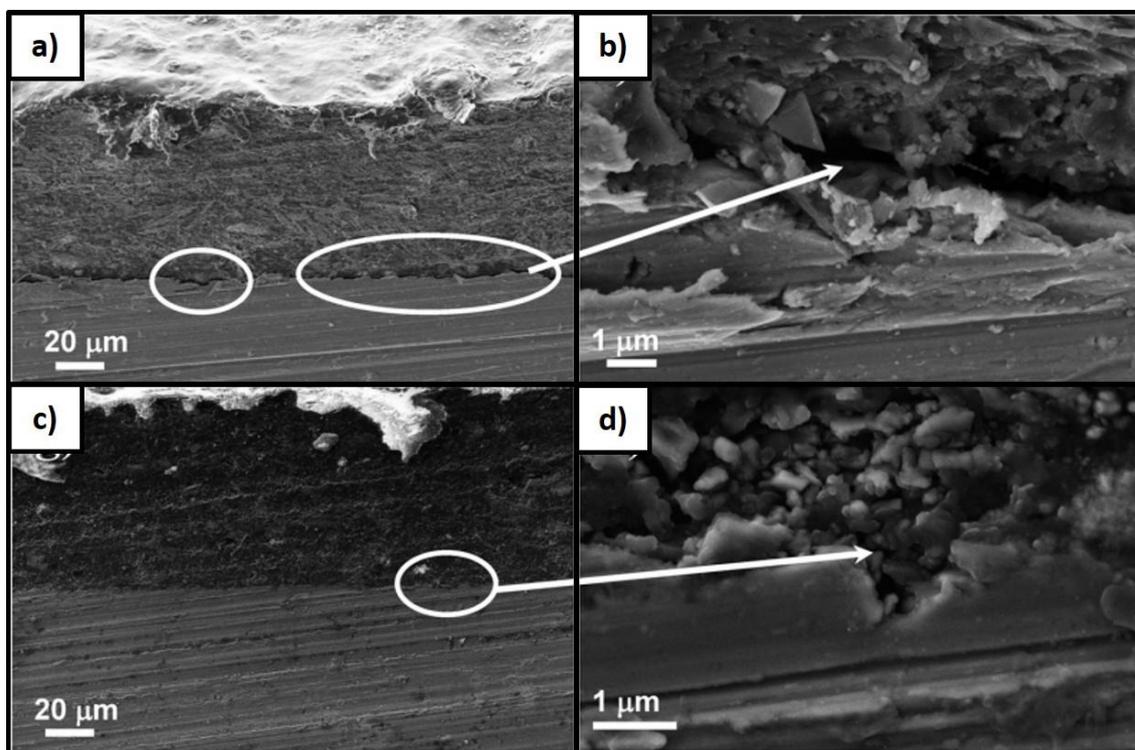


Figura 11. Micrografias obtidas por MEV das seções transversais de a) amostra sem pré-tratamento com revestimento orgânico, b) detalhe da interface entre o revestimento orgânico e o substrato metálico da amostra sem pré-tratamento, c) amostra com pré-tratamento e revestimento orgânico e d) detalhe da interface entre o revestimento orgânico e o substrato metálico da amostra pré-tratada. Adaptado de [13].

Em trabalho publicado no ano de 2016 [72], Yuan et al. realizaram o pré-tratamento para a pintura de alumínio AA 2024 por sol-gel de GPTMS, TEOS e MTES em iguais proporções mássicas. As amostras foram posteriormente revestidas com uma resina híbrida de silicone e epóxi modificada com aminossilano. Em análise por espectroscopia de impedância eletroquímica foi observado que as amostras com o pré-tratamento apresentaram comportamento semelhante às aquelas não tratadas após 21 minutos de imersão em solução de NaCl (5% em massa), porém em períodos prolongados de imersão (de 67 horas até 912 horas) há diferença entre os comportamentos das mesmas. Inicialmente, o revestimento orgânico está íntegro e fornece uma proteção por barreira eficiente, mas com o aumento do tempo de exposição ao eletrólito o mesmo sofre degradação e sua proteção é diminuída.

Quando essa proteção do filme orgânico diminui, há maior formação de produtos de corrosão na superfície das amostras sem o pré-tratamento. A Figura 12, abaixo, mostra as superfícies de amostras sem e com o pré-tratamento, das quais foi removido o revestimento orgânico após o término da imersão por 912 horas em solução de NaCl, onde é possível observar a presença de tais produtos de corrosão.

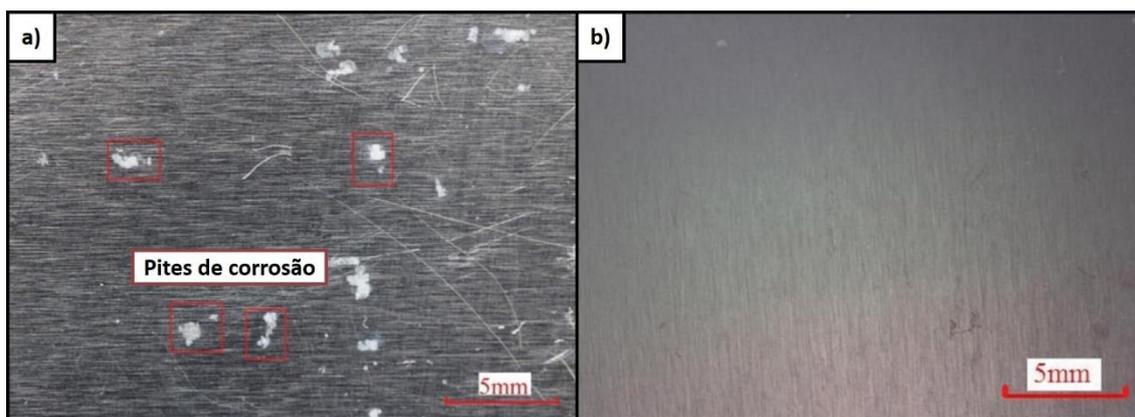


Figura 12. Fotografias de amostras a) sem e b) com pré-tratamento para pintura das quais foi removida a camada de revestimento orgânico após 912 horas de imersão em solução de NaCl (5% em massa). Adaptado de [72].

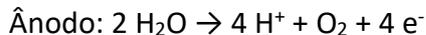
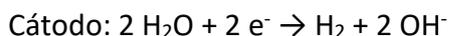
Os estudos supracitados indicam que os revestimentos de organossilanos podem resultar em maior aderência de revestimentos orgânicos ao alumínio quando ocorre a seleção adequada de um organossilano e um revestimento orgânico quimicamente compatíveis. Nota-se também que tais pré-tratamentos, mesmo promovendo esta maior aderência, não necessariamente resultam em maior resistência contra a corrosão do alumínio quando comparados à cromatização.

Sabendo-se que a proteção fornecida pelos revestimentos de organossilanos é essencialmente por barreira [5], as discontinuidades nos filmes produzidos pelas técnicas convencionais de imersão ou spray podem ser não somente a causa de perdas de propriedades mecânicas, como observado por Díaz-Benito, Velasco e Pantoja [68], como também podem ser responsáveis pela deterioração da capacidade de barreira dos revestimentos. Isto motiva, portanto, a busca por técnicas capazes de auxiliar a formação de filmes mais homogêneos, dentre as quais está a deposição eletroassistida de organossilanos, que será estudada ao longo deste trabalho.

3.5 Deposição eletroassistida de organossilanos

A deposição eletroassistida de organossilanos é denominada por alguns autores como “eletrodeposição” [15], [14], [20], [17], [73], [74], porém o procedimento difere dos processos convencionais de eletrodeposição, normalmente associados à formação de filmes metálicos a partir da redução de espécies ionizadas sobre um cátodo. Visando salientar a diferença entre os dois processos, a denominação “deposição eletroassistida”, que será adotada ao longo do presente trabalho, já é utilizada por alguns autores não somente na formação de filmes de organossilano [75]–[77], [18], mas também na formação de outros filmes a partir do método sol-gel [78].

Proposta inicialmente em 1999 por Shacham, Avnir e Mandler [15], a deposição eletroassistida de filmes de organossilanos baseia-se na formação de íons OH^- a partir da eletrólise da água em uma célula eletroquímica de três eletrodos na qual o eletrodo de trabalho é a peça a ser revestida. As reações envolvidas são as seguintes [14]:



A formação de hidroxilas no cátodo gera um aumento localizado do pH, o que, como indicado pela Figura 7, favorece a ocorrência de reações de condensação naquela região específica da célula, permitindo a formação de filmes de organossilano mais espessos. Isto justifica a necessidade do uso de sobrepotenciais catódicos na deposição eletroassistida de organossilanos [15].

Os resultados publicados por diferentes autores, desde a proposta inicial do método, serão apresentados a seguir.

Shacham, Avnir e Mandler, na pesquisa pioneira já citada [15], produziram filmes de metiltrimetoxissilano sobre ouro e óxido de índio-estanho por deposição eletroassistida. Através da adição de fenolftaleína ao sol-gel, os autores observaram a coloração da solução nas proximidades do cátodo com a aplicação de $-1,3 \text{ V}_{\text{Ag}|\text{AgCl}}$, indicando que nesta região específica houve uma variação do pH, que, partindo do valor inicial de 3, com a aplicação de potencial excedeu 8,2. Neste mesmo estudo os autores apresentam evidências de que a espessura do filme é diretamente

proporcional ao sobrepotencial catódico aplicado, aumentando aproximadamente cem vezes com um acréscimo de -0,8 no sobrepotencial. Adicionalmente, o aumento do sobrepotencial catódico aplicado ocasionou redução das correntes de corrosão das peças em ensaios eletroquímicos e da molhabilidade em comparação às amostras sem tratamento.

Gandhi [14] estudou, sobre ligas de alumínio, a deposição eletroassistida de filmes de três organossilanos variando parâmetros como sobrepotencial de deposição, pH e concentração do sol-gel. Os resultados observados pelo autor indicaram que a técnica de deposição eletroassistida promoveu a formação de filmes mais espessos, mais homogêneos, menos porosos, menos hidrofílicos e mais protetores contra a corrosão. A Figura 13 mostra micrografias apresentadas por Gandhi de uma amostra produzida por imersão e outra produzida por deposição eletroassistida onde é possível ver a maior homogeneidade do filme.

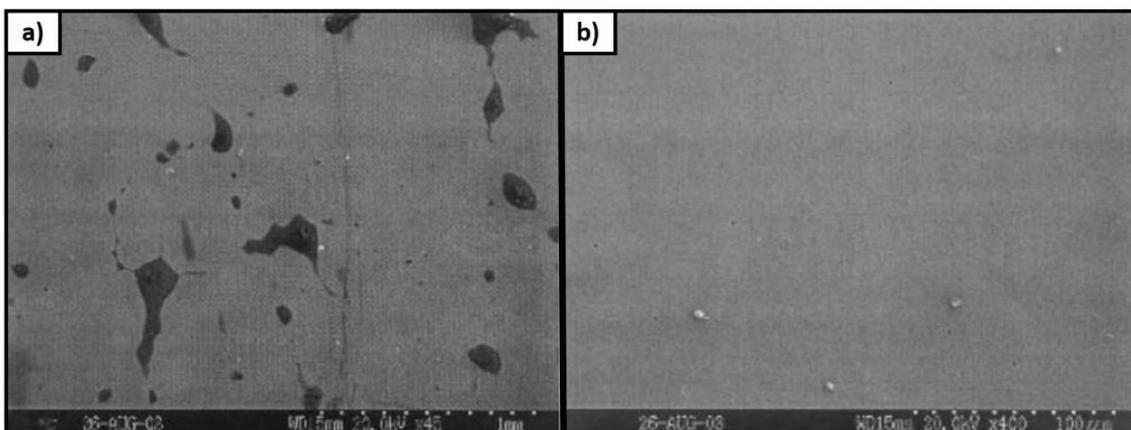


Figura 13. Micrografias obtidas por MEV de a) um revestimento de organossilano produzido por imersão e b) um revestimento de organossilano produzido por deposição eletroassistida. Adaptado de [14].

Nas medidas do ângulo de contato com água, o autor observou um aumento do ângulo de contato de $52,1^\circ$ nas amostras produzidas por imersão para $81,2^\circ$ naquelas produzidas por deposição eletroassistida, indicando um menor caráter hidrofílico do revestimento. A Figura 14 mostra as fotografias das gotas de água sobre os dois diferentes filmes durante a medida do ângulo de contato.

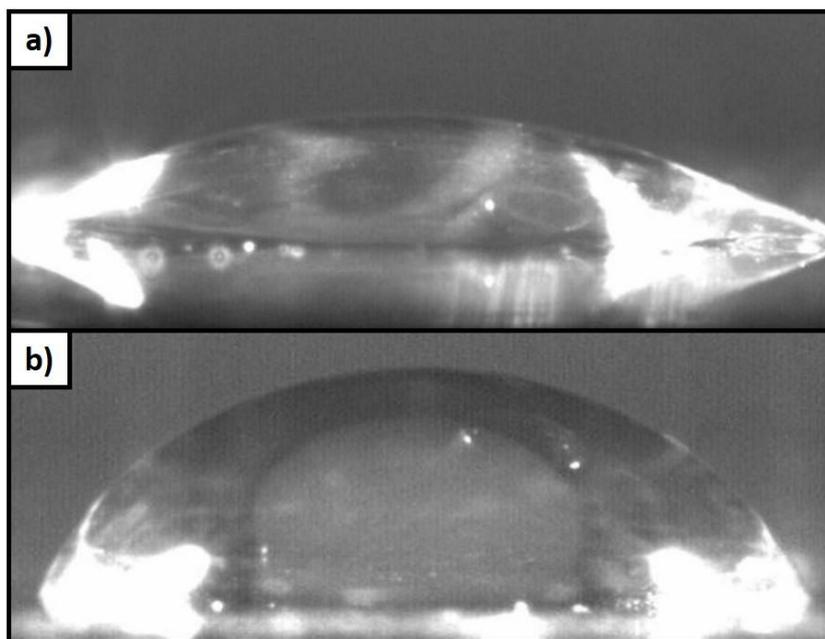


Figura 14. Fotografias mostrando o ângulo de contato da água em amostras produzidas por a) imersão e b) deposição eletroassistida. Adaptado de [14].

Hu et al. [79] promoveram a formação de filmes de BTSE sobre alumínio AA 2024-T3 por deposição eletroassistida com diferentes sobrepotenciais. Seus resultados indicaram que o uso de sobrepotenciais anódicos, conforme esperado, não promoveu aumento da proteção contra a corrosão, conduzindo a resultados inferiores aos das amostras não tratadas, enquanto que sobrepotenciais catódicos resultaram em filmes mais protetores em comparação aos filmes obtidos por imersão. Os autores concluíram que, para o sistema avaliado, há um sobrepotencial ótimo para a formação do filme, $-0,8 V_{SCE}$, abaixo e acima do qual foram obtidos filmes menos compactos e uniformes. Micrografias de três filmes produzidos no estudo referido são mostradas na Figura 15.

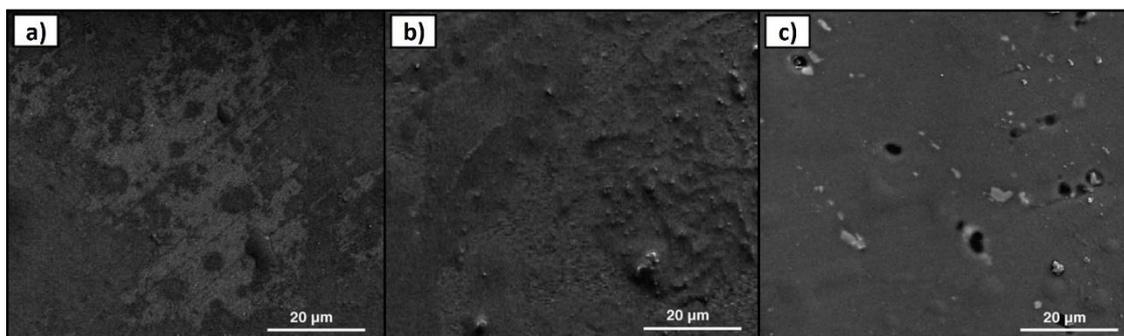


Figura 15. Micrografias de MEV de filmes de BTSE obtidos por a) imersão e b) deposição eletroassistida a $-0,8 V_{SCE}$ e c) $-1,0 V_{SCE}$. Adaptado de [79].

É possível visualizar na Figura 15 a maior heterogeneidade do filme oriundo do processo de imersão em sol-gel (Figura 15a) quando comparado com aquele produzido por deposição eletroassistida a $-0,8 V_{SCE}$ (Figura 15b). Já no filme produzido a $-1,0 V_{SCE}$ (Figura 15c), é perceptível a presença de poros, cuja ocorrência pode ser uma consequência da formação de hidrogênio gasoso, que é um dos produtos na reação catódica da eletrólise da água [79].

Em um trabalho posterior [16], Hu et al. produziram filmes de três diferentes silanos (MTMS, VTMS e DTMS) sobre alumínio e obtiveram resultados semelhantes àqueles de sua pesquisa anterior [79], com os filmes produzidos pela técnica eletroquímica promovendo maior proteção contra a corrosão do alumínio. Foi novamente observado pelos autores o efeito danoso da evolução excessiva de hidrogênio em filmes confeccionados em sobrepotenciais catódicos muito negativos.

A técnica permite também a formação de filmes com outros componentes além do organossilano, como é o caso dos filmes produzidos por Liu e Mandler [18], que produziram filmes compósitos de SiO_2 e TiO_2 a partir de um sol-gel de tetrametoxissilano e tetraisopropóxido de titânio. Outro exemplo que ilustra a versatilidade da técnica é o trabalho de Zhang, Chen e Hu [74], no qual a deposição eletroassistida foi utilizada para a produção de filmes sobre aço a partir de um sol-gel de TEOS. Os filmes resultantes foram então imersos em um sol-gel de dodeciltrimetoxissilano (DTMS). O sistema resultante foi um filme super-hidrofóbico, característica resultante da combinação da rugosidade da camada inferior com a baixa energia de superfície da camada superior de DTMS.

A produção de filmes por deposição eletroassistida em sol-gel de silano como pré-tratamento para a pintura de aço foi proposta por Wang et al. [80]. Os autores produziram filmes rugosos a partir de um sol-gel de TEOS, o qual foi comparado, após pintura com resina epóxi bicomponente, com amostras não tratadas e com amostras fosfatizadas. Os sistemas resultantes da deposição eletroassistida apresentaram resistência à corrosão e aderência do revestimento orgânico superiores às demais peças ensaiadas.

A possibilidade de maximizar os aspectos positivos da produção de filmes de organossilanos sobre alumínio lançando mão da técnica de deposição eletroassistida e o posterior uso de tais revestimentos como pré-tratamento para a pintura de alumínio, substituindo a cromatização, cujo uso é restrito pelas suas implicações ambientais, motiva a realização do presente trabalho.

4 MATERIAIS E MÉTODOS

Nesta sessão serão apresentados os materiais utilizados na produção de amostras bem como os procedimentos utilizados para esta produção e caracterização das mesmas.

4.1 Materiais

Neste trabalho foram produzidas amostras de três combinações diferentes de substrato, pré-tratamento de organossilano e revestimento orgânico, que serão especificadas a seguir. Inicialmente foram confeccionadas e caracterizadas amostras com substrato de aço carbono com o intuito de adquirir familiaridade com as técnicas de preparo e caracterização de amostras. Após esta batelada inicial, teve início a pesquisa com amostras de alumínio, que é o substrato de maior interesse comercial para os pré-tratamentos estudados.

Os materiais utilizados na produção das amostras avaliadas neste estudo são os seguintes:

- Substratos metálicos
 - Placas de aço carbono AISI 1006 de dimensões 60 mm x 35 mm x 1 mm;
 - Placas de alumínio comercialmente puro AA 1100 de dimensões 100 mm x 50 mm x 0,5 mm.
- Preparo das superfícies para aplicação dos revestimentos
 - Detergente neutro;
 - Acetona P. A. – Neon Comercial Ltda.;
 - Desengraxante Saloclean 667N – Klintex Insumos Industriais Ltda.;
 - Ácido clorídrico P. A. – Êxodo científica.
- Cromatização
 - Cromatizante hexavalente 674B – SurTec do Brasil Ltda.
- Componentes do sol-gel
 - Água destilada deionizada;

- Álcool etílico P. A. 95% – Synth;
- Ácido acético glacial – Synth;
- Ortossilicato de tetraetila (TEOS) 98% – Aldrich Chemistry;
- Viniltrietoxissilano (VTES) 97% – Aldrich Chemistry.
- Revestimentos orgânicos
 - Resina acrílica base solvente Suvinil Telhas, Pedras e Tijolos;
 - Verniz alquídico base solvente Renner Extra Esmalte;
 - Verniz poliuretânico monocomponente Majestic PU Brilhante.

4.2 Metodologia de produção das amostras

Neste estudo foram utilizados dois substratos diferentes, com distintos procedimentos de preparo de superfície, portanto a descrição da produção de amostras será dividida em duas seções, uma dedicada às amostras de aço e outra àquelas de alumínio.

Para cada sistema Substrato + Organossilano + Revestimento orgânico foram produzidas peças cromatizadas e peças sem pré-tratamento para possibilitar a comparação dos sistemas estudados com estas. O procedimento de preparo destas amostras também será abordado nas seções seguintes.

4.2.1 Amostras de aço carbono AISI 1006

O preparo das amostras de aço seguiu o procedimento ilustrado pela Figura 16.



Figura 16. Fluxograma do procedimento de preparo de amostras de aço carbono AISI 1006.

Cada uma destas etapas será descrita a seguir.

4.2.1.1 Desengraxe

Visando a remoção de sujidades excessivas, as placas de aço foram lavadas em água corrente com esponja e detergente neutro. Em seguida foi efetuada a limpeza das mesmas com estopa embebida em acetona.

Para a realização do desengraxe foi utilizado o desengraxante alcalino comercial Saloclean 667N (70 g/L em água deionizada) a 70° C. As amostras foram imersas na solução aquecida do desengraxante por 10 minutos. Ao término deste período foi feito o enxágue das mesmas com água corrente, seguido por enxágue com água deionizada. Durante o enxágue com água deionizada foi realizado o teste de quebra d'água para verificar a eficiência do procedimento de desengraxe em todas as amostras.

4.2.1.2 Decapagem

A decapagem foi realizada por imersão das amostras em solução de ácido clorídrico (30% em volume) à temperatura ambiente por 5 minutos. Após a imersão, realizou-se o enxágue das amostras com água deionizada, seguido por secagem com jato de ar aquecido.

A partir desta etapa ocorreu a divisão das peças entre aquelas que seriam diretamente pintadas (Branco), as que passariam pelo processo de cromatização (Cromatizado) e as amostras a receberem os pré-tratamentos de organossilano (Silanizado).

4.2.1.3 Ativação de superfície

Para promover a formação do filme de organossilano é necessária a presença de hidroxilas na superfície do substrato, portanto as placas de aço decapadas passaram por mais uma imersão no desengraxante, esta com duração de 5 minutos. Em seguida as amostras foram enxaguadas com água deionizada e secadas com jato de ar aquecido.

4.2.1.4 Imersão em sol-gel

O sol-gel foi preparado na proporção volumétrica 48 % de água destilada deionizada, 48% de etanol e 4% de TEOS. O pH foi então ajustado para 2,5 com a adição de ácido acético glacial. A solução permaneceu sob agitação por 24 horas para permitir a hidrólise do TEOS. Passado este período, a solução estava pronta para uso imediato.

As peças provenientes da etapa de ativação de superfície foram imersas, com o auxílio de um Elevador de Discos MA 765 (Marconi), durante 300 segundos em um recipiente contendo o sol-gel. A velocidade de retirada das peças do banho foi de 210 mm/min. Após três imersões o sol-gel era descartado e repostado com o objetivo de minimizar a influência da diminuição da concentração da espécie hidrolisada a cada imersão.

As peças que passaram por este procedimento serão referidas como “Imersão”.

Após a imersão as peças seguiam para a secagem, descrita na seção 4.2.1.6.

4.2.1.5 Deposição eletroassistida de organossilano

Utilizando-se o mesmo sol-gel descrito acima, a deposição eletroassistida foi realizada em uma célula eletroquímica, construída em acrílico transparente, de três eletrodos, com a peça a ser revestida sendo o eletrodo de trabalho, duas placas de aço inoxidável como contra eletrodos posicionados de ambos os lados do eletrodo de trabalho e um eletrodo de Ag|AgCl como o eletrodo de referência. A célula, em forma de paralelepípedo sem a face superior, tem o seu corte transversal ilustrado pela Figura 17.

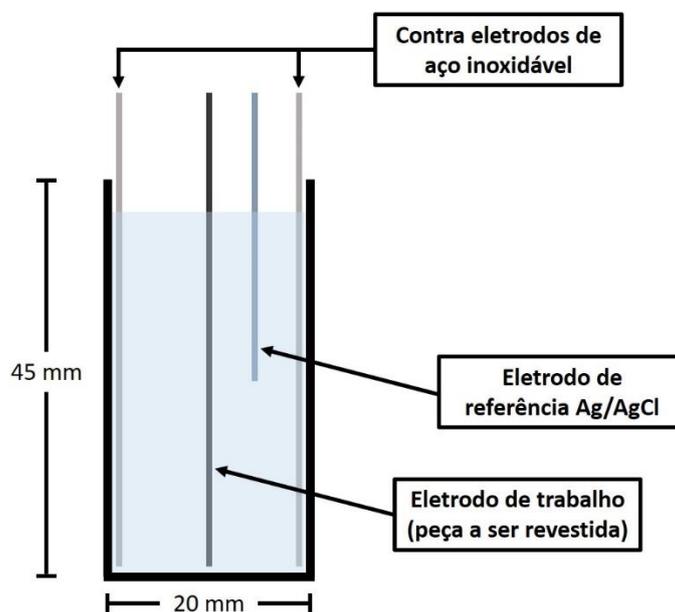


Figura 17. Ilustração do corte transversal da célula utilizada para a realização do processo de deposição eletroassistida.

As dimensões internas da célula utilizada são 45 mm x 40 mm x 20 mm.

O procedimento, realizado em um potenciostato Autolab PGSTAT 302 controlado pelo software Nova 1.11, consiste nas seguintes etapas:

- a) Montagem da célula;
- b) Medida do potencial de circuito aberto (OCP) por 10 segundos;
- c) Aplicação, por 300 segundos, do sobrepotencial desejado com relação ao OCP medido;
- d) Retirada da peça.

Findada a deposição eletroassistida, as peças prosseguiram para a etapa de secagem.

A exemplo do procedimento adotado na imersão, o sol-gel foi renovado a cada três peças.

Os sobrepotenciais aplicados para o pré-tratamento das amostras de aço carbono AISI 1006 foram os seguintes, todos relativos ao OCP:

- +0,4 V;
- -0,2 V;
- -0,4 V.

O sobrepotencial anódico de +0,4 V foi utilizado para a verificação do princípio da técnica, baseada na reação catódica da eletrólise da água. Neste sobrepotencial a peça é o ânodo da célula, logo não é esperada a cobertura bem-sucedida da mesma.

As amostras produzidas por deposição eletroassistida serão denominadas em função do sobrepotencial utilizado para realização deste procedimento.

4.2.1.6 Secagem

A secagem do excesso de líquido das superfícies revestidas foi feita em estufa a 50° C por 10 minutos.

4.2.1.7 Cura

A etapa de cura dos revestimentos foi feita em estufa a 125° C por um período de 60 minutos.

4.2.1.8 Cromatização

As peças foram imersas na solução de cromatização hexavalente utilizando-se um Elevador de Discos MA 765, durante 300 segundos. A velocidade de retirada das peças do banho foi de 210 mm/min.. Após o banho as peças foram enxaguadas com água deionizada e passaram por secagem com jato de ar quente.

Amostras submetidas a este processo serão referidas como “Cromatizado”.

4.2.1.9 Pintura

A pintura das amostras foi realizada pelo método de imersão utilizando-se um Elevador de Discos MA 765. A velocidade de retirada das peças foi 420 mm/min.. Foram dadas 48 horas para a secagem da resina acrílica, conforme orientação do fabricante.

Findado o processo de pintura as amostras foram caracterizadas de acordo com os procedimentos descritos na seção 4.3.

4.2.2 Amostras de alumínio comercialmente puro AA 1100

O preparo das amostras com substrato de alumínio comercialmente puro AA 1100 seguiu o procedimento ilustrado na Figura 18.

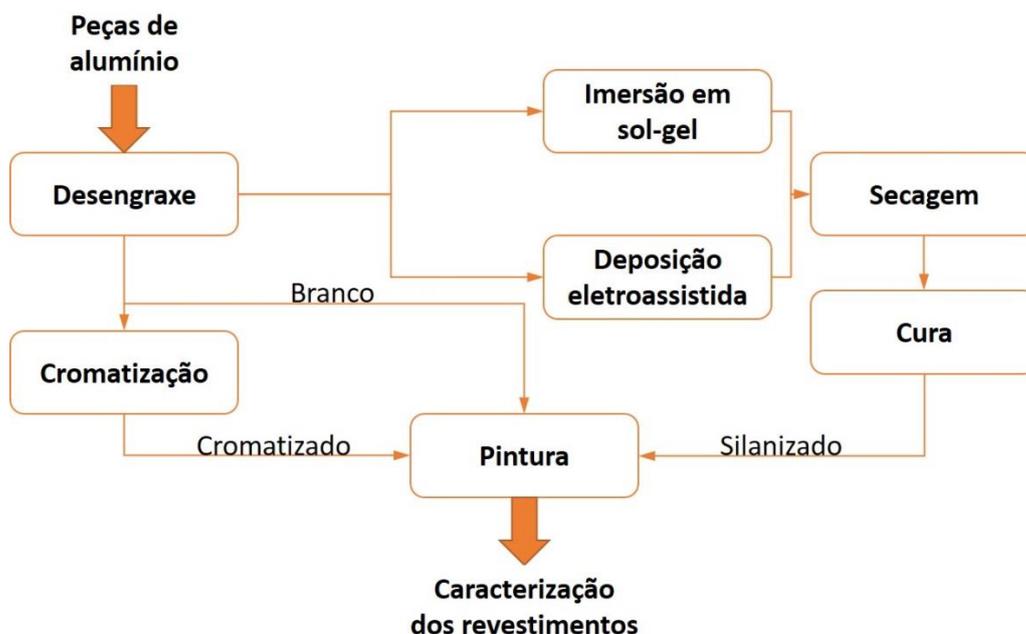


Figura 18. Fluxograma do procedimento de preparo de amostras com substrato de alumínio AA 1100.

O procedimento de preparo destas amostras difere daquele utilizado para o preparo das amostras de aço carbono essencialmente pela ausência da etapa de decapagem, cuja execução justificava a necessidade da ativação de superfície. Sendo assim, as amostras passaram diretamente do desengraxe para as etapas de revestimento.

As etapas ilustradas acima serão descritas a seguir.

4.2.2.1 Desengraxe

O procedimento de desengraxe das amostras de alumínio se assemelha àquele realizado para as amostras de aço, descrito na seção 4.2.1.1. A única diferença entre os dois procedimentos é que o tempo de imersão das amostras no desengraxante foi de 5 minutos para o alumínio, enquanto a imersão do aço no desengraxante durou 10 minutos.

As amostras “Branco” seguiram diretamente para a etapa de pintura, enquanto que as demais se dividiam entre os processos de imersão em sol-gel, deposição eletroassistida e cromatização.

4.2.2.2 Imersão em sol-gel

Para os substratos de alumínio os organossilanos utilizados foram o TEOS, em condições de preparo de sol-gel e imersão idênticas às descritas na seção 4.2.1.4 para a produção das amostras de aço, e o viniltrióxissilano (VTES).

O sol-gel de VTES foi preparado nas proporções volumétricas de 47% de água destilada deionizada, 47% de etanol e 6% de VTES. O pH desta solução foi ajustado para 4 com a adição de ácido acético glacial. O tempo de hidrólise deste sol-gel de VTES foi de 24 horas, sob agitação. Ao término deste período o sol-gel foi então utilizado.

O procedimento de imersão foi idêntico ao realizado para as amostras de aço (seção 4.2.1.4) para ambos os organossilanos, ou seja, o tempo de imersão foi de 300 segundos, com velocidade de retirada de 210 mm/min.. Ao término desta etapa as peças, referidas como “Imersão”, foram então submetidas à secagem em estufa, descrita na seção 4.2.2.4.

4.2.2.3 Deposição eletroassistida de organossilano

A deposição eletroassistida foi executada utilizando-se uma célula eletroquímica semelhante à ilustrada na Figura 17. Em função da maior dimensão das amostras de alumínio, a célula utilizada possui dimensões internas maiores que

aquelas da célula descrita na seção 4.2.1.5. As dimensões internas desta segunda célula são 85 mm x 55 mm x 20 mm.

O procedimento adotado para a deposição eletroassistida foi o mesmo descrito na seção 4.2.1.5, porém com sobrepotenciais diferentes.

Para as amostras do sistema alumínio + TEOS + verniz alquídico os sobrepotenciais, relativos ao OCP medido para cada célula, foram:

- +0,4 V;
- -0,2 V;
- -0,6 V.

Já para o sistema alumínio + VTES + verniz poliuretânico, os sobrepotenciais foram os seguintes:

- -0,4 V;
- -0,8 V;
- -1,2 V.

A exemplo da denominação adotada para as amostras de aço, as amostras de alumínio que passaram pelo procedimento de deposição eletroassistida serão denominadas em função do sobrepotencial aplicado no seu pré-tratamento.

4.2.2.4 Secagem

A secagem foi realizada em estufa a 50° C durante 10 minutos para a remoção do excesso de líquido presente nos filmes de ambos os organossilanos utilizados para as amostras de alumínio. Após este período as amostras seguiram para a etapa de cura.

4.2.2.5 Cura

A exemplo do procedimento de cura adotado para as amostras de aço revestidas com TEOS, as amostras de alumínio foram levadas à estufa a 125° C por 60 minutos, tanto para as revestidas com TEOS quanto para as revestidas com VTES.

4.2.2.6 Cromatização

A cromatização das amostras de alumínio se deu em processo idêntico ao descrito na seção 4.2.1.8 para as amostras de aço. Amostras que passaram por este procedimento serão chamadas de "Cromatizado".

4.2.2.7 Pintura

A pintura das amostras foi realizada pelo método de imersão utilizando-se um Elevador de Discos MA 765. A velocidade de retirada das peças foi 420 mm/min..

Para as amostras pintadas com o verniz alquídico verificou-se a necessidade de um período de cura do revestimento de 7 dias à temperatura ambiente, enquanto às amostras pintadas com o verniz poliuretânico foram dedicadas 24 horas para a secagem do revestimento orgânico à temperatura ambiente, conforme indicação do fabricante.

Após a pintura, as amostras foram então submetidas aos procedimentos de caracterização descritos na seção 4.3.

4.3 Técnicas de caracterização

Terminado o preparo das amostras dos três sistemas, os diferentes tipos de amostra resultantes de cada preparo são mostrados na Tabela 1.

A caracterização das amostras foi feita nas dependências do Laboratório de Corrosão, Proteção e Reciclagem de Materiais (LACOR), na Universidade Federal do Rio Grande do Sul, excetuando-se as análises de MEV e EDS.

Todos os procedimentos de caracterização das amostras foram realizados com amostras após a aplicação de seus respectivos revestimentos orgânicos, exceto quando mencionado.

Tabela 1. Amostras produzidas dos três sistemas estudados.

<i>Substrato</i>	Aço AISI 1006	Alumínio AA 1100	Alumínio AA 1100
<i>Organossilano</i>	TEOS	TEOS	VTES
<i>Revestimento orgânico</i>	Resina acrílica	Verniz alquídico	Verniz poliuretânico
<i>Tipos de amostra</i>	Branco Cromatizado Imersão +0,4 V -0,2 V -0,4 V	Branco Cromatizado Imersão +0,4 V -0,2 V -0,6 V	Branco Cromatizado Imersão -0,4 V -0,8 V -1,2 V

As técnicas de caracterização empregadas neste estudo serão descritas a seguir.

4.3.1 Determinação das correntes catódicas e anódicas nas células de deposição eletroassistida

Tendo em vista a verificação das faixas de potenciais associadas a correntes catódicas e anódicas para o sistema de deposição eletroassistida, bem como a ocorrência, ou não, de aceleração da corrosão dos substratos utilizados quando da aplicação das diferenças de potencial empregadas no procedimento de deposição eletroassistida, foram conduzidas voltametrias nas células de deposição eletroassistida.

Tendo este objetivo, as voltametrias foram conduzidas com um potenciostato Autolab PGSTAT 302, operado pelo software Nova 1.11, nas células de deposição

eletroassistida montadas da maneira ilustrada na Figura 17, com uma placa desengraxada idêntica às peças a revestir como o eletrodo de trabalho, um eletrodo de referência de Ag|AgCl e contra eletrodos de aço inoxidável AISI 316. O eletrólito utilizado para a voltametria em cada um dos sistemas foi o seu respectivo sol-gel.

Inicialmente foi medido o potencial de circuito aberto (OCP) das células eletroquímicas por 10 segundos e foram então efetuadas medidas das correntes resultantes da aplicação das seguintes faixas de potenciais para cada sistema, a uma taxa de varredura de 0,01 V/s:

- Aço AISI 1006 em sol-gel de TEOS: de -1,0 V a +1,8 V, com relação ao OCP;
- Alumínio AA 1100 em sol-gel de TEOS: -1,5 V a +1,0 V, com relação ao OCP;
- Alumínio AA 1100 em sol-gel de VTES: -1,5 V a +0,5 V, com relação ao OCP.

Foram então, a partir das correntes medidas, traçados voltamogramas (Densidade de corrente vs. Potencial aplicado) para cada um dos três sistemas.

Salvo informação contrária, todos os potenciais são apresentados em relação a um eletrodo de referência de Ag|AgCl.

4.3.2 Ensaio de corrosão acelerada

Foram conduzidos dois diferentes ensaios de corrosão acelerada ao longo deste trabalho: ensaio em câmara úmida e ensaio em névoa salina.

O ensaio de corrosão acelerada em câmara úmida consiste, de acordo com a norma ABNT NBR 8095, em expor os corpos-de-prova a um ambiente com 100% de umidade relativa à temperatura de 38° C. É feita periodicamente a avaliação do grau de corrosão dos corpos-de-prova, que neste trabalho seguiu o critério LACOR.

A partir desta avaliação é atribuído a cada corpo-de-prova um grau de corrosão entre 0 (zero) e 5, sendo 0 a ausência de corrosão e 5 a corrosão generalizada na peça.

Passaram por este ensaio somente as amostras com substrato de aço AISI 1006. As amostras de alumínio, em função da sua maior resistência contra a corrosão, foram submetidas a um ensaio de corrosão acelerada em ambiente mais severo: o ensaio em névoa salina.

Neste ensaio, os corpos-de-prova são expostos, em uma câmara fechada, a uma névoa de solução 5% em massa de NaCl em água a 35° C, seguindo-se a norma ABNT NBR 8094. A exemplo do ensaio em câmara úmida, as peças tiveram o seu grau de corrosão periodicamente avaliado de acordo com o critério LACOR. Os graus de corrosão vão de 0 (zero) a 5, sendo 0 a ausência de corrosão e 5 a corrosão generalizada da peça.

Com o objetivo de evidenciar mais claramente a evolução da corrosão nos corpos-de-prova ensaiados, foi utilizada uma representação gráfica do grau de corrosão em função do tempo de ensaio, em horas. Os graus de corrosão observados não possuem algarismos decimais, portanto, para evitar a sobreposição de séries, foi acrescentado um algarismo decimal a cada uma delas.

4.3.3 Medida da aderência de revestimento orgânico

A aderência de revestimentos orgânicos foi medida de duas diferentes maneiras neste estudo. Para as amostras de aço foi realizado o ensaio de corte em grade (ABNT NBR 11003), no qual a película de revestimento orgânico é cortada em forma de grade. Sobre esta área cortada é colada uma fita adesiva que, quando puxada, remove da superfície partes pouco aderidas do revestimento. Em função da área da qual o revestimento é removido, é atribuído ao corpo-de-prova um grau, de 0 (zero) a 4, referente à aderência do revestimento. A Figura 19 ilustra esta avaliação.

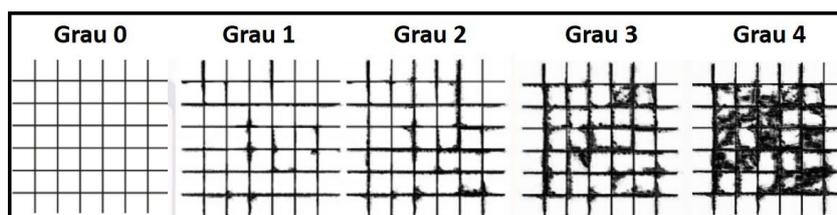


Figura 19. Graus de aderência de revestimentos orgânicos conforme a norma ABNT NBR 11003 para ensaio de corte em grade. Adaptado de [81].

Nas amostras com substrato de alumínio foi realizada a medida de aderência de revestimento orgânico, de acordo com a norma ASTM D4541-09, pelo procedimento de ensaio de aderência por tração com uso de medidor portátil.

As áreas a ensaiar dos revestimentos foram suavemente lixadas e nelas foram coladas dollies com base de 20 mm de diâmetro. As dollies foram tracionadas utilizando-se um medidor de aderência portátil DeFelsko PosiTest AT-A a uma taxa de 0,2 MPa/s.

Como resultado desta medida tem-se a carga aplicada até a ruptura da peça, portanto este ensaio fornece um dado quantitativo referente à força de aderência da tinta ao substrato de maneira mais precisa que o ensaio de corte em grade.

Este ensaio não foi realizado nas amostras de aço em função da baixa espessura da camada de revestimento orgânico formada nestas, o que inviabilizou a aderência necessária das dollies ao revestimento.

4.3.4 Microscopia eletrônica de varredura (MEV) e espectroscopia de energia dispersiva (EDS)

As análises de MEV e EDS de amostras sem revestimento orgânico foram realizadas em microscópio eletrônico Zeiss EVO MA10 no Centro de Microscopia e Microanálise (CMM) da Universidade Federal do Rio Grande do Sul.

A análise de EDS foi realizada em áreas das amostras com o objetivo de mapear a presença de silício nos filmes formados. A distribuição do silício, principal elemento detectável por EDS no filme de organossilano, fornece um indício significativo da homogeneidade da camada. As imagens obtidas por esta análise consistem em áreas pretas nas quais a presença de silício é indicada por pontos brancos ou cinzas.

A área coberta por silício em cada área analisada foi calculada a partir dos mapas de silício obtidos por EDS com o auxílio do software de análise de imagem ImageJ.

4.3.5 Flexão em mandril cônico

O ensaio de flexão em mandril cônico foi conduzido de acordo com a norma ABNT NBR 10545. Esta técnica de caracterização foi utilizada somente com as amostras de alumínio.

As peças são fixadas ao mandril e curvadas sobre o mesmo. A distância da última falha no revestimento em decorrência da flexão até a extremidade de menor diâmetro do mandril é medida. Em função desta distância tem-se o valor do alongamento suportado pelo revestimento até a ruptura.

4.3.6 Resistência ao impacto

O ensaio de resistência de revestimentos orgânicos aos efeitos de impacto, realizado de acordo com a norma ASTM D2794-93, é feito levantando-se um indentador de massa conhecida com uma ponteira metálica acima da superfície pintada. O indentador é então liberado e a ponteira metálica se choca com o revestimento. Deve-se encontrar a altura de liberação do indentador mais baixa a partir da qual haja o rompimento do filme orgânico. O ensaio é repetido cinco vezes para três alturas: aquela em que foi detectado o rompimento do filme, uma altura ligeiramente abaixo desta e uma ligeiramente acima desta.

Para cada uma destas alturas são registradas as quantidades de vezes em que o revestimento falhou ou não falhou. O ponto onde ocorre a transição de uma maioria de não-falhas para falhas é o ponto que indica a resistência ao impacto do revestimento.

Este ensaio foi conduzido somente com as amostras do sistema alumínio + TEOS + resina alquídica.

4.3.7 Polarização potenciodinâmica

Foi realizado o ensaio de polarização potenciodinâmica somente para as amostras com substrato de alumínio. O ensaio foi conduzido em um potenciostato

Autolab PGSTAT 302, operado pelo software Nova 1.11, com uma célula eletroquímica de três eletrodos. O eletrólito utilizado foi uma solução aquosa de NaCl 0,1 mol/L. Utilizou-se um eletrodo de referência de Ag|AgCl e um contra eletrodo de platina. A amostra a ser analisada, com uma área de 0,64 cm² exposta ao eletrólito, era o eletrodo de trabalho. Os ensaios foram realizados uma hora após a montagem da célula, ou seja, após uma hora de exposição do revestimento ao eletrólito.

O potencial de circuito aberto de cada célula foi medido ao longo de 60 segundos. Foi então feita uma varredura de potenciais, a uma taxa de 0,004 V/s, desde -0,5 V a +0,5 V em relação ao OCP medido para cada célula, medindo-se a corrente resultante no sistema em virtude de cada potencial aplicado.

A partir das curvas de Corrente vs. Potencial aplicado obtidas foram estimadas as correntes de corrosão para cada amostra.

4.3.8 Espectroscopia de impedância eletroquímica (EIE)

O ensaio de espectroscopia de impedância eletroquímica foi realizado com o mesmo equipamento e com células eletroquímicas idênticas às utilizadas no ensaio de polarização potenciodinâmica. As medidas foram executadas em tempos de 3 e 24 horas desde a montagem das células, portanto, após 3 e 24 horas de exposição dos corpos-de-prova ao eletrólito.

O potencial de circuito aberto das células foi medido por 60 segundos e, com uma amplitude de excitação de 10 mV, foi executada a análise.

Para as amostras de aço, a faixa de frequências analisada foi de 10⁵ Hz a 10⁻² Hz. Já para a análise das amostras de alumínio foi necessário o uso de uma faixa de frequências diferente: de 10⁶ Hz a 10⁻¹ Hz.

5 RESULTADOS E DISCUSSÕES

Os resultados observados serão divididos em três diferentes seções, cada uma referente a um dos sistemas Substrato + Organossilano + Revestimento orgânico produzidos.

5.1 Aço carbono AISI 1006 + TEOS + Resina acrílica

Nesta seção serão apresentados os resultados observados para as amostras do primeiro sistema estudado.

5.1.1 Determinação das correntes catódicas e anódicas na célula de deposição eletroassistida

Com o objetivo de determinar, a partir da aplicação de diferenças de potencial, as correntes catódicas e anódicas da célula de deposição eletroassistida e verificar a possível ocorrência de reações de oxidação e redução não esperadas, foi conduzido o ensaio de voltametria no sistema. O voltamograma resultante é mostrado na Figura 20, abaixo.

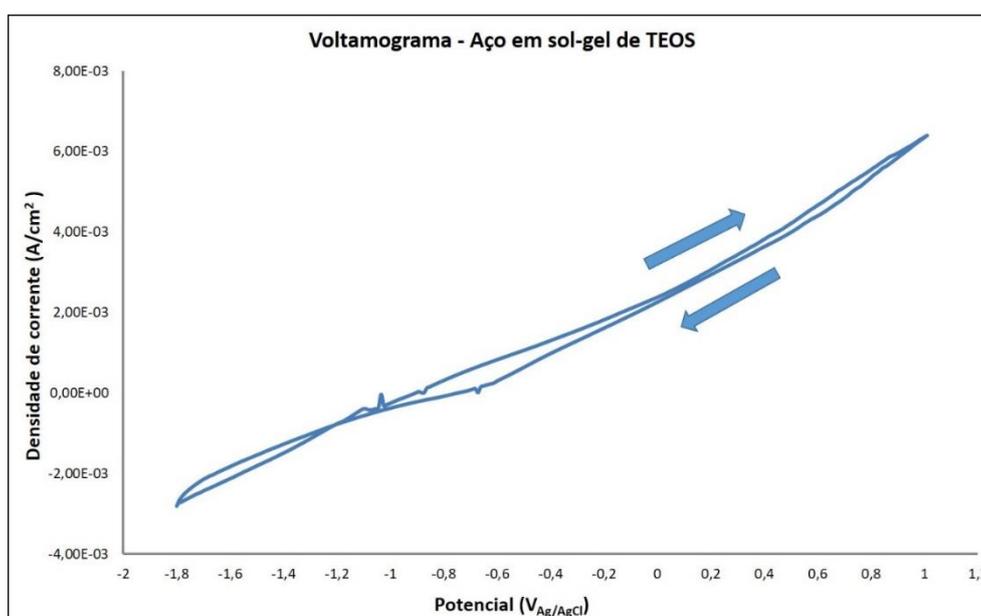


Figura 20. Voltamograma obtido para o aço AISI 1006 em sol-gel de TEOS na célula de deposição eletroassistida a partir da varredura de potenciais de -1,0 V a +1,8 V a partir do OCP.

O potencial de circuito aberto medido na célula foi $-0,79 V_{Ag|AgCl}$. Abaixo deste potencial são observadas correntes catódicas, enquanto que acima do mesmo são observadas correntes anódicas.

Não foi observada a ocorrência de nenhuma reação de corrosão na faixa de potenciais estudada, portanto a escolha de sobrepotenciais dentro desta região para a deposição eletroassistida não conduzirá ao aumento da corrosão do substrato durante o processo de deposição. Também não se observa reações de oxidação ou redução relacionadas aos compostos presentes no eletrólito.

A partir destas observações foram escolhidos três sobrepotenciais para a realização da deposição eletroassistida para este sistema: dois catódicos ($-0,2 V$ e $-0,4 V$ com relação ao OCP), para promover a formação de hidroxilas na região da superfície a ser revestida, e um anódico ($+0,4 V$ com relação ao OCP), para testar a hipótese da formação do filme ser beneficiada por sobrepotenciais catódicos.

5.1.2 Corrosão acelerada em câmara úmida

Os graus de corrosão observados em função do tempo de ensaio para os corpos-de-prova são representados graficamente na Figura 21. Vale destacar que os graus de corrosão não apresentam dígito decimal, portanto, para evitar a sobreposição de séries no gráfico foi acrescentado um dígito decimal diferente a cada uma delas. Deste modo, todos os pontos entre dois graus de corrosão são, na verdade, referentes ao mais baixo destes dois.

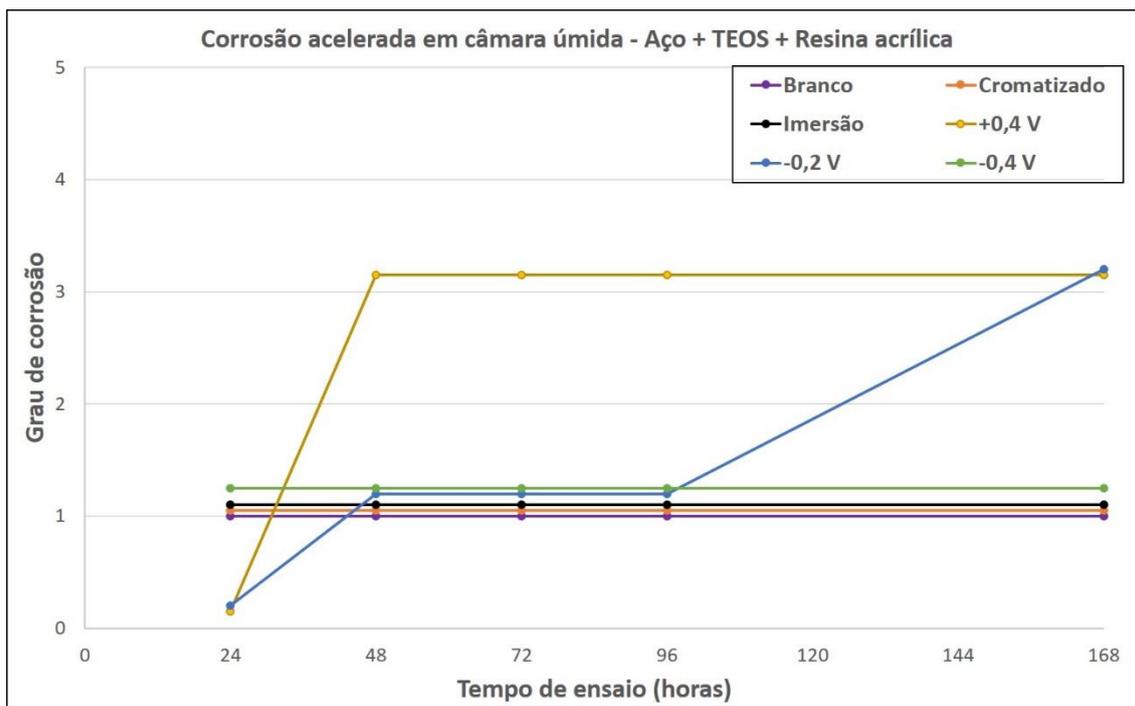


Figura 21. Representação gráfica da evolução dos graus de corrosão dos corpos-de-prova do sistema Aço + TEOS + Resina acrílica em função do tempo, em horas, de ensaio de corrosão acelerada em câmara úmida.

Observou-se um aumento mais acentuado no grau de corrosão das amostras +0,4 V e -0,2 V em comparação às demais, que apresentaram o mesmo grau de corrosão desde o início até o término do ensaio.

O fato de a corrosão mais acelerada ter sido observada nas amostras do tipo +0,4 V pode ser justificado em função do sobrepotencial utilizado para a deposição eletroassistida destas amostras. Como o sobrepotencial é anódico, a reação anódica de eletrólise da água que ocorre na superfície da amostra não produz hidroxilas, portanto a formação do filme de organossilano não é favorecida nesta condição.

5.1.3 Medida da aderência de revestimento orgânico por ensaio de corte em grade

Todos os corpos-de-prova ensaiados apresentaram grau máximo (zero) de aderência, ou seja, não houve destacamento do filme orgânico na remoção da fita adesiva. Isto indica que a presença do filme de TEOS, mesmo que este não seja um organossilano funcional, não prejudicou a aderência do revestimento orgânico.

Para uma verificação mais precisa do efeito dos pré-tratamentos na aderência do revestimento orgânico seria necessária a realização da medida de aderência por tração, porém a baixa espessura dos filmes de resina formados impossibilitou a preparação da superfície do filme orgânico para a realização deste ensaio.

5.1.4 Espectroscopia de impedância eletroquímica (EIE)

Na realização dos ensaios de EIE do sistema Aço + TEOS + Resina acrílica foi observada irreprodutibilidade dos resultados, conforme ilustrado na Figura 22, que apresenta as curvas para nove amostras desengraxadas, decapadas e pintadas.

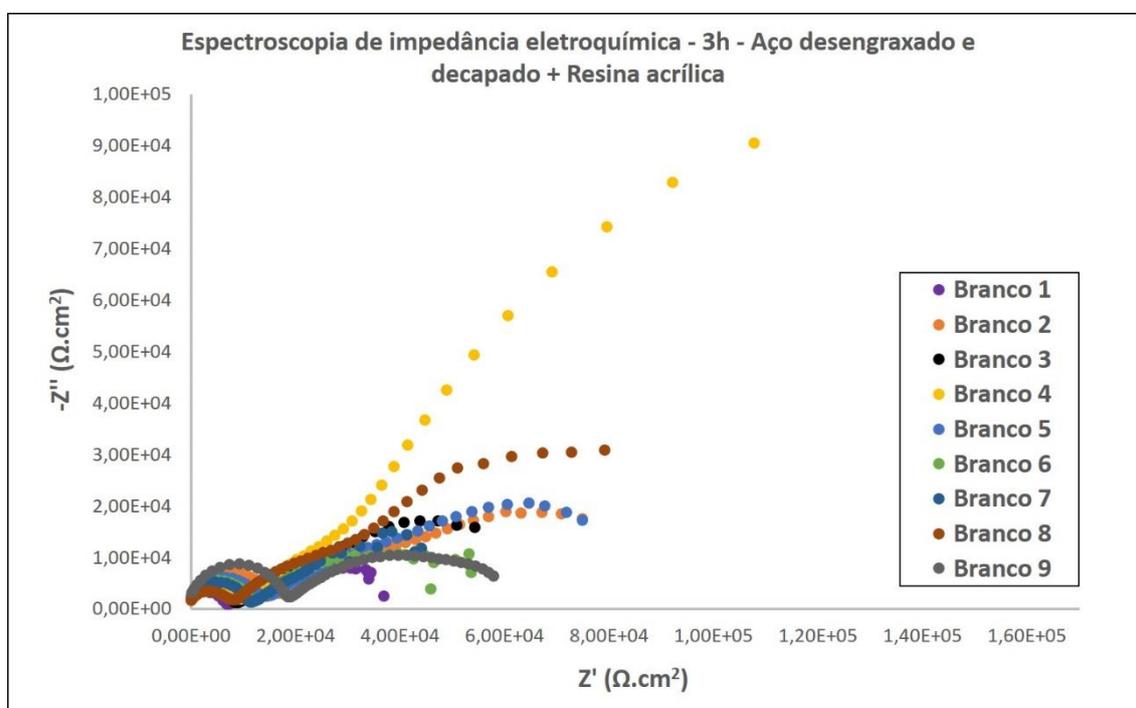


Figura 22. Diagrama de Nyquist do ensaio de EIE em solução 0,1 M de NaCl das amostras de aço desengraxado e decapado revestido com resina acrílica realizado 3 horas após a montagem das células.

As discrepâncias entre os valores medidos para nove amostras de um mesmo tratamento, das quais espera-se um comportamento reprodutível, indicam que há variabilidade inesperada nas propriedades do sistema. Esta irreprodutibilidade foi observada nos ensaios de todas as amostras, o que motiva a hipótese de que a resina utilizada não promova a cobertura homogênea da superfície, resultando em diferentes propriedades em casos nos quais este comportamento não é previsto.

Para testar a hipótese de a resina ter comprometido a homogeneidade das amostras foi conduzido o mesmo ensaio em amostras às quais não foi aplicado o revestimento orgânico. As curvas resultantes dos ensaios destas amostras de aço desengraxado e decapado são mostradas na Figura 23.

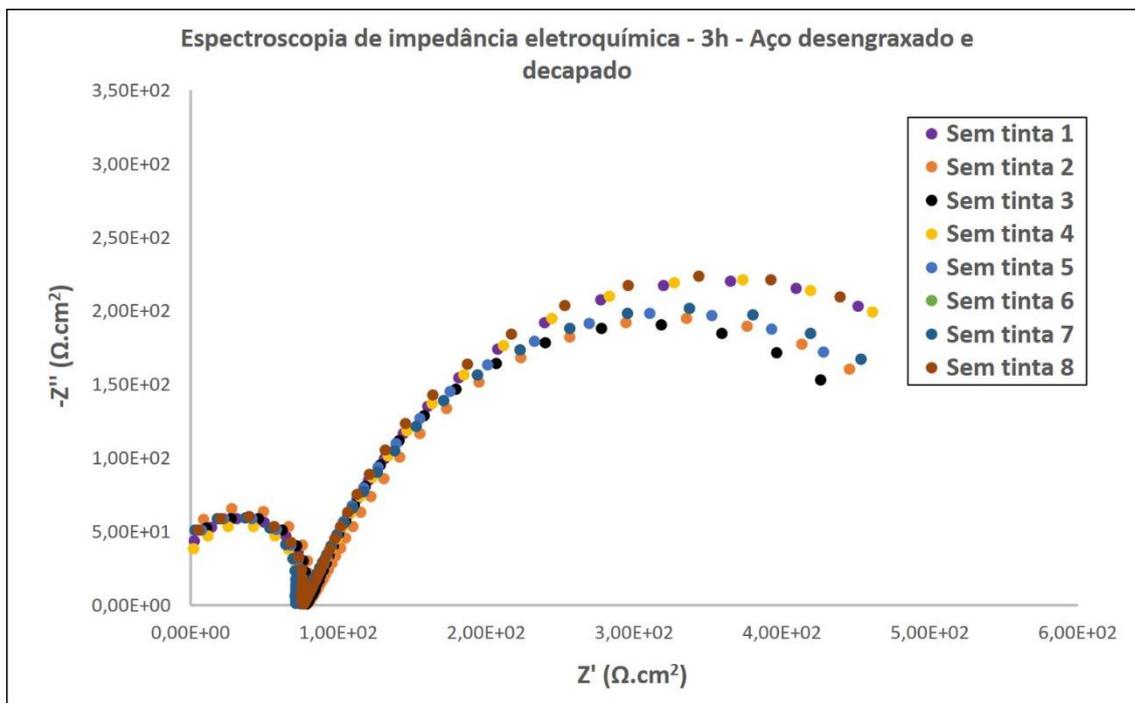


Figura 23. Diagrama de Nyquist do ensaio de EIE em solução 0,1 M de NaCl de amostras de aço desengraxado e decapado realizado 3 horas após a montagem das células.

Na ausência da resina acrílica o comportamento das amostras de um mesmo tipo é consistente, comprovando que o uso da resina proporcionou irreprodutibilidade de comportamento, comprometendo os resultados observados.

É possível que a resina utilizada, sendo um produto voltado para a aplicação em materiais porosos, possua um teor elevado de solvente, o que favorece a sua penetração em superfícies irregulares, porém pode conduzir à formação de filmes pouco espessos e heterogêneos.

5.1.5 Conclusões parciais

A faixa de potenciais considerada para a deposição eletroassistida de TEOS sobre aço não acelerou a corrosão do substrato ao longo da deposição, assim como não foi evidenciada a ocorrência de alguma reação química no substrato.

O ensaio de corrosão acelerada em câmara úmida dá indícios de que a escolha de sobrepotenciais catódicos de fato favorece a formação do filme na deposição eletroassistida. O surgimento de corrosão em quase todas as amostras após apenas 24 horas de ensaio indica que o revestimento não fornece proteção eficaz contra a corrosão do aço AISI 1006.

O grau de aderência máximo, observado em todas as amostras, indica que o uso do TEOS não prejudicou a aderência de revestimento orgânico ao aço. A baixa espessura do filme de resina formado impediu a realização da medida de aderência por tração, o que forneceria resultados mais representativos da aderência.

Não houve reprodutibilidade de resultados no ensaio de espectroscopia de impedância eletroquímica, e a hipótese considerada, embasada na reprodutibilidade observada nos ensaios de amostras sem revestimento orgânico, indica que a resina acrílica não propicia a formação de um filme orgânico protetor, conduzindo a uma variabilidade indesejada nos resultados.

Ao término desta batelada de ensaios foi iniciada a etapa seguinte do presente estudo, onde a técnica de deposição eletroassistida foi utilizada para o pré-tratamento de alumínio, que é o substrato para o qual há maior interesse no uso de organossilanos para este fim, visto que o pré-tratamento mais bem-sucedido para a pintura de alumínio é a cromatização. O revestimento orgânico, em virtude da irreprodutibilidade observada, foi substituído para esta nova batelada.

5.2 Alumínio AA 1100 + TEOS + Verniz alquídico

Nesta seção serão apresentados os resultados observados na caracterização das amostras de alumínio AA 1100 com pré-tratamento de TEOS pintadas com verniz alquídico.

5.2.1 Determinação das correntes catódicas e anódicas na célula de deposição eletroassistida

Assim como foi feito para a caracterização da célula de deposição eletroassistida utilizada para o aço, foi conduzida uma voltametria na célula utilizada para a deposição de TEOS em alumínio, simulando a montagem utilizada para as deposições. O resultado desta medida é mostrado na Figura 24.

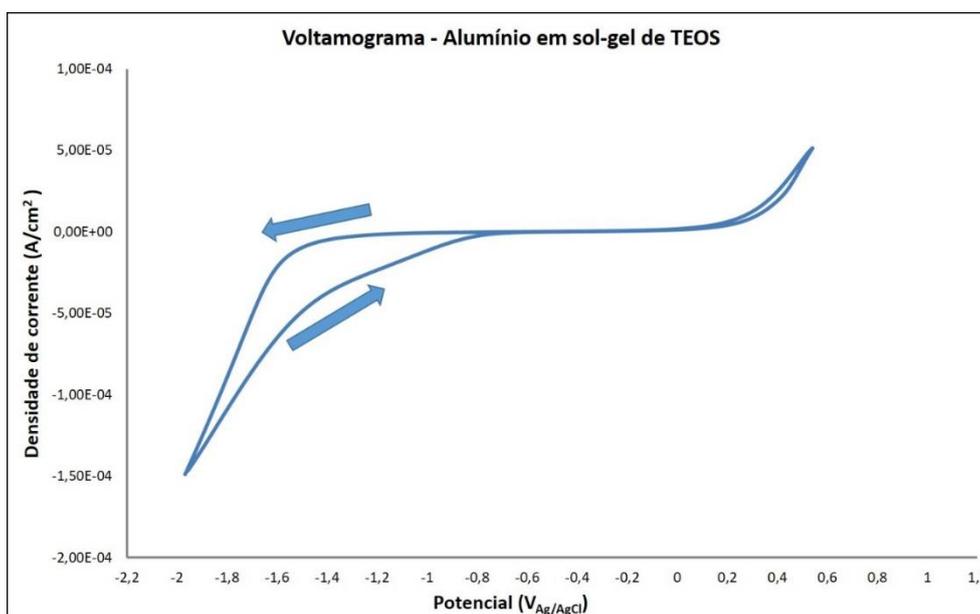


Figura 24. Voltamograma obtido para o alumínio AA 1100 em sol-gel de TEOS na célula de deposição eletroassistida a partir da varredura de potenciais de -1,5 V a +1,0 V a partir do OCP.

O voltamograma indica a ocorrência de correntes catódicas desde aproximadamente $-0,7 V_{Ag|AgCl}$, e a ocorrência de correntes anódicas para potenciais acima de $-0,3 V_{Ag|AgCl}$. O potencial de circuito aberto medido na célula foi $-0,45 V_{Ag|AgCl}$ e, na faixa de potenciais próximos a este valor, as densidades de corrente observadas são baixas, dando um indicativo de que diferenças de potencial pequenas podem não auxiliar significativamente a formação do filme de organossilano na deposição eletroassistida.

Considerando-se estes resultados, foram selecionados os seguintes sobrepotenciais (relativos ao OCP medido para cada célula) para a deposição eletroassistida neste sistema:

- a) +0,4 V, para verificar a influência de sobrepotenciais anódicos na deposição eletroassistida;
- b) -0,2 V, com o objetivo de avaliar o uso de um sobrepotencial catódico correspondente a uma densidade de corrente baixa;
- c) -0,6 V, tendo em vista a obtenção bem-sucedida de filmes de TEOS por deposição eletroassistida em sobrepotencial catódico.

5.2.2 Ensaio de corrosão acelerada em névoa salina

Os graus de corrosão observados no decorrer do ensaio de corrosão acelerada em névoa salina são ilustrados, de maneira semelhante àqueles da seção 5.1.2, na Figura 25, abaixo.

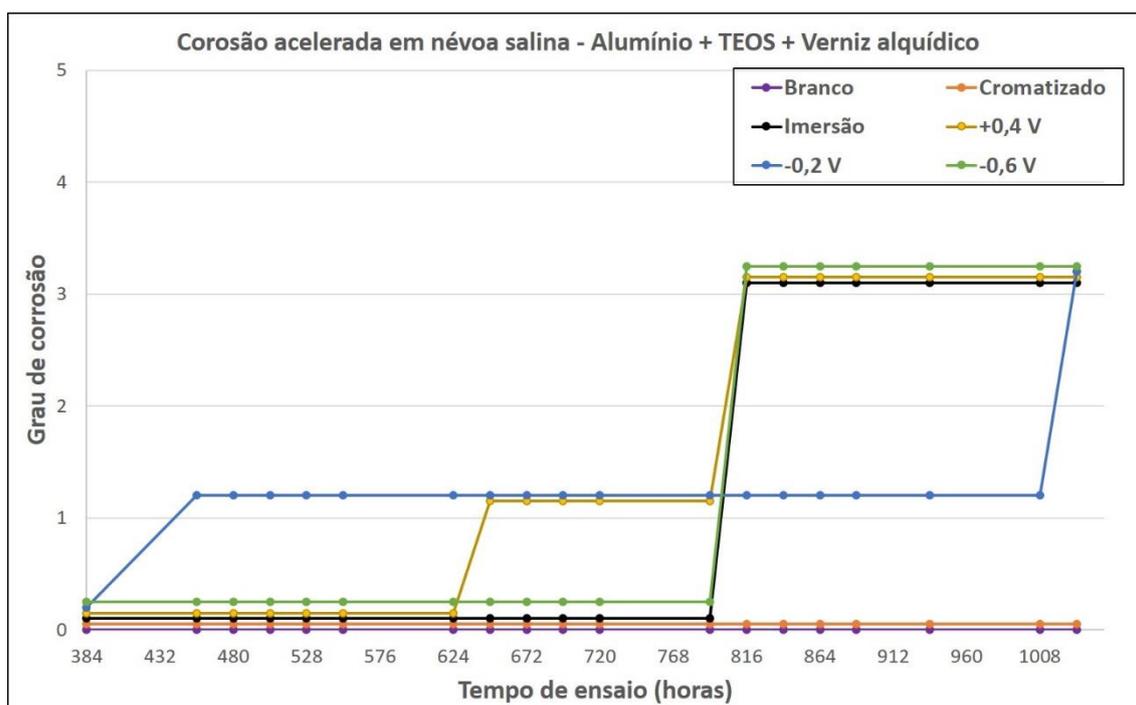


Figura 25. Representação gráfica da evolução dos graus de corrosão dos corpos-de-prova do sistema Alumínio + TEOS + Verniz alquídico em função do tempo, em horas, de ensaio de corrosão acelerada em névoa salina.

O ensaio, realizado ao longo de 43 dias, indicou que os revestimentos com maior capacidade de proteção foram aqueles das amostras Branco e Cromatizado, que permaneceram sem corrosão até o término do período de ensaio, enquanto que todas

as amostras com pré-tratamento de TEOS apresentaram, ao término do ensaio, grau de corrosão 3.

É possível que o pH 2,5 do sol-gel de TEOS, escolhido por ser o pH mais adequado para a ocorrência da reação de hidrólise, prejudique a proteção fornecida pela camada de óxido de alumínio presente durante a formação do filme de TEOS, pois, conforme mostrado na Figura 26, este pH encontra-se fora da faixa de passivação do alumínio.

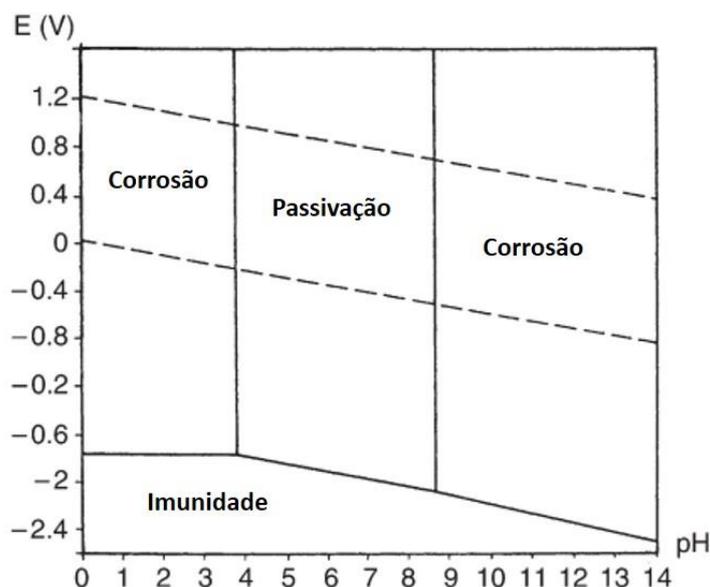


Figura 26. Diagrama de Pourbaix do alumínio. Adaptado de [1].

O diagrama de Pourbaix considera apenas uma situação ideal, onde o eletrólito é água quimicamente pura a 25° C e o metal possui a pureza mais elevada possível, portanto ele ignora o papel de outros íons presentes no sistema [1]. Levando em conta estas limitações, ele dá um indicativo de que o pH do sol-gel se encontra em uma região desfavorável para a proteção do alumínio, o que pode justificar a proteção inferior fornecida pelos revestimentos de TEOS avaliados, visto que o pH do sol-gel pode ser responsável pela degradação da camada natural de óxido de alumínio das peças durante a formação do filme de organossilano.

Outro ponto a ser destacado é o fato de o TEOS não ser utilizado normalmente como um formador de filme, mas sim como um agente de reticulação em filmes

formados por outros organossilanos [5], portanto não se espera uma proteção eficaz contra a corrosão fornecida por um filme de TEOS.

5.2.3 Medida da aderência de revestimento orgânico por tração

Os valores de aderência do revestimento orgânico medidos por tração para as amostras do sistema Alumínio + TEOS + Resina alquídica são representados graficamente na Figura 27.

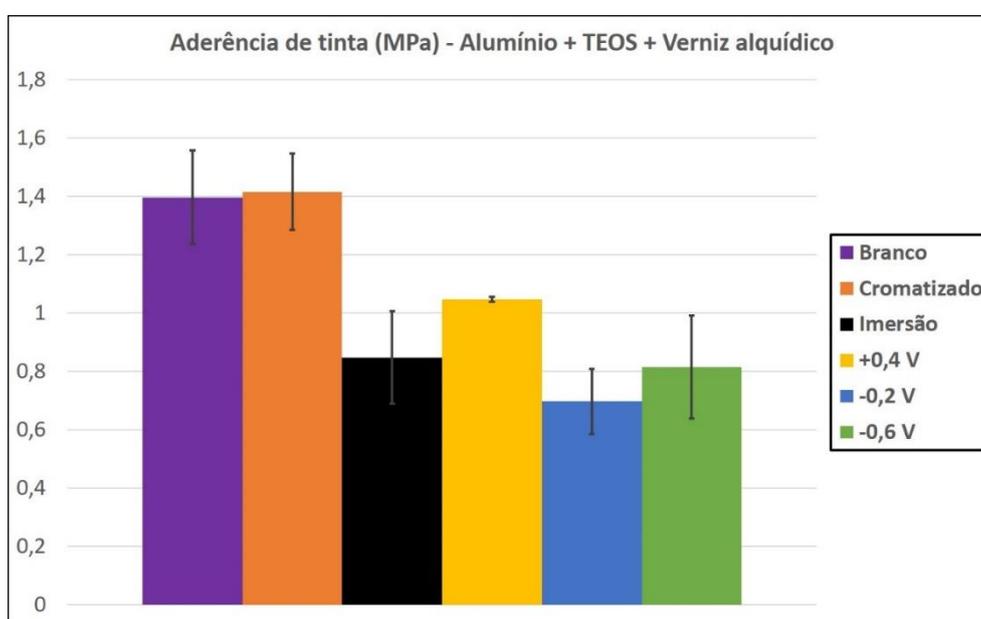


Figura 27. Representação gráfica dos valores da medida de aderência de revestimento orgânico por tração de amostras do sistema Alumínio + TEOS + Verniz alquídico.

Os valores de aderência medidos indicam que o TEOS prejudicou a aderência do revestimento orgânico ao alumínio. Sendo o TEOS um organossilano não-funcionalizado, este é um resultado razoável, pois a falta de um grupo funcional com afinidade química com o revestimento orgânico impede a ocorrência de ligações químicas entre o pré-tratamento e o verniz. Deste modo, é possível que o filme de TEOS tenha dificultado a ancoragem do filme orgânico ao alumínio.

5.2.4 Microscopia eletrônica de varredura (MEV) e espectroscopia de energia dispersiva (EDS)

As micrografias obtidas por MEV das amostras deste sistema são apresentadas na Figura 28.

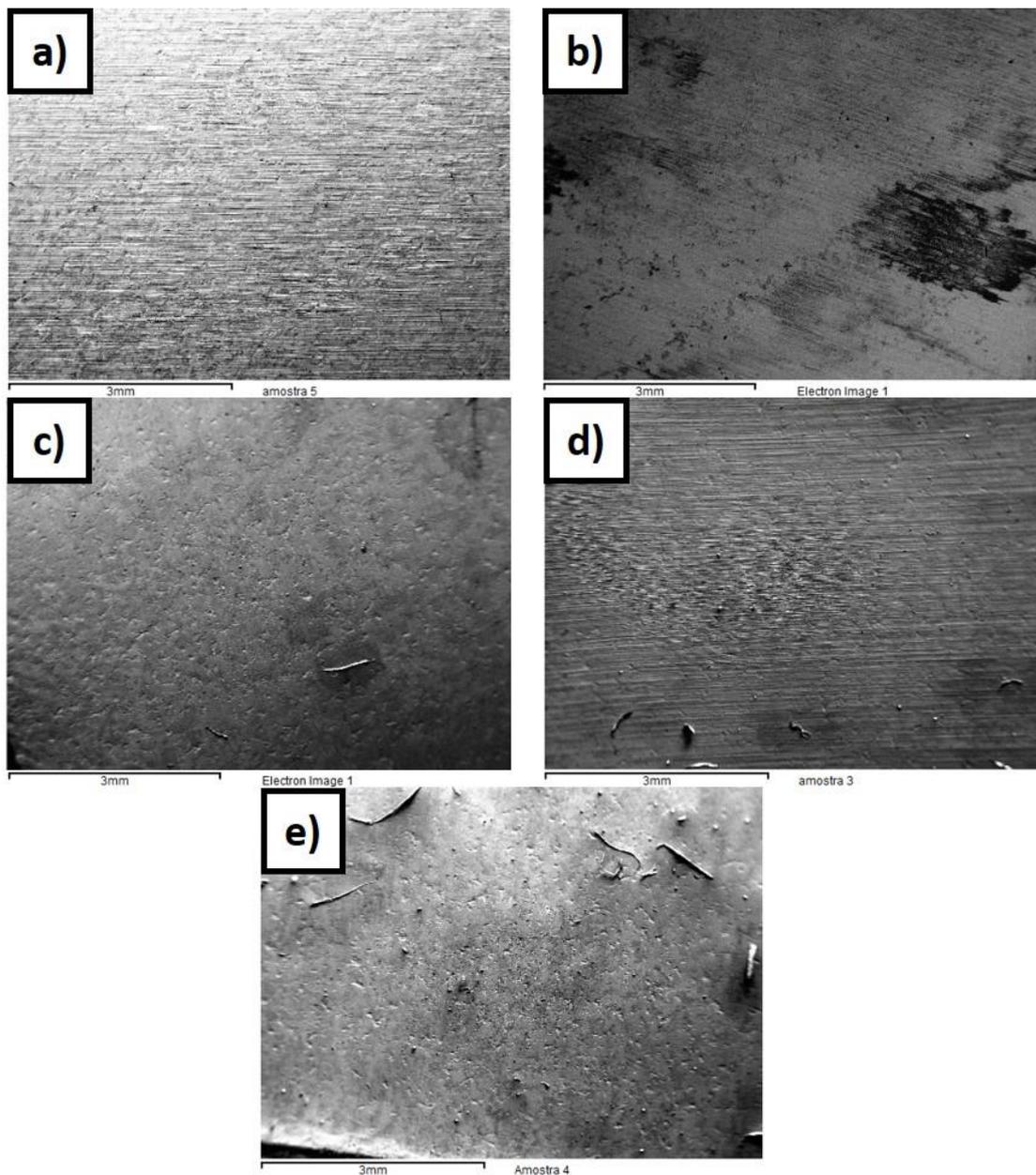


Figura 28. Micrografias (magnificação de 52x) obtidas por MEV de amostras de alumínio revestido com TEOS. a) Branco, b) Imersão, c) +0,4 V, d) -0,2 V e e) -0,6 V.

Não foi possível verificar a integridade e homogeneidade dos filmes por MEV. A baixa espessura típica dos filmes de organossilanos dificulta a sua visualização sobre um substrato rugoso, como é o caso das amostras analisadas. É possível que a

realização de polimento dos substratos antes da formação dos filmes permita uma melhor visualização dos mesmos.

O mapeamento de silício por EDS, por sua vez, fornece um indicativo da integridade e homogeneidade dos filmes. As imagens da distribuição de silício obtidas por EDS, onde a coloração preta indica a ausência de silício, são apresentadas na Figura 29.

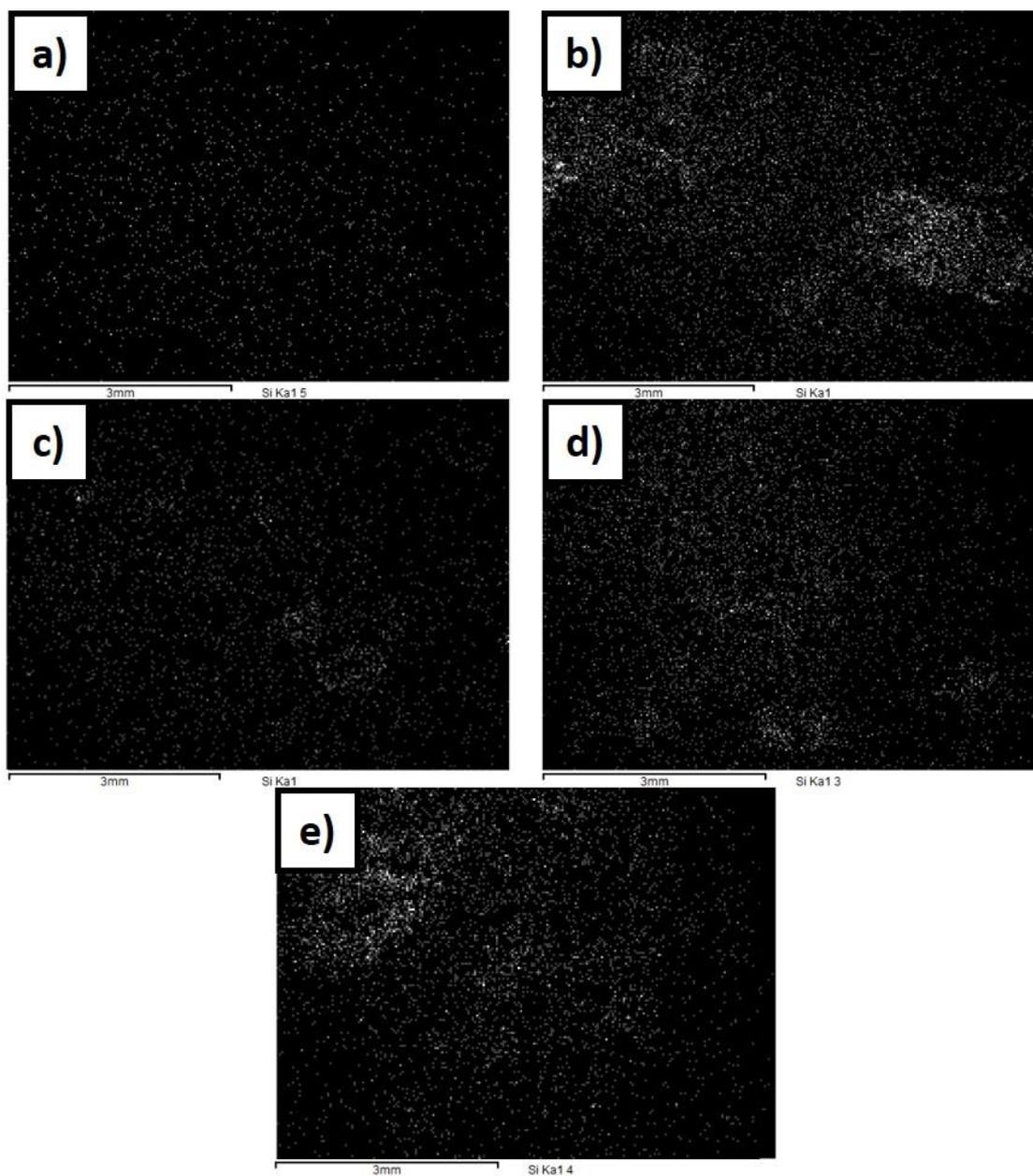


Figura 29. Mapas de silício obtidos por EDS de amostras de alumínio revestido com TEOS. a) Branco, b) Imersão, c) +0,4 V, d) -0,2 V e e) -0,6 V.

Os mapas de silício revelam, pela avaliação da distribuição de silício nas amostras, que a deposição eletroassistida a +0,4 V (Figura 29c) pouco alterou a presença de silício quando comparada ao Branco (Figura 29a), onde o silício presente é referente à composição do alumínio. Esta observação é compatível com o princípio básico da deposição eletroassistida, que depende da formação de hidroxilas na superfície do eletrodo de trabalho, dependendo, portanto, que os sobrepotenciais aplicados sejam catódicos.

Nota-se, também, que a amostra Imersão (Figura 29b) apresenta distribuição pouco homogênea de silício, com maior concentração do elemento em duas áreas claras. Esta distribuição pouco homogênea também é vista na amostra -0,6 V (Figura 29e), enquanto que a amostra -0,2V (Figura 29d) apresenta maior homogeneidade.

A partir dos mapas da Figura 29 foram calculadas as proporções de áreas com e sem silício utilizando-se o software de análise de imagem ImageJ. As áreas proporcionais contendo silício são apresentadas na Tabela 2.

Tabela 2. Áreas percentuais contendo silício calculadas a partir dos mapas obtidos por EDS para as amostras de Alumínio + TEOS.

Pré-tratamento	Área contendo Si (%)
Branco	3,33
Imersão	14,71
+0,4 V	6,20
-0,2 V	10,15
-0,6 V	17,11

As áreas calculadas confirmam a impressão inicial, pela análise visual, de que o sobrepotencial anódico não favoreceu a formação do filme de silício. O sobrepotencial -0,2 V, associado a uma densidade de corrente relativamente baixa, não proporcionou

cobertura superior à imersão, diferentemente do sobrepotencial $-0,6\text{ V}$, que resultou em uma área proporcional coberta por silício ligeiramente superior.

Estes resultados, tanto o mapeamento de silício quanto o cálculo da área proporcional, indicam que a técnica de imersão resulta em filmes menos homogêneos, enquanto que a deposição eletroassistida propicia uma melhor distribuição do organossilano na superfície.

5.2.5 Flexão em mandril cônico

A flexibilidade dos revestimentos foi avaliada pelo método de flexão em mandril cônico. As fotografias das regiões ensaiadas de um corpo-de-prova de cada revestimento são mostradas na Figura 30.

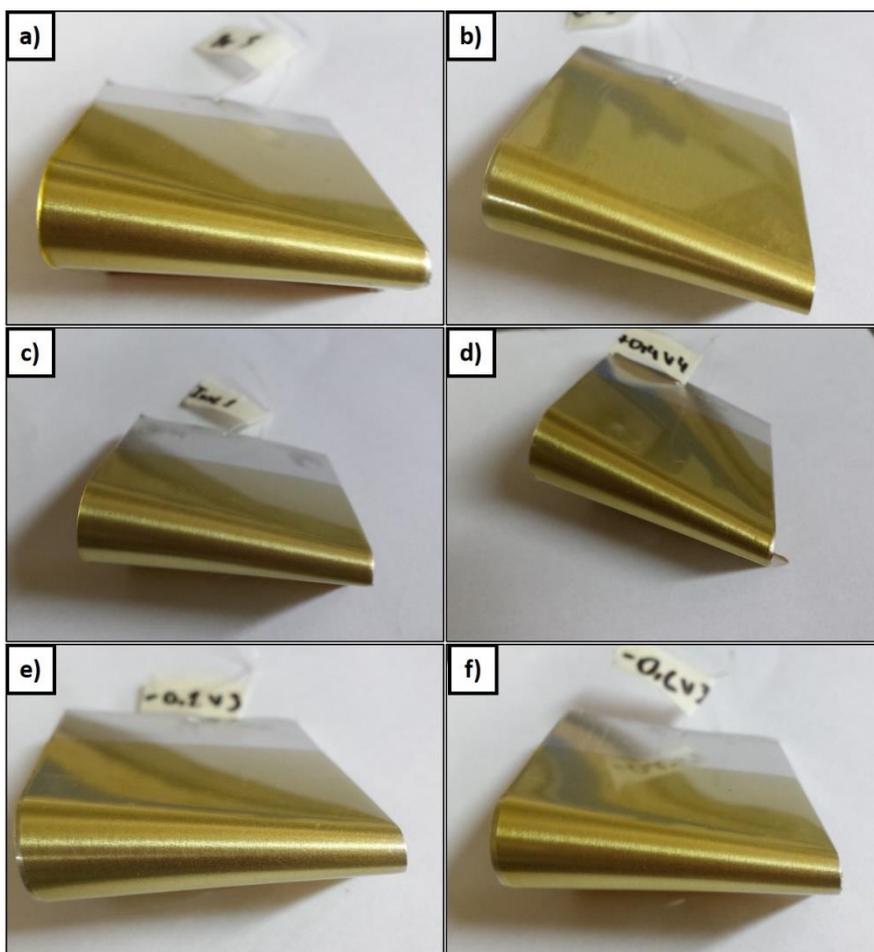


Figura 30. Fotografias da região ensaiada de corpos-de-prova do sistema Alumínio + TEOS + Verniz alquídico após ensaio de flexão em mandril cônico. a) Branco, b) Cromatizado, c) Imersão, d) $+0,4\text{ V}$, e) $-0,2\text{ V}$ e f) $-0,6\text{ V}$.

Nenhuma das amostras apresentou rompimento do filme, mesmo na extremidade de menor espessura do mandril, suportando assim um alongamento de 30% sem ruptura.

O filme de verniz alquídico mostrou-se bastante flexível, tendo passado sem apresentar falha pelo maior alongamento previsto pela norma adotada, e nenhum dos pré-tratamentos utilizados comprometeu esta flexibilidade.

5.2.6 Resistência ao impacto

Fotografias de regiões analisadas no ensaio de medida de resistência do revestimento orgânico aos efeitos do impacto são mostradas na Figura 31, abaixo.

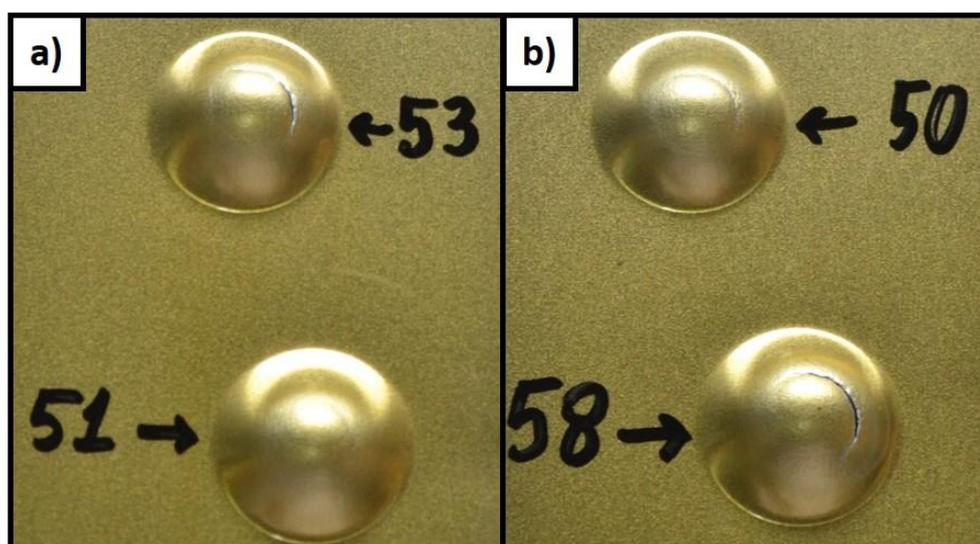


Figura 31. Detalhes de amostras do sistema Alumínio + TEOS + Verniz alquídico submetidas ao ensaio de impacto. a) Amostra Branco com deformação sem rompimento do filme (51) e com o substrato rompido (53) e b) amostra Imersão com filme íntegro (50) e com o substrato rompido (58). Os valores indicados nas figuras se referem à altura de liberação do indentador.

Para todas as amostras foi verificado que só ocorreu a ruptura do filme orgânico em caso de ruptura do substrato em função da queda do indentador, como pode ser visto na Figura 31, onde somente a ruptura do alumínio ocasionou a falha do filme (Figura 31a nº 53 e Figura 31b nº 58).

Esta flexibilidade observada vai ao encontro dos resultados do ensaio de flexão em mandril cônico, onde o filme orgânico apresentou flexibilidade máxima para todos os pré-tratamentos. Aqui, mais uma vez, pode-se afirmar que os pré-tratamentos não

ocasionaram, dentro dos limites das deformações suportadas pelos substratos, perda da flexibilidade da resina.

5.2.7 Polarização potenciodinâmica

As curvas de polarização dos corpos-de-prova com todos os pré-tratamentos avaliados para este sistema, seguidos pela pintura com verniz alquídico, são apresentadas na Figura 32.

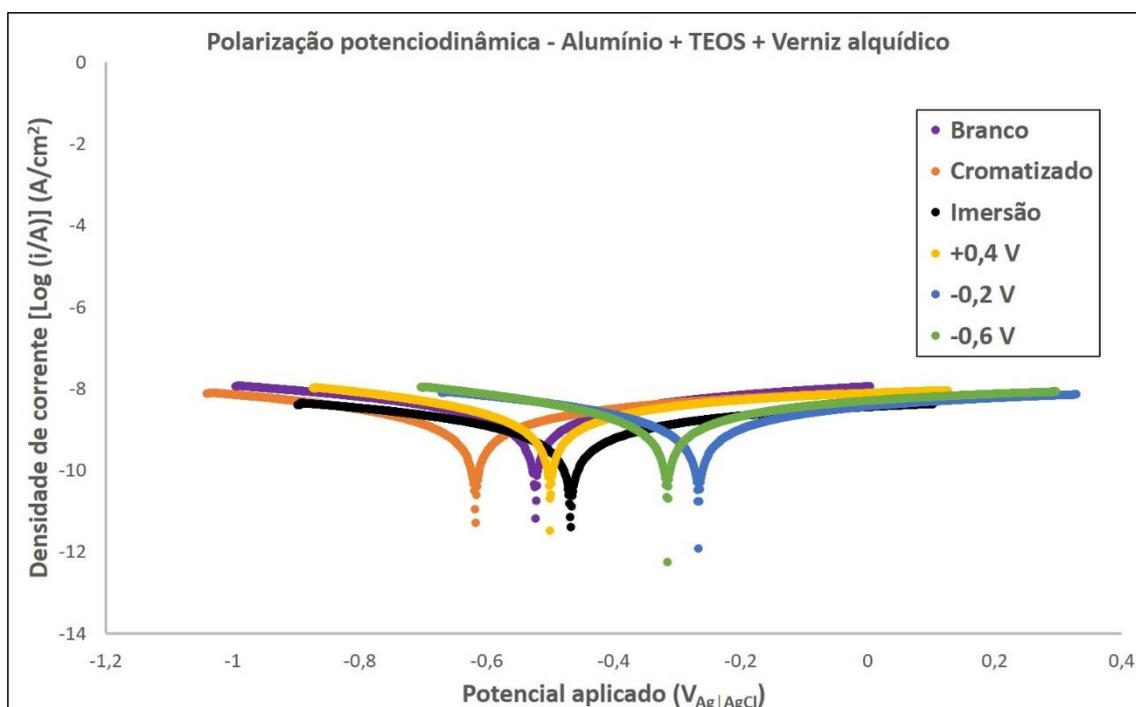


Figura 32. Curvas de polarização das amostras do sistema Alumínio + TEOS + Verniz alquídico em solução 0,1 M de NaCl com faixa de varredura de potenciais de -0,5 V a +0,5 V com relação ao OCP.

Os potenciais de corrosão observados seguem a seguinte ordem: Cromatizado > Branco > +0,4 V > Imersão > -0,6 V > -0,2 V. Esta ordem indica a maior tendência, termodinamicamente, de ocorrer corrosão das amostras cromatizadas que das amostras com TEOS. Este potencial, porém, não rege a ocorrência das reações de corrosão, dependentes da cinética. Sendo assim, uma medida mais reveladora sobre a corrosão neste ensaio é a medida das correntes de corrosão, que são apresentadas, de forma proporcional à área ensaiada, na Figura 33.

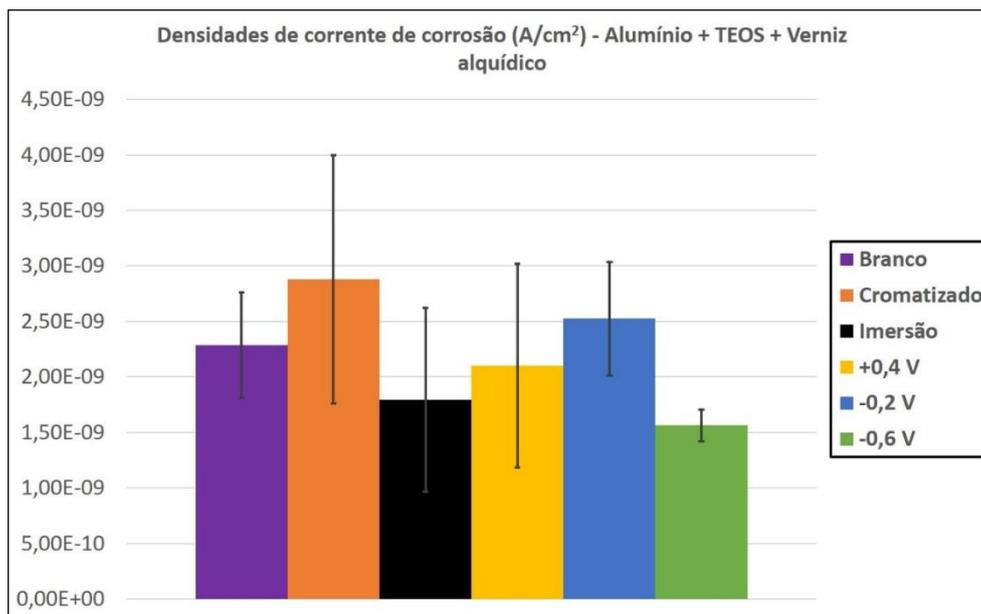


Figura 33. Densidades de corrente de corrosão calculadas a partir das curvas de polarização das amostras do sistema Alumínio + TEOS + Verniz alquídico.

As densidades de corrente observadas encontram-se todas na faixa entre 1,5 e 3 nA/cm². Mesmo que haja diferença entre algumas das séries, estas diferenças não superam, levando-se em conta os desvios padrão para cada série, 0,5 nA/cm², deste modo é possível considerar que todas as amostras apresentaram corrente de corrosão semelhante.

Este pode ser um indicativo de que a proteção fornecida pelo revestimento orgânico é eficiente, o que mascara eventuais diferenças decorrentes do uso dos diferentes pré-tratamentos.

5.2.8 Espectroscopia de impedância eletroquímica (EIE)

Os ensaios de espectroscopia de impedância eletroquímica conduzidos nas amostras de alumínio revestido com TEOS, revestidas com verniz alquídico, resultaram, para os ensaios realizados 3 horas após a montagem das células, nos diagramas de Nyquist mostrados na Figura 34. Para fins comparativos foram destacados os pontos referentes à frequência de 1 Hz, que é uma frequência intermediária no ensaio, geralmente associada a fenômenos de transferência de carga, evitando-se a comparação em frequências relativas a reações que ocorrem

rapidamente, como as reações associadas à dupla camada iônica e à barreira isolante, ou a reações de cinética lenta, como difusão [82].

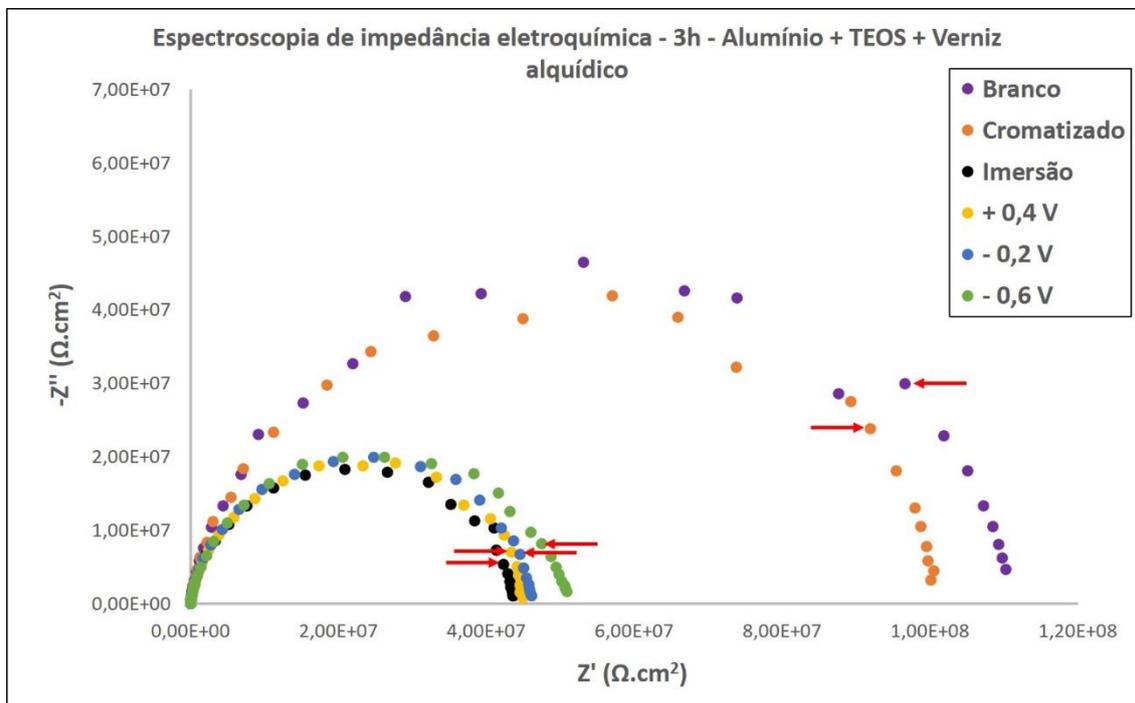


Figura 34. Diagrama de Nyquist do ensaio de EIE em solução 0,1 M de NaCl de amostras do sistema Alumínio + TEOS + Verniz alquídico realizado 3 horas após a montagem das células. As setas vermelhas indicam os pontos referentes à frequência de excitação de 1 Hz.

Observam-se valores de impedância maiores para as amostras do tipo Branco e Cromatizado em relação às demais. Comparando-se as impedâncias reais, no eixo das abcissas, para estas amostras os valores são aproximadamente o dobro daqueles observados para as amostras com pré-tratamentos de TEOS.

As curvas referentes aos ensaios realizados 24 horas após a montagem das células eletroquímicas, onde as amostras Branco e Cromatizado novamente apresentam valores de impedância superiores à demais, são apresentadas no diagrama de Nyquist da Figura 35.

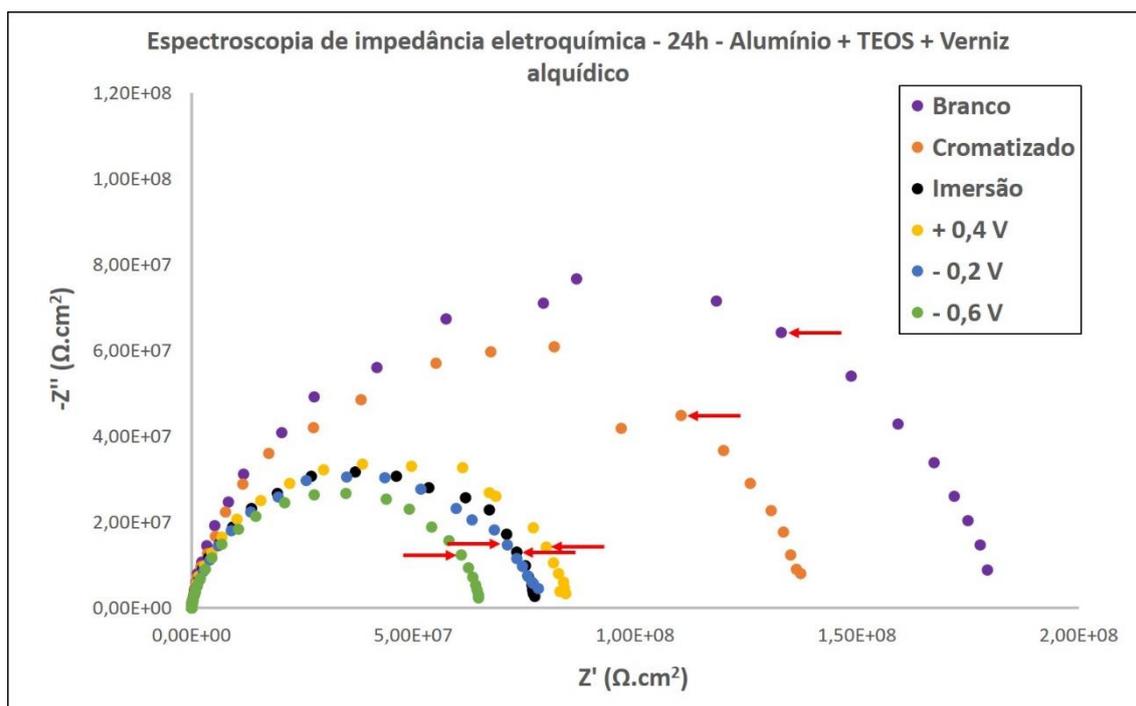


Figura 35. Diagrama de Nyquist do ensaio de EIE em solução 0,1 M de NaCl de amostras do sistema Alumínio + TEOS + Verniz alquídico realizado 24 horas após a montagem das células. As setas vermelhas indicam os pontos referentes à frequência de excitação de 1 Hz.

Comparando-se os pontos referentes à frequência de 1Hz é possível observar o desempenho superior da amostra Branco, seguida pela amostra Cromatizado, ambas com valores de impedância superiores aos medidos nas amostras com o pré-tratamento de TEOS. É possível que a hipótese levantada na seção 5.2.2, de que o pH do sol-gel compromete o filme protetor natural de óxido de alumínio, justifique este comportamento.

Com a passagem do tempo, de 3 para 24 horas de ensaio, ocorreu um aumento dos valores de impedância para todas as amostras, indicando aumento da proteção, contrariando a expectativa de que com o passar do tempo o revestimento é degradado pelo eletrólito e tem a sua proteção comprometida. Este tema será mais explorado na sequência deste trabalho.

5.2.9 Conclusões parciais

A voltametria permitiu observar as faixas de potenciais referentes a correntes catódicas e anódicas, bem como as densidades de corrente resultantes da sua

aplicação. Os sobrepotenciais de deposição foram arbitrados a partir destas observações.

A corrosão acelerada indicou um desempenho inferior das amostras pré-tratadas com TEOS em comparação com as amostras cromatizadas e sem pré-tratamento. É possível que o pH do sol-gel comprometa a camada de óxido natural, diminuindo a proteção do alumínio. Este desempenho inferior na proteção contra a corrosão do alumínio pelas amostras com TEOS também foi observado no ensaio de EIE. Já as curvas de polarização indicaram correntes de corrosão semelhantes para todas as amostras.

As medidas de flexibilidade e resistência ao impacto indicam que o TEOS não prejudicou a flexibilidade do filme de revestimento orgânico, porém as medidas de aderência indicam uma diminuição da aderência em função do uso do TEOS. Isto se deve ao fato de o TEOS não possuir nenhum grupo funcional com afinidade química com a resina, e o uso de um silano organofuncional pode promover esta afinidade.

A análise de EDS mostrou que a deposição eletroassistida em sobrepotenciais catódicos promoveu uma distribuição mais homogênea de silício na superfície do alumínio em comparação à técnica de imersão, indicando que a deposição eletroassistida de fato pode conduzir a uma melhor cobertura do substrato. Esta análise também indica que o princípio no qual se baseia a técnica de deposição eletroassistida é correto, uma vez que o sobrepotencial anódico utilizado não favoreceu a formação do filme, resultando em menor presença de silício que a técnica de imersão.

Levando-se em consideração estas observações, foram escolhidos um outro organossilano e um novo revestimento orgânico para a batelada seguinte de amostras: o viniltrióxissilano (VTES) e um verniz poliuretânico.

Os resultados promissores apresentados por Zand e Mahdavian [6] para o uso de um pré-tratamento à base de viniltrimetoxissilano (VTMS) para a posterior aplicação de um revestimento poliuretânico motivaram a escolha do sistema. O VTES

se diferencia do VTMS apenas pelo tamanho dos grupos hidrolisáveis, possuindo o mesmo grupamento funcional vinila.

5.3 Alumínio AA 1100 + VTES + Verniz poliuretânico

Nesta seção serão apresentados os resultados das técnicas de caracterização empregadas na análise das amostras do sistema alumínio + VTES + verniz poliuretânico.

5.3.1 Determinação das correntes catódicas e anódicas na célula de deposição eletroassistida

A voltametria realizada com um corpo-de-prova de alumínio na célula de deposição eletroassistida com sol-gel de VTES resultou no voltamograma mostrado na Figura 36.

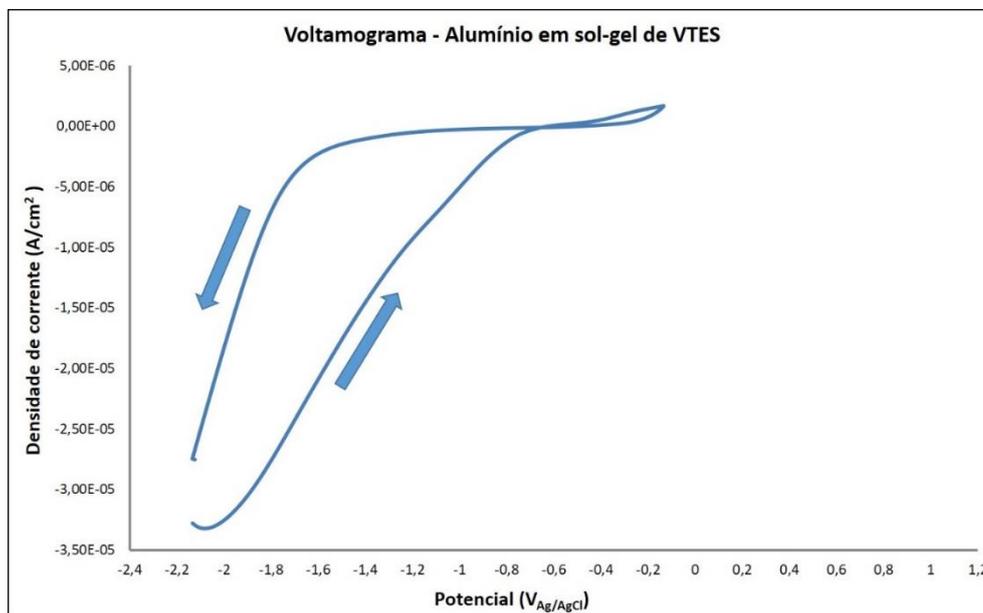


Figura 36. Voltamograma obtido para o alumínio AA 1100 em sol-gel de VTES na célula de deposição eletroassistida a partir da varredura de potenciais de -1,5 V a +0,5 V a partir do OCP.

O potencial de circuito aberto medido para a célula foi -0,62 V_{Ag|AgCl}. Abaixo deste potencial observam-se densidades de corrente catódicas, e acima deste as correntes são anódicas. Em comparação à voltametria realizada com o sol-gel de TEOS

(Figura 24), as densidades de corrente resultantes para o sistema com VTES são inferiores.

Outros autores [16], [77] observaram a melhor formação de filmes de diferentes organossilanos por deposição eletroassistida no sobrepotencial $-0,8$ V. Sabendo-se que a reação envolvida no processo é a eletrólise da água, é possível supor que este seja o sobrepotencial ótimo para a produção de íons OH^- , dos quais depende a deposição eletroassistida, sem que haja evolução excessiva de hidrogênio, o que prejudicaria a integridade dos filmes formados.

Deste modo, foram escolhidos três sobrepotenciais catódicos para a produção de amostras deste sistema: $-0,4$ V, $-0,8$ V e $-1,2$ V.

5.3.2 Ensaio de corrosão acelerada em névoa salina

O ensaio de corrosão acelerada em névoa salina foi realizado ao longo de 2880 horas, período no qual nenhum dos corpos-de-prova apresentou corrosão, indicando a proteção eficaz contra a corrosão em ambiente salino fornecida pelo verniz poliuretânico utilizado.

Este comportamento não permite que sejam observadas diferenças de proteção contra a corrosão em função dos pré-tratamentos estudados.

5.3.3 Medida de aderência de revestimento orgânico por tração

Os valores de aderência do revestimento orgânico medidos por tração são apresentados graficamente, com os seus respectivos desvios padrão, na Figura 37.

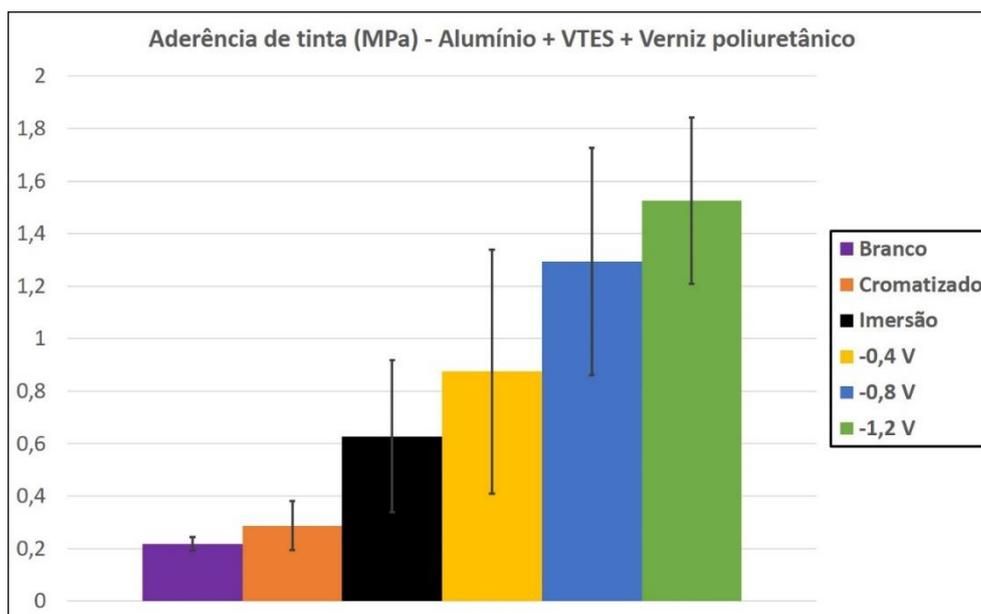


Figura 37. Representação gráfica dos valores da medida de aderência de revestimento orgânico por tração de amostras do sistema Alumínio + VTES + Verniz poliuretânico.

Diferentemente do TEOS, o VTES proporcionou a formação de filmes com efeito positivo na aderência do revestimento orgânico, elevando a aderência média de 0,22 MPa do Branco a 0,63 MPa na amostra revestida por imersão em sol-gel. A média observada para a amostra Imersão também supera o valor medido para o alumínio cromatizado, porém a consideração dos desvios padrão equipara ambos os pré-tratamentos.

Já para as amostras produzidas por deposição eletroassistida há um aumento dos valores médios de aderência com o aumento do sobrepotencial catódico aplicado na deposição do filme de VTES. Enquanto as deposições a -0,4 V e -0,8 V resultaram em aderências comparáveis ao tratamento por imersão, a deposição a -1,2 V proporcionou um aumento da média de aderência de 0,63 MPa para 1,53 MPa.

A promoção de aderência do revestimento orgânico é fundamental para o uso de um pré-tratamento bem-sucedido para a pintura, portanto a técnica de deposição eletroassistida promoveu melhora significativa para o sistema estudado.

5.3.4 Microscopia eletrônica de varredura (MEV) e espectroscopia de energia dispersiva (EDS)

Foi realizada a análise por MEV e EDS das amostras de alumínio revestidas com VTES sem a aplicação do verniz poliuretânico. As micrografias obtidas por MEV, com o uso de elétrons retroespalhados, são mostradas na Figura 38.

Utilizando-se os elétrons retroespalhados para a formação da imagem tem-se uma diferenciação de elementos em função de seu número atômico. Elementos de maior número atômico apresentam tom mais claro, enquanto elementos de número atômico menor apresentam tonalidades mais escuras. Sendo os números atômicos do silício e do alumínio 14 e 13, respectivamente, as regiões mais claras nas imagens apresentam maior concentração de silício, indicador da presença do filme de VTES.

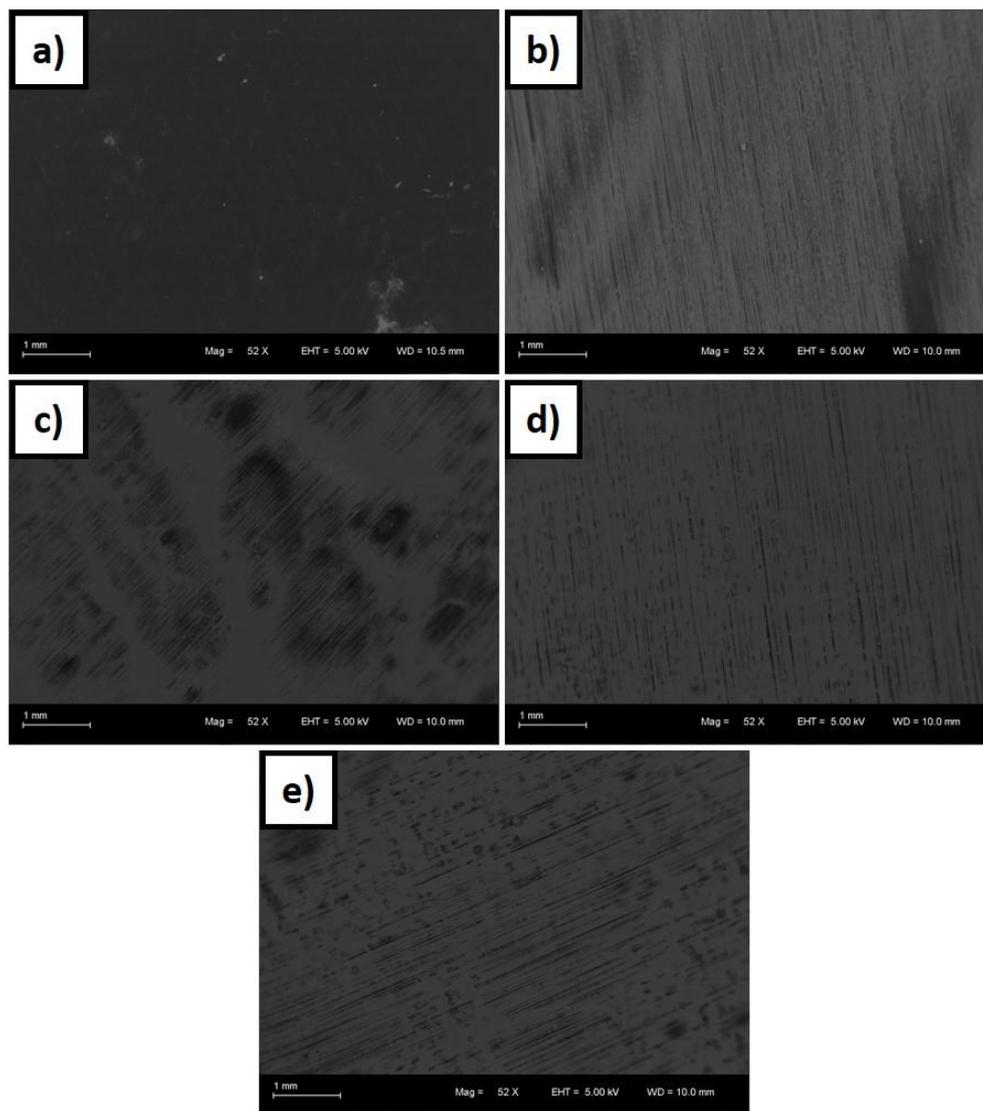


Figura 38. Micrografias (magnificação de 52x) obtidas por MEV de amostras de alumínio revestido com VTES. a) Branco, b) Imersão, c) -0,4 V, d) -0,8 V e e) -1,2 V.

É possível verificar, pelas tonalidades mais claras das imagens de amostras com VTES em comparação à amostra de alumínio sem revestimento (Figura 38a), que houve formação do filme de organossilano em todos os pré-tratamentos.

A presença de mais áreas escuras mostra heterogeneidades no filme formado a -0,4 V (Figura 38c), bem como no filme formado por imersão (Figura 38b). Os sobrepotenciais -0,8 V (Figura 38d) e -1,2 V (Figura 38e) resultaram em filmes mais íntegros e, na comparação visual de ambos, o sobrepotencial -0,8 V apresenta menos áreas escuras.

Estas observações são complementadas pelos mapas de silício obtidos por EDS, mostrados na Figura 39, abaixo.

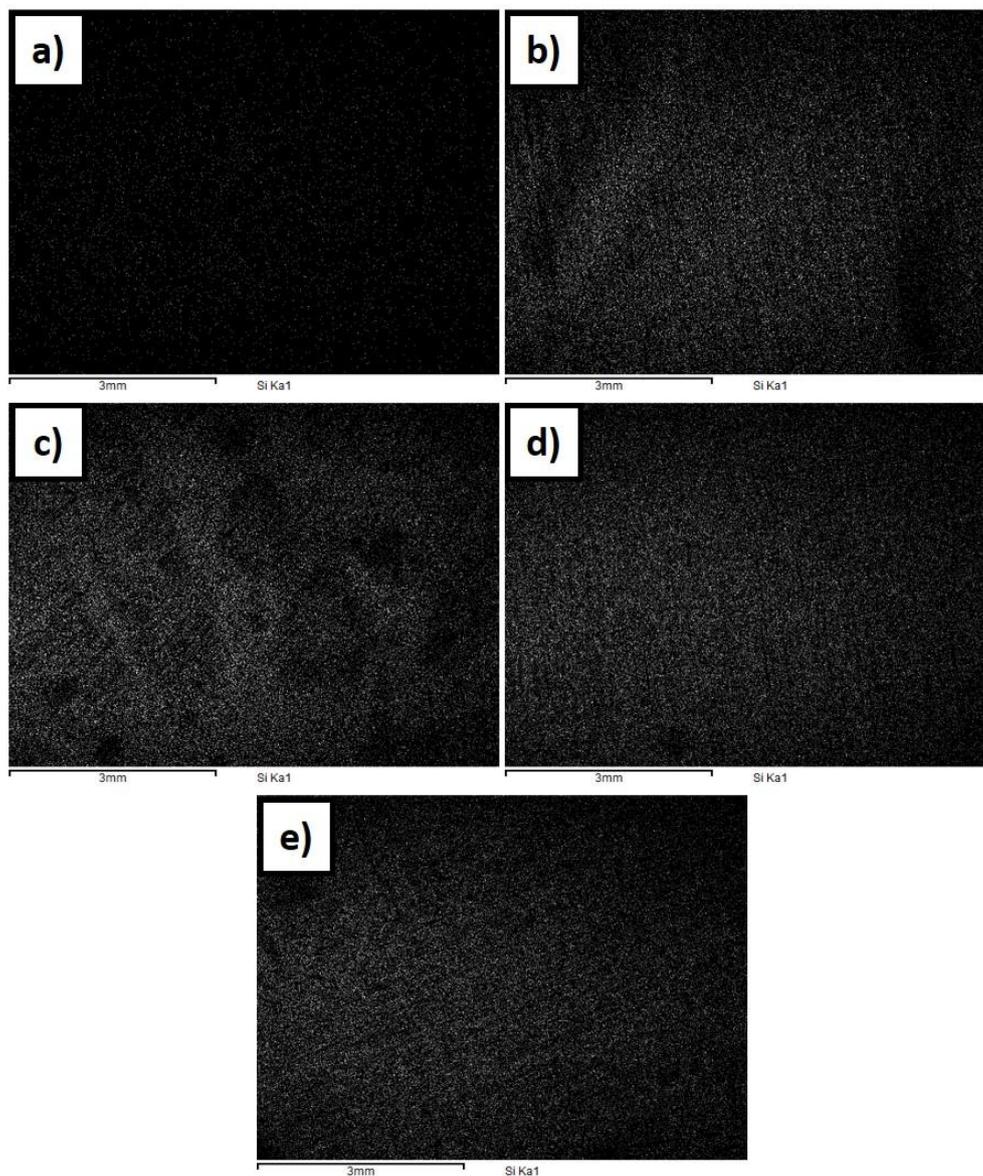


Figura 39. Mapas de silício obtidos por EDS de amostras de alumínio revestido com VTES. a) Branco, b) Imersão, c) -0,4 V, d) -0,8 V e e) -1,2 V.

Os mapas de silício corroboram as observações feitas com relação às micrografias. A amostra Imersão (Figura 39b), bem como a amostra -0,4 V (Figura 39c), apresenta um filme mais descontínuo em comparação às amostras -0,8 V (Figura 39d) e -1,2 V (Figura 39e).

A partir dos mapas da Figura 39 foram calculadas as áreas proporcionais contendo silício com o auxílio do software de análise de imagem ImageJ. As proporções medidas são apresentadas na Tabela 3.

Tabela 3. Áreas percentuais contendo silício calculadas a partir dos mapas obtidos por EDS para as amostras de Alumínio + VTES.

Pré-tratamento	Área contendo Si (%)
Branco	2,36
Imersão	21,58
-0,4 V	23,86
-0,8 V	28,18
-1,2 V	25,45

Confirmando a observação inicial referente às micrografias da Figura 38, houve formação exitosa de filmes de VTES para todos os pré-tratamentos e, em comparação aos filmes de TEOS descritos na seção 5.2 deste trabalho, o VTES resultou em filmes com maior poder de cobertura do alumínio, com acréscimos de cerca de 80% em relação à área coberta com o uso do TEOS.

Os pré-tratamentos a -0,8 V e -1,2 V proporcionaram maior cobertura da superfície, em análise que, aliada à avaliação visual da distribuição de silício nos mapas da Figura 39, indica o êxito no uso da técnica de deposição eletroassistida para a obtenção de filmes mais homogêneos.

5.3.5 Flexão em mandril cônico

A exemplo do comportamento observado nas amostras do sistema Alumínio + TEOS + Verniz alquídico, todos os corpos de prova resistiram ao alongamento máximo de 30% sem apresentar falhas. O uso dos pré-tratamentos, portanto, não diminuiu,

dentro dos limites mensuráveis conforme a norma adotada, a flexibilidade dos revestimentos formados.

5.3.6 Polarização potenciodinâmica

As curvas de polarização obtidas para as amostras em célula eletroquímica de três eletrodos com solução de NaCl 0,1 M, mostradas a Figura 40, não evidenciam a ocorrência de reações de passivação, indicando que a proteção fornecida pelos revestimentos é essencialmente por barreira.

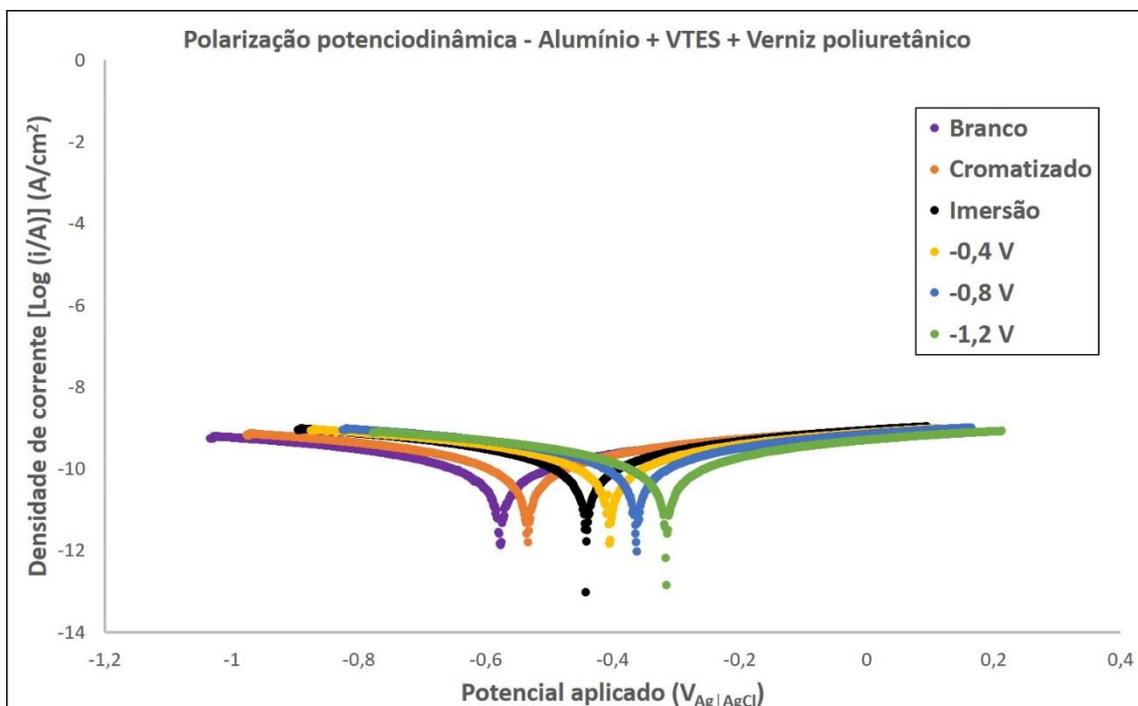


Figura 40. Curvas de polarização das amostras do sistema Alumínio + VTES + Verniz poliuretânico em solução 0,1 M de NaCl com faixa de varredura de potenciais de -0,5 V a +0,5 V com relação ao OCP.

Os potenciais de corrosão observados indicam uma atividade decrescente das amostras em virtude do aumento do sobrepotencial catódico empregado na deposição eletroassistida. As densidades de corrente de corrosão são apresentadas graficamente na Figura 41.

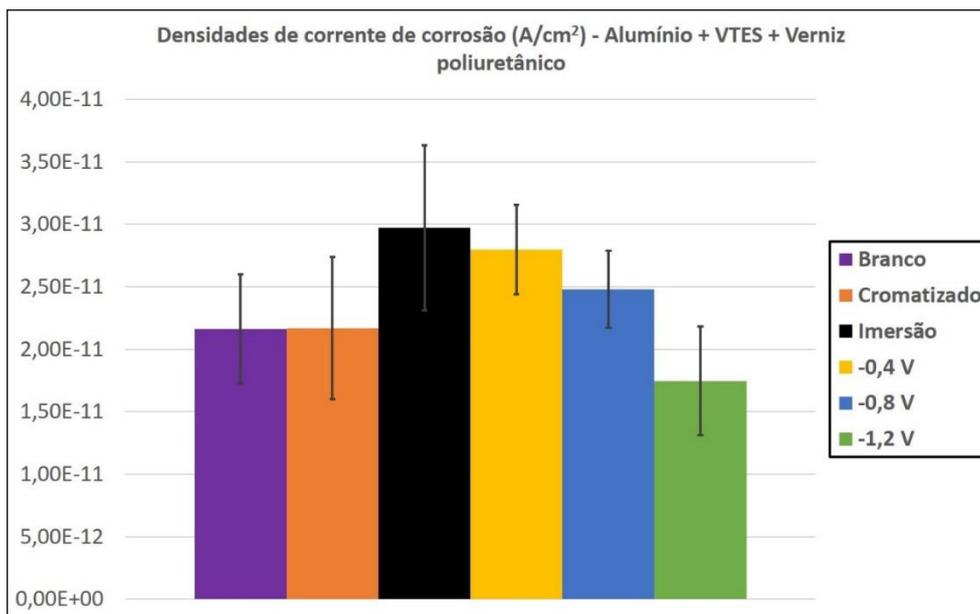


Figura 41. Densidades de corrente de corrosão calculadas a partir das curvas de polarização das amostras do sistema Alumínio + VTES + Verniz poliuretânico.

Levando-se em consideração os desvios padrão calculados para as densidades de corrosão apresentadas, não há diferenciação entre os pré-tratamentos avaliados. Assim como foi ponderado para as amostras analisadas na seção 5.2.7, é possível que a proteção fornecida pelo verniz seja suficientemente eficaz para suplantar eventuais diferenças de proteção em função dos pré-tratamentos.

As densidades de corrente de corrosão observadas são da ordem de 20 pA/cm^2 , valores que corresponderiam a taxas de corrosão da ordem de 10^{-7} mm/ano em caso hipotético de corrosão generalizada do alumínio, mostrando que o revestimento produzido é eficiente na proteção contra a corrosão do alumínio em meio salino, confirmando a observação feita na seção 5.3.2.

5.3.7 Espectroscopia de impedância eletroquímica (EIE)

O diagrama de Nyquist mostrado na Figura 42 apresenta as curvas medidas para as amostras 3 horas após a montagem das células com solução de NaCl 0,1 M.

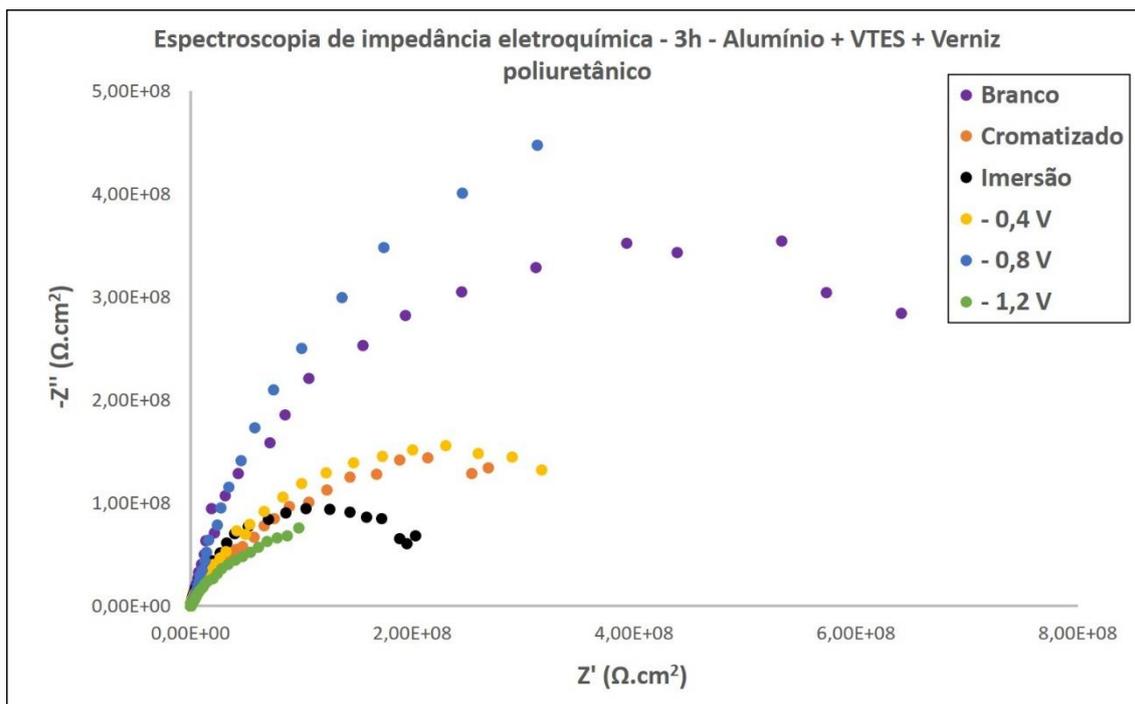


Figura 42. Diagrama de Nyquist do ensaio de EIE em solução 0,1 M de NaCl de amostras do sistema Alumínio + VTES + Verniz poliuretânico realizado 3 horas após a montagem das células.

Após 3 horas em contato com o eletrólito a amostra Branco apresentou maior impedância que as demais, em comparação que é apresentada mais claramente na Figura 43, onde os pontos referentes à frequência de excitação de 1 Hz são indicados por uma seta vermelha em todas as curvas.

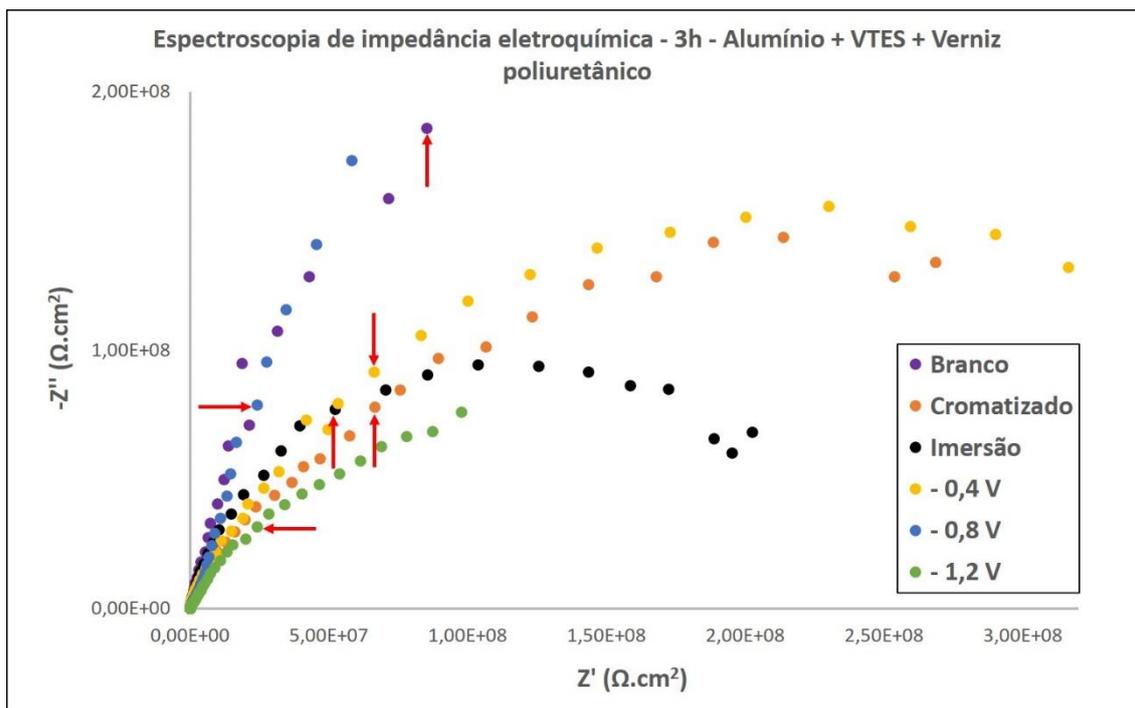


Figura 43. Detalhe da região de frequências de excitação mais altas do diagrama de Nyquist do ensaio de EIE em solução 0,1 M de NaCl de amostras do sistema Alumínio + VTES + Verniz poliuretânico realizado 3 horas após a montagem das células. As setas vermelhas indicam os pontos referentes à frequência de excitação de 1 Hz.

A comparação entre as impedâncias dos pontos destacados, que são os módulos dos vetores que dão as posições dos pontos com relação à origem, mostra que a amostra Branco apresenta maior impedância na frequência de excitação de 1 Hz.

As curvas resultantes do ensaio de EIE realizado 24 horas após a montagem das células são mostradas no diagrama de Nyquist da Figura 44.

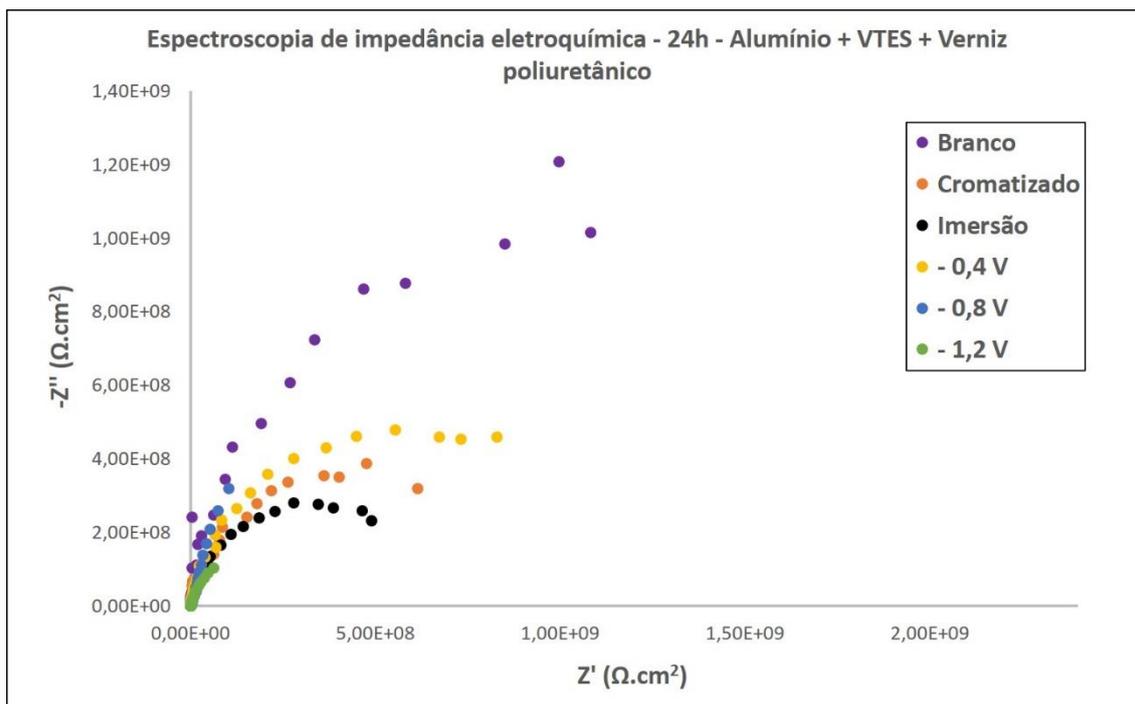


Figura 44. Diagrama de Nyquist do ensaio de EIE em solução 0,1 M de NaCl de amostras do sistema Alumínio + VTES + Verniz poliuretânico realizado 24 horas após a montagem das células.

A amostra Branco, mais uma vez, apresenta valores de impedância maiores que as demais. A Figura 45 mostra a região com frequências de excitação mais altas do diagrama da Figura 44, destacando os pontos referentes à frequência de 1 Hz.

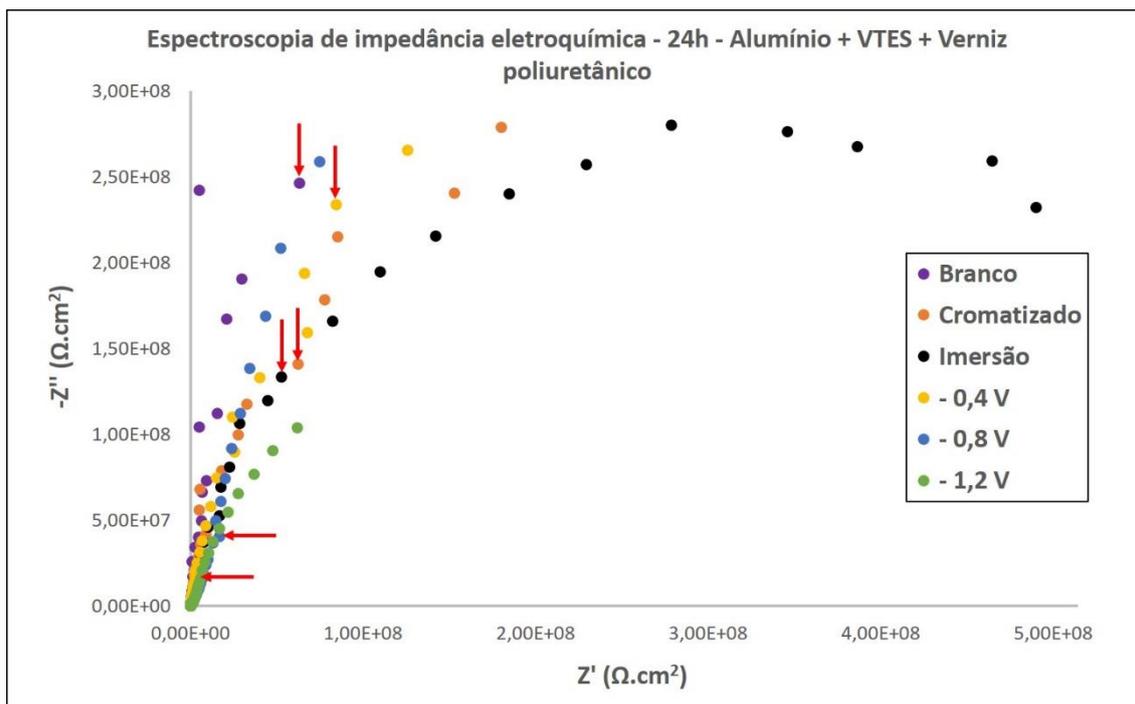


Figura 45. Detalhe da região de frequências de excitação mais altas do diagrama de Nyquist do ensaio de EIE em solução 0,1 M de NaCl de amostras do sistema Alumínio + VTES + Verniz poliuretânico realizado 24 horas após a montagem das células. As setas vermelhas indicam os pontos referentes à frequência de excitação de 1 Hz.

Após 24 horas de imersão no eletrólito, os pré-tratamentos a -0,8 V e -1,2 V, que haviam favorecido a aderência do revestimento orgânico e a formação de filmes mais homogêneos, apresentaram valores de impedância inferiores aos demais, sendo que a amostra sem nenhum tipo de pré-tratamento continuou sendo aquela com maiores valores de impedância.

Assim como ocorreu com as amostras revestidas com TEOS, foi observado um aumento da impedância para todas as amostras, contrariando a expectativa de que a degradação dos revestimentos pela exposição ao eletrólito resultasse em diminuição da proteção.

Considerando-se a hipótese de o aumento da impedância para o alumínio revestido ocorrer em função do crescimento da camada passiva de óxido de alumínio na superfície, foram realizados ensaios de EIE para amostras de alumínio sem nenhum tipo de revestimento, tendo sido apenas desengraxado. Estes ensaios foram conduzidos com o intuito de acompanhar a evolução da impedância do alumínio no tempo. As curvas referentes a estes ensaios são apresentadas na Figura 46.

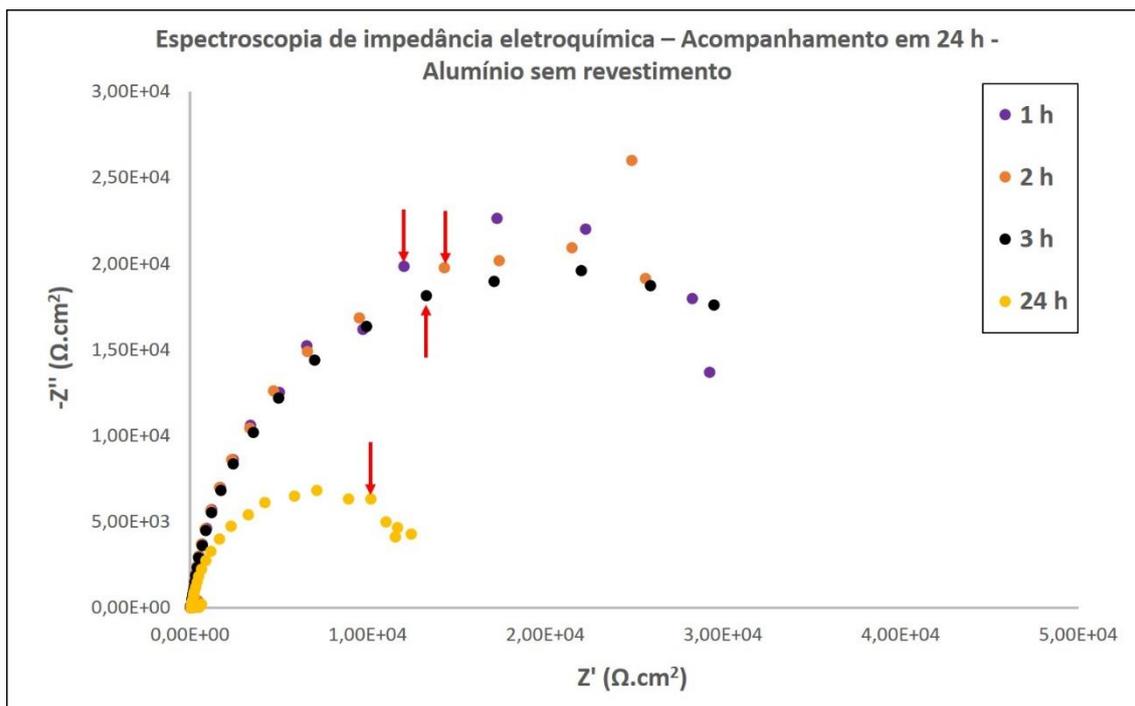


Figura 46. Diagrama de Nyquist dos ensaios de EIE em solução 0,1 M de NaCl de amostras de alumínio sem revestimento realizados 1, 2, 3 e 24 horas após a montagem das células. As setas vermelhas indicam os pontos referentes à frequência de excitação de 1 Hz.

Diferentemente do comportamento observado nas amostras revestidas, o alumínio sem revestimento apresentou um decréscimo da impedância em função do tempo de exposição ao eletrólito, com uma queda maior sendo observada entre 3 e 24 horas de exposição.

O fato de a proteção das peças não haver aumentado é razoável, uma vez que o filme de óxido cresce quando em contato com a umidade, porém, quando em presença de íons cloreto, formam-se pites de corrosão e ocorre a corrosão do alumínio. [1]

Feita esta observação, foi considerada a hipótese de o revestimento ser mais permeável à água que aos íons cloreto, como é comum em revestimentos orgânicos, onde a permeabilidade à água é tipicamente 100 vezes maior que ao íon cloreto [21]. Esta menor permeabilidade aos íons que prejudicam a formação do filme protetor permitiria o crescimento da camada passiva sob o filme orgânico, uma vez que o eletrólito que efetivamente entraria em contato com o substrato seria uma água praticamente livre de íons.

Tendo em vista a verificação desta hipótese foram realizados ensaios de EIE com amostras de alumínio sem revestimento em água destilada deionizada, cujas curvas são apresentadas no diagrama de Nyquist da Figura 47.

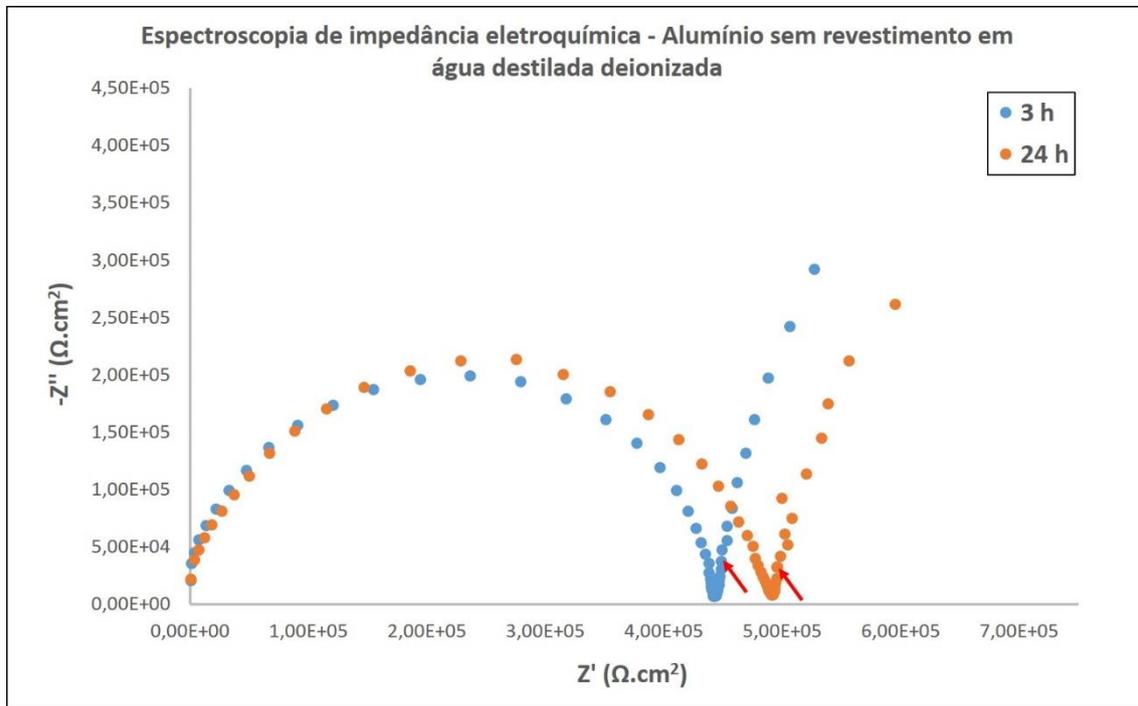


Figura 47. Diagrama de Nyquist dos ensaios de EIE em água destilada deionizada de amostras de alumínio sem revestimento realizados 3 e 24 horas após a montagem das células. As setas vermelhas indicam os pontos referentes à frequência de excitação de 1 Hz.

Conforme o esperado, houve um aumento da impedância em função do tempo de exposição do alumínio à água destilada deionizada. É possível que a ausência, ou presença em baixíssima concentração, dos íons cloreto tenha permitido o crescimento ordenado do filme de óxido de alumínio, aumentando a proteção.

Ensaios semelhantes foram conduzidos com amostras de alumínio pintadas, cuja característica corresponde às amostras Branco, que são apenas desengraxadas e pintadas. As curvas referentes a estes ensaios são mostradas na Figura 48.

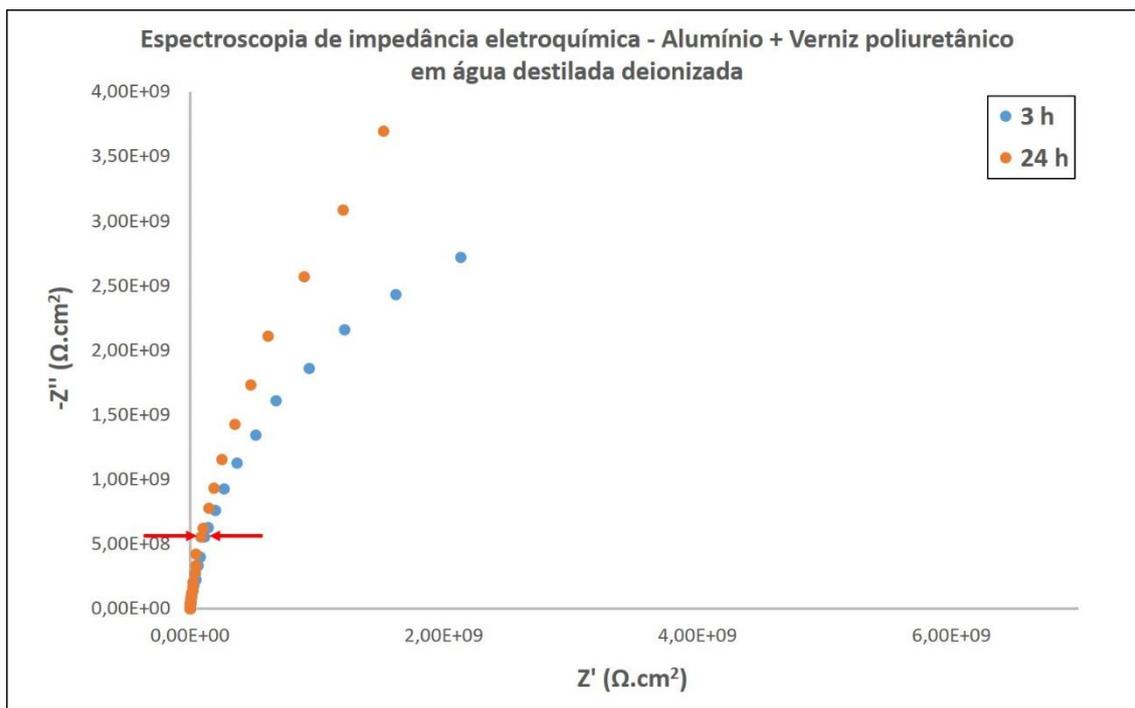


Figura 48. Diagrama de Nyquist dos ensaios de EIE em água destilada deionizada de amostras de alumínio revestido com verniz poliuretânico realizados 3 e 24 horas após a montagem das células. As setas vermelhas indicam os pontos referentes à frequência de excitação de 1 Hz.

Observa-se, também para as amostras pintadas, o aumento dos valores de impedância, portanto este aumento de impedância para as amostras com o revestimento orgânico se dá tanto na presença, em solução 0,1 M de NaCl, quanto na ausência de cloreto, em água destilada deionizada.

Foi feita a análise visual em microscópio óptico da área de revestimento ensaiada em água destilada deionizada imediatamente após a realização do ensaio e 24 horas após a realização do ensaio, em micrografias são mostradas na Figura 49.

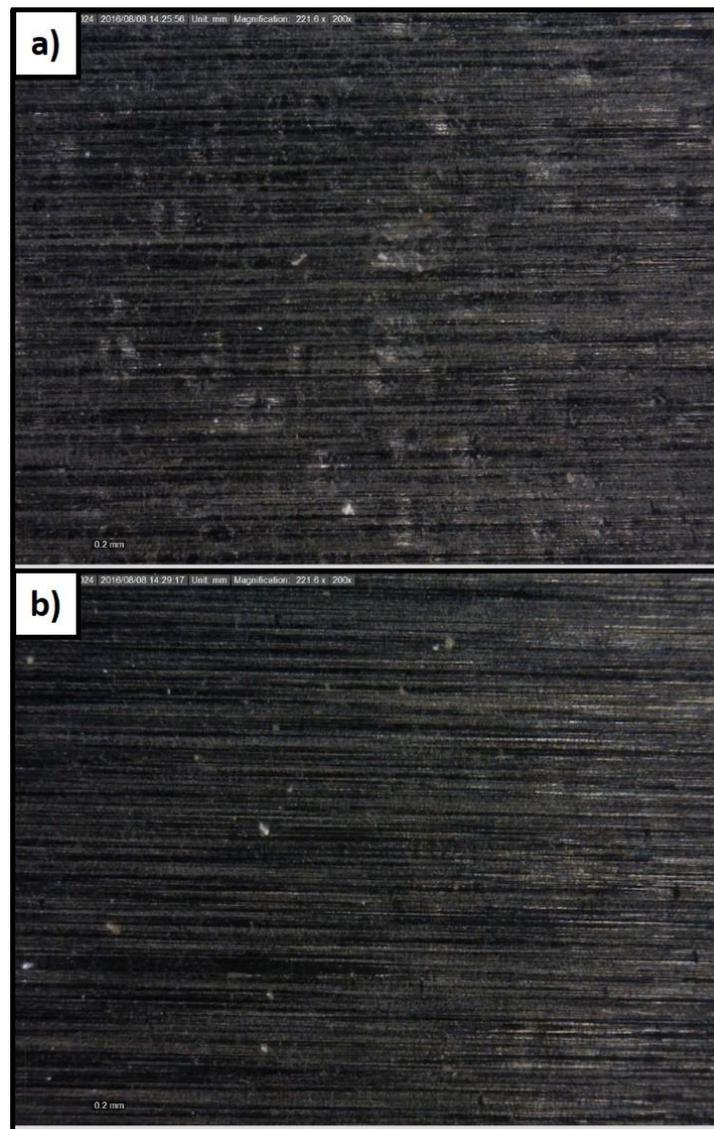


Figura 49. Micrografia de microscópio óptico com magnificação de 200x de a) filme de verniz poliuretânico sobre alumínio desengraxado imediatamente após ensaio de EIE em água destilada deionizada e b) este mesmo filme 24 h após a realização do ensaio.

Na Figura 49a, que apresenta o filme orgânico após a realização do ensaio de EIE, isto é, após 24 horas de contato com água destilada deionizada, é possível visualizar irregularidades no revestimento que, após 24 horas de exposição ao ar (Figura 49b) deixam de ser visíveis. É possível que estas irregularidades sejam bolhas onde houve a penetração de água no revestimento e que, após 24 horas de exposição ao ar atmosférico, esta água tenha evaporado, devolvendo ao revestimento orgânico o seu aspecto original.

Considerando-se, portanto, que existe a possibilidade de o filme orgânico permear água com baixa concentração de cloretos ao longo da exposição ao eletrólito, isto propiciaria o crescimento da camada de óxido, que em condições naturais de exposição à atmosfera atinge espessuras na faixa entre 2 e 10 nanômetros [22], sob o filme, o que justificaria o aumento da impedância do revestimento.

5.3.8 Conclusões parciais

A deposição eletroassistida de VTES resultou em filmes mais homogêneos que propiciaram maior aderência do revestimento orgânico quando comparados à técnica convencional de imersão. Esta aderência foi superior também àquela resultante do pré-tratamento de cromatização.

As correntes de corrosão calculadas indicam um comportamento das amostras produzidas por deposição eletroassistida semelhante ao das amostras cromatizadas e sem pré-tratamento, o que pode ser resultado da proteção eficaz fornecida pelo filme de verniz poliuretânico em meio salino, corroborando a observação decorrente do ensaio de corrosão acelerada em névoa salina.

Os ensaios de EIE indicam que há alteração da camada abaixo do filme orgânico quando da exposição ao eletrólito, resultando em aumento da impedância para todas as amostras no intervalo de 24 horas. É possível que este comportamento seja restrito a uma faixa limitada de tempo de exposição, após a qual ocorreria a degradação do revestimento, resultando em diminuição da proteção.

6 CONCLUSÕES

- ❖ O uso da deposição eletroassistida de TEOS não resultou em um pré-tratamento bem-sucedido para a pintura de aço carbono AISI 1006, não tendo fornecido a proteção contra a corrosão necessária para este material;
- ❖ O alumínio, que é o substrato de maior interesse para o uso de organossilanos como pré-tratamento para pintura, revestido com TEOS não apresentou desempenho satisfatório. O pré-tratamento prejudicou a aderência do revestimento orgânico e acelerou o aparecimento de corrosão, mostrando-se inferior até mesmo à pintura sem pré-tratamento. Este desempenho pode ser devido a dois fatores: o pH baixo do sol-gel, que pode comprometer a camada passiva natural de óxido de alumínio, e o fato de o TEOS não ser funcionalizado, não propiciando aderência do revestimento orgânico;
- ❖ A deposição eletroassistida de TEOS em alumínio resultou em filmes mais homogêneos, cobrindo áreas maiores do substrato que a técnica de imersão em sol-gel;
- ❖ A deposição eletroassistida de VTES resultou em pré-tratamentos bem-sucedidos para a pintura do alumínio, uma vez que a técnica favoreceu a formação de filmes mais homogêneos e que promoveram maior aderência do revestimento orgânico, propriedade crucial para o uso de um pré-tratamento para pintura.
- ❖ As correntes de corrosão observadas para o alumínio revestido com verniz poliuretânico foram baixas, e o pré-tratamento com VTES manteve esta boa proteção do revestimento.

7 SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

Levando-se em consideração os resultados deste trabalho, são sugestões para trabalhos futuros:

- Avaliar o uso da técnica de deposição eletroassistida com outros organossilanos e com a aplicação de outros revestimentos orgânicos, em sistemas como, por exemplo, um epoxissilano seguido pela aplicação de um revestimento epoxídico;
- Verificar o efeito do uso de diferentes ácidos para a regulação do pH do sol-gel;
- Realizar medidas de espessura para as camadas de organossilano obtidas por deposição eletroassistida;
- Investigar o efeito do tempo de deposição na formação dos filmes por deposição eletroassistida;
- Estudar a redução do teor de álcool do sol-gel para a deposição eletroassistida;
- Realizar ensaios de EIE com períodos maiores de imersão no eletrólito.

8 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- [1] C. Vargel, *Corrosion of aluminium*, 1st ed. Amsterdam ; Boston: Elsevier, 2004.
- [2] R. Joseph, “ABCs of painting on aluminum”, *Met. Finish.*, vol. 6, nº 2, p. 39–44, fev. 2008.
- [3] A. O. Ita, “Paint pretreatments for aluminum”, *Met. Finish.*, vol. 97, nº 5, p. 87–91, 1999.
- [4] S. Wilbur, H. Abadin, M. Fay, D. Yu, B. Teneza, L. Ingerman, J. Klotzbach, e S. James, “Toxicological profile for Chromium”, U. S. Department of Health and Human Services, set. 2012.
- [5] W. J. Van Ooij, D. Zhu, M. Stacy, A. Seth, T. Mugada, J. Gandhi, e P. Puomi, “Corrosion protection properties of organofunctional silanes—an overview”, *Tsinghua Sci. Technol.*, vol. 10, nº 6, p. 639–664, 2005.
- [6] B. N. Zand e M. Mahdavian, “Corrosion and adhesion study of polyurethane coating on silane pretreated aluminum”, *Surf. Coat. Technol.*, vol. 203, nº 12, p. 1677–1681, mar. 2009.
- [7] M. Mohseni, M. Mirabedini, M. Hashemi, e G. E. Thompson, “Adhesion performance of an epoxy clear coat on aluminum alloy in the presence of vinyl and amino-silane primers”, *Prog. Org. Coat.*, vol. 57, nº 4, p. 307–313, dez. 2006.
- [8] A.-P. Romano, M. Fedel, F. Deflorian, e M.-G. Olivier, “Silane sol–gel film as pretreatment for improvement of barrier properties and filiform corrosion resistance of 6016 aluminium alloy covered by cathodic coating”, *Prog. Org. Coat.*, vol. 72, nº 4, p. 695–702, dez. 2011.
- [9] Y.-H. Liu, X.-H. Jin, e J.-M. Hu, “Electrodeposited silica films post-treated with organosilane coupling agent as the pretreatment layers of organic coating system”, *Corros. Sci.*, vol. 106, p. 127–136, maio 2016.
- [10] S. Bera, T. K. Rout, G. Udayabhanu, e R. Narayan, “Comparative Study of Corrosion Protection of Sol–Gel Coatings with Different Organic Functionality on Al-2024 substrate”, *Prog. Org. Coat.*, vol. 88, p. 293–303, nov. 2015.
- [11] B. Ramezanzadeh, E. Raeisi, e M. Mahdavian, “Studying various mixtures of 3-aminopropyltriethoxysilane (APS) and tetraethylorthosilicate (TEOS) silanes on the corrosion resistance of mild steel and adhesion properties of epoxy coating”, *Int. J. Adhes. Adhes.*, vol. 63, p. 166–176, dez. 2015.
- [12] M. Pantoja, J. Abenojar, M. A. Martínez, e F. Velasco, “Silane pretreatment of electrogalvanized steels: Effect on adhesive properties”, *Int. J. Adhes. Adhes.*, vol. 65, p. 54–62, mar. 2016.
- [13] J. I. Iribarren-Mateos, I. Buj-Corral, J. Vivancos-Calvet, C. Alemán, J. I. Iribarren, e E. Armelin, “Silane and epoxy coatings: A bilayer system to protect AA2024 alloy”, *Prog. Org. Coat.*, vol. 81, p. 47–57, abr. 2015.

- [14] J. S. Gandhi, "Electrodeposition of Organofunctional Silanes for Improved Corrosion Protection of Metals", University of Cincinnati, 2004.
- [15] R. Shacham, D. Avnir, D. Mandler, e others, "Electrodeposition of methylated sol-gel films on conducting surfaces", *Adv. Mater.*, vol. 11, n° 5, p. 384–388, 1999.
- [16] J.-M. Hu, L. Liu, J.-Q. Zhang, e C.-N. Cao, "Electrodeposition of silane films on aluminum alloys for corrosion protection", *Prog. Org. Coat.*, vol. 58, n° 4, p. 265–271, mar. 2007.
- [17] L. Liu, J.-M. Hu, J.-Q. Zhang, e C.-N. Cao, "Improving the formation and protective properties of silane films by the combined use of electrodeposition and nanoparticles incorporation", *Electrochimica Acta*, vol. 52, n° 2, p. 538–545, out. 2006.
- [18] L. Liu e D. Mandler, "Electro-assist deposition of binary sol-gel films with graded structure", *Electrochimica Acta*, vol. 102, p. 212–218, jul. 2013.
- [19] D. Xue e W. J. Van Ooij, "Corrosion performance improvement of hot-dipped galvanized (HDG) steels by electro-deposition of epoxy-resin-ester modified bis-[tri-ethoxy-silyl] ethane (BTSE) coatings", *Prog. Org. Coat.*, vol. 76, n° 7–8, p. 1095–1102, jul. 2013.
- [20] S. Chandrasekaran, "Electrodeposition of Bis-silane for the Pretreatment of Aluminum Alloys", University of Cincinnati, 2006.
- [21] E. McCafferty, *Introduction to corrosion science*. New York: Springer, 2010.
- [22] R. W. Revie e H. H. Uhlig, *Corrosion and corrosion control: an introduction to corrosion science and engineering*, 4th ed. Hoboken, N.J: Wiley-Interscience, 2008.
- [23] R. K. Choudhary, P. Mishra, V. Kain, K. Singh, S. Kumar, e J. K. Chakravartty, "Scratch behavior of aluminum anodized in oxalic acid: Effect of anodizing potential", *Surf. Coat. Technol.*, vol. 283, p. 135–147, dez. 2015.
- [24] F. Andreatta, L. Paussa, A. Lanzutti, N. C. Rosero Navarro, M. Aparicio, Y. Castro, A. Duran, D. Ondratschek, e L. Fedrizzi, "Development and industrial scale-up of ZrO₂ coatings and hybrid organic-inorganic coatings used as pre-treatments before painting aluminium alloys", *Prog. Org. Coat.*, vol. 72, n° 1–2, p. 3–14, set. 2011.
- [25] V. Gentil, *Corrosão*, 6. ed. Rio de Janeiro: LTC, 2011.
- [26] P. A. Schweitzer, *Corrosion engineering handbook. cathodic and inhibitor protection and corrosion monitoring / Corrosion of linings and coatings*, 2nd ed. Boca Raton: CRC Press, 2007.
- [27] Y. Liu, A. M. Arenas, S. G. Garcia-Vergara, P. Skeldon, G. E. Thompson, K. Shimizu, e H. Habazaki, "Ageing effects in the growth of chromate conversion coatings on aluminium", *Corros. Sci.*, vol. 47, n° 1, p. 145–150, jan. 2005.
- [28] J. Zhao, L. Xia, A. Sehgal, D. Lu, R. L. McCreery, e G. S. Frankel, "Effects of chromate and chromate conversion coatings on corrosion of aluminum alloy 2024-T3", *Surf. Coat. Technol.*, vol. 140, n° 1, p. 51–57, maio 2001.

- [29] P. R. Roberge, *Handbook of corrosion engineering*. New York: McGraw-Hill, 2000.
- [30] “Chem-Film Services | Metal Finishing Services | FWMachining.com”. [Online]. Available at: <http://www.fwmachining.com/MFD/ChemFilm.aspx>. [Acessado: 12-jul-2016].
- [31] P.-N. Chen, “The effect of chromate on adhesion between epoxy coating and Al substrate”, Lehigh University, 1999.
- [32] S. Maeda e M. Yamamoto, “The role of chromate treatment after phosphating in paint adhesion”, *Prog. Org. Coat.*, vol. 33, n° 1, p. 83–89, 1998.
- [33] T. Burks, “Application of Nanomaterials for the Removal of Hexavalent Chromium and their Biological Implications”, KTH Royal Institute of Technology, KTH, 2016.
- [34] D. E. Kimbrough, Y. Cohen, A. M. Winer, L. Creelman, e C. Mabuni, “A critical assessment of Chromium in the environment”, *Crit. Rev. Environ. Sciende Technol.*, vol. 29, p. 1–46, 1999.
- [35] J.-H. Kim e J.-C. Kang, “The chromium accumulation and its physiological effects in juvenile rockfish, *Sebastes schlegelii*, exposed to different levels of dietary chromium (Cr6+) concentrations”, *Environ. Toxicol. Pharmacol.*, vol. 41, p. 152–158, jan. 2016.
- [36] K. P. Nickens, S. R. Patierno, e S. Ceryak, “Chromium genotoxicity: A double-edged sword”, *Chem. Biol. Interact.*, vol. 188, n° 2, p. 276–288, nov. 2010.
- [37] A. Leonard e R. R. Lauwerys, “Carcinogenicity and mutagenicity of chromium”, *Mutat. Res. Genet. Toxicol.*, vol. 76, n° 3, p. 227–239, 1980.
- [38] A. H. Stern, “A quantitative assessment of the carcinogenicity of hexavalent chromium by the oral route and its relevance to human exposure”, *Environ. Res.*, vol. 110, n° 8, p. 798–807, nov. 2010.
- [39] S. De Flora, M. Bagnasco, D. Serra, e P. Zancchi, “Genotoxicity of chromium compounds. A review”, *Mutat. Res. Genet. Toxicol.*, vol. 238, p. 99–172, 1990.
- [40] S. Kalidhasan, A. Santhana Krishna Kumar, V. Rajesh, e N. Rajesh, “The journey traversed in the remediation of hexavalent chromium and the road ahead toward greener alternatives—A perspective”, *Coord. Chem. Rev.*, vol. 317, p. 157–166, jun. 2016.
- [41] M. Fedel, “Environmentally friendly hybrid coatings for corrosion protection: silane based pre-treatments and nanostructured waterborne coatings”, University of Trento, 2009.
- [42] J. S. Costa, R. D. Agnoli, e J. Z. Ferreira, “CORROSION BEHAVIOR OF A CONVERSION COATING BASED ON ZIRCONIUM AND COLORANTS ON GALVANIZED STEEL BY ELECTRODEPOSITION”, *Tecnol. Em Metal. Mater. E Min.*, vol. 12, n° 2, p. 167–175, 2015.
- [43] G. Zaro, T. M. de Abreu, e J. Z. Ferreira, “Uso de revestimento de conversão à base de zircônio em substituição ambientalmente correta aos processos de cromatização e fosfatização”, *FIEMA Bento Gonçalves Sn*, 2012.

- [44] J. P. Ault e M. Starks, "Abrasive blasting as an alternative to chromate conversion coating on 5086 series aluminum", *Met. Finish.*, vol. 97, nº 7, p. 30–33, 1999.
- [45] S. Pommiers, J. Frayret, A. Castetbon, e M. Potin-Gautier, "Alternative conversion coatings to chromate for the protection of magnesium alloys", *Corros. Sci.*, vol. 84, p. 135–146, jul. 2014.
- [46] M. Zhang, S. Mu, Q. Guan, W. Li, e J. Du, "A high anticorrosive chromium-free conversion coating prepared with an alkaline conversion bath on electroless Ni–P coating", *Appl. Surf. Sci.*, vol. 349, p. 108–115, set. 2015.
- [47] Y. Gan, D. Chen, e Z. Kang, "A highly anticorrosive chromium-free conversion coating prepared on electroless Ni–P coating", *Surf. Coat. Technol.*, vol. 287, p. 25–32, fev. 2016.
- [48] R. L. Twite e G. P. Bierwagen, "Review of alternatives to chromate for corrosion protection of aluminum aerospace alloys", *Prog. Org. Coat.*, vol. 33, nº 2, p. 91–100, 1998.
- [49] K. Sano, H. Kanematsu, e T. Tanaka, "Overview of Silane-Based Polymer Coatings and Their Applications", in *Industrial Applications for Intelligent Polymers and Coatings*, M. Hosseini e A. S. H. Makhoulf, Orgs. Cham: Springer International Publishing, 2016, p. 493–509.
- [50] E. P. Plueddemann, "Principles of interfacial coupling in fibre-reinforced plastics", *Int. J. Adhes. Adhes.*, vol. 1, nº 6, p. 305–310, 1981.
- [51] A. D. Gabbardo, "Influência do pH e do envelhecimento da solução precursora na deposição do revestimento à base de silano BTSE com adição de inibidor Ce(III) e estudo do envelhecimento desse revestimento aplicado sobre aço galvanizado", Universidade Federal do Rio Grande do Sul, 2014.
- [52] "ChemSpider | Search and share chemistry". [Online]. Available at: <http://www.chemspider.com/>. [Acessado: 12-jul-2016].
- [53] E. P. Plueddemann, "Silane adhesion promoters in coatings", *Prog. Org. Coat.*, vol. 11, nº 3, p. 297–308, 1983.
- [54] A. A. Tracton, Org., *Coatings technology handbook*, 3rd ed. Boca raton, FL: Taylor & Francis, 2005.
- [55] D. Wang e G. P. Bierwagen, "Sol–gel coatings on metals for corrosion protection", *Prog. Org. Coat.*, vol. 64, nº 4, p. 327–338, mar. 2009.
- [56] C. J. Brinker e G. W. Scherer, *Sol-gel science: the physics and chemistry of sol-gel processing*. Boston: Academic Press, 1990.
- [57] I.-A. Ciobotaru, I. Maior, D.-I. Vaireanu, A. Cojocaru, S. Caprarescu, e I.-E. Ciobotaru, "The determination of the optimum hydrolysis time for silane films deposition", *Appl. Surf. Sci.*, vol. 371, p. 275–280, maio 2016.

- [58] T. Materne, F. de Buyl, e G. L. Witucki, "Organosilane technology in coating applications: review and perspectives". Dow Corning.
- [59] V. Palanivel, D. Zhu, e W. J. van Ooij, "Nanoparticle-filled silane films as chromate replacements for aluminum alloys", *Prog. Org. Coat.*, vol. 47, n° 3–4, p. 384–392, set. 2003.
- [60] A. Franquet, J. De Laet, T. Schram, H. Terryn, V. Subramanian, W. J. Van Ooij, e J. Vereecken, "Determination of the thickness of thin silane films on aluminium surfaces by means of spectroscopic ellipsometry", *Thin Solid Films*, vol. 384, n° 1, p. 37–45, 2001.
- [61] A. Franquet, H. Terryn, e J. Vereecken, "Composition and thickness of non-functional organosilane films coated on aluminium studied by means of infra-red spectroscopic ellipsometry", *Thin Solid Films*, vol. 441, n° 1–2, p. 76–84, set. 2003.
- [62] I. De Graeve, J. Vereecken, A. Franquet, T. Van Schaftinghen, e H. Terryn, "Silane coating of metal substrates: Complementary use of electrochemical, optical and thermal analysis for the evaluation of film properties", *Prog. Org. Coat.*, vol. 59, n° 3, p. 224–229, jun. 2007.
- [63] C. Chiavari, A. Balbo, E. Bernardi, C. Martini, F. Zanotto, I. Vassura, M. C. Bignozzi, e C. Monticelli, "Organosilane coatings applied on bronze: Influence of UV radiation and thermal cycles on the protectiveness", *Prog. Org. Coat.*, vol. 82, p. 91–100, maio 2015.
- [64] V. Dalmoro, J. H. Z. dos Santos, C. Alemán, e D. S. Azambuja, "An assessment of the corrosion protection of AA2024-T3 treated with vinyltrimethoxysilane/(3-glycididyloxypropyl)trimethoxysilane", *Corros. Sci.*, vol. 92, p. 200–208, mar. 2015.
- [65] B. C. Zhang, "Adsorption of Silane Films on Iron Surfaces", University of Cincinnati, Cincinnati, 1997.
- [66] P. R. Seré, M. Banera, W. A. Egli, C. I. Elsner, A. R. Di Sarli, e C. Deyá, "Effect on temporary protection and adhesion promoter of silane nanofilms applied on electro-galvanized steel", *Int. J. Adhes. Adhes.*, vol. 65, p. 88–95, mar. 2016.
- [67] A. K. Ghosh, E. Bertels, B. Goderis, M. Smet, D. Van Hemelrijck, e B. Van Mele, "Optimisation of wet chemical silane deposition to improve the interfacial strength of stainless steel/epoxy", *Appl. Surf. Sci.*, vol. 324, p. 134–142, jan. 2015.
- [68] B. Díaz-Benito, F. Velasco, e M. Pantoja, "Mechanical properties of polyester films painted after silanization of 6063 aluminium alloy with different pretreatment conditions", *Prog. Org. Coat.*, vol. 70, n° 4, p. 287–292, abr. 2011.
- [69] M. Fedel, M. Olivier, M. Poelman, F. Deflorian, S. Rossi, e M.-E. Druart, "Corrosion protection properties of silane pre-treated powder coated galvanized steel", *Prog. Org. Coat.*, vol. 66, n° 2, p. 118–128, out. 2009.
- [70] M. L. Zheludkevich, I. M. Salvado, e M. G. S. Ferreira, "Sol-gel coatings for corrosion protection of metals", *J. Mater. Chem.*, vol. 15, n° 48, p. 5099, 2005.

- [71] J. B. Bajat, V. B. Mišković-Stanković, e Z. Kačarević-Popović, "Corrosion stability of epoxy coatings on aluminum pretreated by vinyltriethoxysilane", *Corros. Sci.*, vol. 50, n° 7, p. 2078–2084, jul. 2008.
- [72] X. Yuan, Z. F. Yue, X. Chen, S. F. Wen, L. Li, e T. Feng, "The protective and adhesion properties of silicone-epoxy hybrid coatings on 2024 Al-alloy with a silane film as pretreatment", *Corros. Sci.*, vol. 104, p. 84–97, mar. 2016.
- [73] G. Herlem, O. Segut, A. Antoniou, C. Achilleos, D. Dupont, V. Blondeau-Patissier, e T. Gharbi, "Electrodeposition and characterization of silane thin films from 3-(aminopropyl)triethoxysilane", *Surf. Coat. Technol.*, vol. 202, n° 8, p. 1437–1442, jan. 2008.
- [74] X.-F. Zhang, R.-J. Chen, e J.-M. Hu, "Superhydrophobic surface constructed on electrodeposited silica films by two-step method for corrosion protection of mild steel", *Corros. Sci.*, vol. 104, p. 336–343, mar. 2016.
- [75] S. Sayen e A. Walcarius, "Electro-assisted generation of functionalized silica films on gold", *Electrochem. Commun.*, vol. 5, n° 4, p. 341–348, abr. 2003.
- [76] S. Ding, L. Liu, J. Hu, J. Zhang, e C. Cao, "Nitrate ions as cathodic alkalization promoters for the electro-assisted deposition of sol-gel thin films", *Scr. Mater.*, vol. 59, n° 3, p. 297–300, ago. 2008.
- [77] M. Li, Y.-Q. Yang, L. Liu, J.-M. Hu, e J.-Q. Zhang, "Electro-assisted preparation of dodecyltrimethoxysilane/TiO₂ composite films for corrosion protection of AA2024-T3 (aluminum alloy)", *Electrochimica Acta*, vol. 55, n° 8, p. 3008–3014, mar. 2010.
- [78] Z. Wang, M. Etienne, G.-W. Kohring, Y. Bon-Saint-Côme, A. Kuhn, e A. Walcarius, "Electrochemically assisted deposition of sol-gel bio-composite with co-immobilized dehydrogenase and diaphorase", *Electrochimica Acta*, vol. 56, n° 25, p. 9032–9040, out. 2011.
- [79] J.-M. Hu, L. Liu, J.-Q. Zhang, e C.-N. Cao, "Effects of electrodeposition potential on the corrosion properties of bis-1,2-[triethoxysilyl] ethane films on aluminum alloy", *Electrochimica Acta*, vol. 51, n° 19, p. 3944–3949, maio 2006.
- [80] J. Wang, L.-K. Wu, J.-H. Zhou, J.-M. Hu, J.-Q. Zhang, e C.-N. Cao, "Construction of a novel painting system using electrodeposited SiO₂ film as the pretreatment layer", *Corros. Sci.*, vol. 68, p. 57–65, mar. 2013.
- [81] "ABNT NBR 11003 - Tintas - Determinação de aderência". ABNT - Associação Brasileira de Normas Técnicas, 29-set-2009.
- [82] E. Barsoukov e J. R. Macdonald, Orgs., *Impedance spectroscopy: theory, experiment, and applications*, 2nd ed. Hoboken, N.J: Wiley-Interscience, 2005.