

ESTE EXEMPLAR CORRESPONDE A REDAÇÃO FINAL DA
TESE DEFENDIDA POR Márcia Cristina
Gonçalves dos Santos E APROVADA
PELA COMISSÃO JULGADORA EM 28/02/2005

Célia Marina A. Freire
ORIENTADOR

UNIVERSIDADE ESTADUAL DE CAMPINAS
FACULDADE DE ENGENHARIA MECÂNICA
COMISSÃO DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA MECÂNICA

Estudo de Filmes Poliméricos contendo Silanos γ -UPS e VS como Revestimentos Promotores de Adesão em Superfícies Galvanizadas e Eletródipósitos de Ligas Zn/Fe e Zn/Co

Autor: Márcia Cristina Gonçalves dos Santos
Orientador: Profa. Dra. Célia Marina A. Freire

02/2005

Campinas - SP - Brasil
2005

UNICAMP
BIBLIOTECA CENTRAL
SEÇÃO CIRCULANTE

**UNIVERSIDADE ESTADUAL DE CAMPINAS
FACULDADE DE ENGENHARIA MECÂNICA
COMISSÃO DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA MECÂNICA
DEPARTAMENTO DE ENGENHARIA DE MATERIAIS**

Estudo de Filmes Poliméricos contendo Silanos γ -UPS e VS como Revestimentos Promotores de Adesão em Superfícies Galvanizadas e Eletrodepósitos de Ligas Zn/Fe e Zn/Co

Autor: Márcia Cristina Gonçalves dos Santos
Orientador: Célia Marina de Alvarenga Freire

Curso: Engenharia Mecânica
Área de Concentração: Materiais e Processos de Fabricação

Dissertação de mestrado acadêmico apresentado à comissão de Pós Graduação da Faculdade de Engenharia Mecânica, como requisito para a obtenção do título de Mestre em Engenharia Mecânica.

Campinas, 2005
S.P. – Brasil

UNICAMP
BIBLIOTECA CENTRAL
SEÇÃO CIRCULANTE

UNIDADE Bc
Nº CHAMADA T/UNICAMP
Sa59e
V EX
TOMBO BC/ 64840
PREÇO 16.800,86-05
C 7
PREÇO 11,00
DATA 21/07/05
Nº CPD BIV-12358389

FICHA CATALOGRÁFICA ELABORADA PELA
BIBLIOTECA DA ÁREA DE ENGENHARIA - BAE - UNICAMP

Sa59e

Santos, Márcia Cristina Gonçalves dos

Estudo de filmes poliméricos contendo silanos γ -UPS e VS como revestimentos promotores de adesão em superfícies galvanizadas e eletrodepósitos de ligas Zn/Fe e Zn/Co / Márcia Cristina Gonçalves dos Santos. -- Campinas, SP: [s.n.], 2005.

Orientador: Célia Marina de Alvarenga Freire.

Dissertação (mestrado) - Universidade Estadual de Campinas, Faculdade de Engenharia Mecânica.

1. Silano. 2. Espectroscopia de impedância. 3. Ligas de zinco. 4. Aço galvanizado. I. Freire, Célia Marina de Alvarenga. II. Universidade Estadual de Campinas. Faculdade de Engenharia Mecânica. III. Título.

**UNIVERSIDADE ESTADUAL DE CAMPINAS
FACULDADE DE ENGENHARIA MECÂNICA
COMISSÃO DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA MECÂNICA
DEPARTAMENTO DE ENGENHARIA DE MATERIAIS**

DISSERTAÇÃO DE MESTRADO ACADÊMICO

**Estudo de Filmes Poliméricos contendo Silanos
 γ -UPS e VS como Revestimentos Promotores de
Adesão em Superfícies Galvanizadas e
Eletródépósitos de Ligas Zn/Fe e Zn/Co**

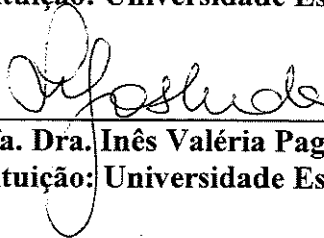
Autor: Márcia Cristina Gonçalves dos Santos

Orientador: Profa. Dra. Célia Marina de Alvarenga Freire



Profa. Dra. Célia Marina de Alvarenga Freire

Instituição: Universidade Estadual de Campinas – Faculdade de Engenharia Mecânica



Profa. Dra. Inês Valéria Pagotto Yoshida

Instituição: Universidade Estadual de Campinas – Instituto de Química



Profa. Dra. Margarita Ballester

Instituição: Universidade Estadual de Campinas – Instituto de Física

Campinas, 28 de fevereiro de 2005

Dedicatória:

À memória de Audalio Carnaúba dos Santos, meu pai.

Agradecimento:

Ninguém consegue muita coisa sem a contribuição dos outros, e a realização desta dissertação não representa uma exceção.

Fui abençoada com o incentivo de tantas pessoas talentosas e dedicadas desde o momento em que decidi ingressar no curso de Pós Graduação da FEM, passando a tese por inúmeras versões durante o processo de construção que nunca poderia deixar de agradecer a todos(...).

Sou especialmente grata às professoras Célia Marina de Alvarenga Freire e Margarita Ballester pela confiança, visão e experiência significativas e produtivas até o término da tese.

Sou grata a Fabiane Brito pelo apoio nas primeiras traduções de artigos, ao Roberto e Eliziane pelas valiosas instruções metodológicas, ao Serginho, Claudinete e a Rúbia pelo apoio técnico e a todos os professores e colegas de departamento que de alguma forma apresentaram sua contribuição.

Meu agradecimento também se estende a CAPES pelo apoio financeiro.

Mais que tudo quero agradecer a minha família, amigos e pessoas queridas, cujas contribuições silenciosas nunca serão conhecidas, a não ser por mim.

Meu muito obrigado, a todos vocês.

*“O simples fato de que a mensagem talvez nunca seja recebida não
significa que não valha a pena ser enviada.”*

- Segaki

Transcrito por David Stackton

Resumo

SANTOS, Márcia Cristina Gonçalves dos., *Estudo de Filmes Poliméricos contendo γ -UPS e VS como Revestimentos Promotores de Adesão em Superfícies Galvanizadas e Eletrodepósitos de ligas Zn/Fe e Zn/Co*, Campinas,: Faculdade de Engenharia Mecânica, Universidade Estadual de Campinas, 2005. 96 p. Dissertação (Mestrado)

A excelente resistência do Zinco em diferentes ambientes corrosivos e sua habilidade em proteger o aço, fazem do aço galvanizado e eletrodepósitos, materiais comuns na indústria automotiva e de construção civil. Os substratos de aço galvanizado e eletrodepósitos de Zinco necessitam, no entanto, ser protegidos em ambientes altamente corrosivos por revestimentos orgânicos (pinturas). A má aderência do sistema Zinco/pintura faz com que a superfície do substrato de Zinco receba um pré-tratamento contendo Cromo relativamente barato e efetivo porém, tóxico ao homem e ao meio ambiente. Filmes poliméricos contendo silanos organofuncionais surgem como alternativa à substituição de pré-tratamento livre de Cromo hexavalente (Cr^{+6}), pois são moléculas que podem atuar como agente de acoplamento, promotores de adesão e como protetoras de superfície. A principal vantagem da sua utilização é a promoção da adesão entre materiais orgânicos (pinturas) e inorgânicos (metais). Os sistemas Galvanizado/Silano e Ligas eletrodepositadas/Silano, foram estudados nesta dissertação. Para tanto, técnicas como EIE (Espectroscopia de Impedância Eletroquímica), XPS (Espectrometria Fotoelétrica de Emissão de Raios-X), Ângulo de Contato e análises microscópicas foram utilizadas. A avaliação da resistência por barreira foi feita através da Espectroscopia de Impedância Eletroquímica em solução de 0,1 M de NaCl, comparando-se os desempenhos dos revestimentos. A cura induziu uma modificação importante nos diagramas de impedância, além de outras variáveis, como a concentração, o tempo de hidrólise, os tipos de silano e os substratos diferentes. Os resultados indicaram o Zn/Co revestido por VS e Zn/Fe revestido por γ -UPS como os sistemas mais promissores.

Palavras Chave: Silano, Impedância Eletroquímica, Eletrodepósitos de Zinco, Aço Galvanizado (HDG)

Abstract

SANTOS, Márcia Cristina Gonçalves dos, *Study of the films contend γ -UPS and VS as Adhesion Promoters Coatings on Galvanized Surfaces and Zn/Fe-Zn/Co alloys Electrodepositions*; Mechanical Engineering Institute, Campinas State University, Campinas 2005. 96 p. Dissertation for Master's degree.

The Zinc's excellent resistance, as used in different corrosive environments, and its ability to protect steel, make galvanized steel (HDG) and Zinc electrodepositions very usual materials in the automotive and construction industries. Galvanized steel and Zinc electrodepositions substrates need, however, to be protected from strongly corrosive environments by organic coatings (painting). Zinc/paint system weak adhesion results in a relatively cheap and effective zinc substrate pretreatment, however toxic to human being, and also to the environment. Organofunctional silanes appear as an alternative to substitute this pretreatment, without making use of hexavalent chromium (Cr^{+6}), because they are bifunctional molecules that can act as adhesion promoters and surface protectors. The main benefit to employ them is to promote adhesion between organic (painting) and inorganic (metals) materials. The Galvanized/Silane and Electrodeposition Alloys/Silane systems had been studied in this essay. Techniques like EIS (Electrochemical Impedance Spectroscopy), XPS (X-Ray Emission Photoelectric Spectrometry), Contact Angle and microscopical analyses were used in this work. The barrier for resistance was evaluated through Electrochemical Impedance Spectroscopy in a 0,1M NaCl solution comparing coatings performances. Curing caused an important modification in the impedance diagrams, as well as other variables like concentration, hydrolysis time, silane types and different substrates. The results indicate the Zn/Co alloy coated for VS and Zn/Fe alloy coated for γ -UPS as the systems most promising.

Key Words: Silane, Electrochemical Impedance, Zinc Alloys, Galvanized Steel (HDG)

Índice

Lista de Figuras	ii
Lista de Tabelas	vi
Nomenclatura	vii
1- Introdução	1
2- Revisão Bibliográfica	3
3- Procedimento Experimental	20
4- Resultados e Discussão	31
5- Conclusão e Sugestões para próximos trabalhos	68
Referências Bibliográficas	71
Anexos	75

Lista de Figuras

Figura 2.2.1: Reação de autocondensação de silanóis	6
Figura 2.2.2: Correlação entre autocondensação de variedades de silanois e pH	7
Figura 2.3.1: Mecanismo de promoção de adesão com alcoxissilanos organofuncionais	8
Figura 2.7.1: Representação esquemática do diagrama de Nyquist (R_U - resistência do eletrólito 14 e R – resistência da superfície avaliada).	14
Figura 2.7.2: Exemplo de representação dos diagramas de Bode Fase e Bode Z. Resultados obtidos de ensaio em NaCl 8% para amostra de titânio anodizada em HF 10%	15
Figura 2.7.2.1: Ângulo de contato (σ) de um líquido com um sólido	16
Figura 3.1.1: Esquema da mini-linha galvânica montada em laboratório	20
Figura 3.1.2 : Esquema do tanque de deposição usado na eletrólise	21
Figura 3.1.3: Célula eletrolítica vista de cima com sistema de agitação mecânica catódica.	21
Figura 3.2.1: Estruturas moleculares do γ -Ureídopropiltrimetoxissilano (γ -UPS) e Viniltrimetoxissilano (VS)	23
Figura 3.7.1: Esquema dos equipamentos utilizados para os ensaios de Espectroscopia de Impedância Eletroquímica	28
Figura 3.7.2 : Esquema da célula utilizada experimentalmente para amostras planas	28

Figura 3.10.1: Goniômetro Convencional para medidas de ângulo de contato 29

Figura 4.3.1: Diagramas de EIE para 5% VS aplicado sobre Zn/Co em NaCl 0,1M (Solução de silano: pH5,5 e hidrólise de 1 hora) e cura do filme de 20min a 80°C. (A) Diagrama de Nyquist, (B) Diagrama de Bode $|Z|$ e (C) Diagrama de Bode Fase. 34

Figura 4.3.2 :Diagramas de Bode $|Z|$ e Fase para os sistemas 2%VS e 5%VS aplicados sobre Zn/Co em tempo 0min de imersão de NaCl 0,1M (Solução de silano: pH5,5 e hidrólise de 1 hora) e cura do filme de 20min a 80°C em estufa. 35

Figura 4.3.3: Diagramas de EIE para 5%VS aplicada sobre Zn/Fe em NaCl 0,1M. (Solução de silano: pH 5,5 e hidrólise de 1 hora) e cura do filme de silano de 20min a 80°C em estufa. (A) Diagrama Nyquist, (B) Diagrama de Bode $|Z|$ e (C) Diagrama de Fase. 37

Figura 4.3.4 :Diagramas de Bode $|Z|$ e Fase para 2%VS e 5%VS aplicadas sobre Zn/Fe em NaCl 0,1M (Solução de silano: pH 5,5 e hidrólise de 1 hora) em tempo 0min de imersão e cura do filme de 20min a 80°C. 38

Figura 4.3.5: Diagramas de EIE para 5%UPS aplicada sobre Zn/Co em NaCl 0,1M (Solução de silano: pH 8,5 e hidrólise de 1 hora) e cura de 20min a 80°C. (A) Diagrama de Bode $|Z|$ e (B) Diagrama de Bode Fase. 39

Figura 4.3.6 : Diagramas de EIE para 5% UPS aplicada sobre Zn/Fe em NaCl 0,1M (Solução de silano: pH 8,5 e hidrólise de 1 hora) e cura do filme de silano de 20min a 80°C.(A) Diagrama de Bode $|Z|$ e (B) Diagrama de Fase. 40

Figura 4.3.7 –Diagramas de Bode $|Z|$ e Fase para 2%UPS e 5%UPS aplicados sobre substratos de Zn/Co (A) e Zn/Fe (B) em tempo 0min de imersão em NaCl 0,1M. (Soluções de silano: pHs 12 e 8,5 e hidrólise em diferentes tempos) e cura do filme de 20min a 80°C. 42

Figura 4.3.8: Diagramas de Bode $|Z|$ e Fase para 5%VS aplicado sobre Zn/Co 4.3.8 (A) e Zn/Fe 4.3.8 (B) em tempo 0min de imersão em NaCl 0,1M. (Soluções de silano: pH 5,5 e 7,0 e 1 hora de hidrólise) e cura de 20 min a 80°C. 44

Figura 4.3.9 –Diagramas de Bode $|Z|$ e Fase para 5%VS aplicado sobre galvanizado (pHs 5,5 e 7,0 e hidrólise de 1 hora) e 5%UPS aplicado sobre galvanizado (Solução de silano: pH 8,5 e 1 hora de hidrólise) em tempo 0min de imersão de NaCl 0,1M e Cura: 20min a 80°C. 45

Figura 4.3.10–Diagramas de Bode $|Z|$ e Fase para 5%VS aplicado sobre Zn/Co e Zn/Fe em tempo 0min de imersão em NaCl 0,1M (Solução de silano: pH 5,5 e hidrólise de 1 hora) e cura em diferentes tempos. 46

Figura 4.3.11- Diagramas de EIE para 5% VS aplicado sobre Zn/Co em NaCl 0,1M (Solução de silano:pH 5,5 e 1horas hidrólise) e cura de 2 horas e 20 min a 80°C. (A) Gráfico de Bode Fase e (B) Gráfico de Bode $|Z|$. 47

Figura 4.3.12: Diagramas de EIE para filmes contendo 5% UPS aplicado sobre Zn/Co em NaCl 0,1M. (Solução de silano: pH 8,5 e 1 hora hidrólise) e cura de 2 horas e 20 min a 80°C. (A) Gráfico de Bode $|Z|$ e (B) Gráfico de Fase.

48

Figura 4.3.13—Diagramas de Bode $|Z|$ e Fase para 5%UPS aplicado sobre Zn/Co e sobre Zn/Fe em tempo 0min de imersão em NaCl 0,1M (Solução de silano: pH 8,5 e 1 hora de hidrólise) e cura em diferentes tempos.

49

Figura 4.3.14 - Diagramas de EIE para 5%VS e 5%UPS aplicadas sobre diferentes substratos em t_0 de imersão em NaCl 0,1M. (Solução de hidrólise: pH 5,5 para 5%VS e 8,5 para 5%UPS e hidrólise de 1 hora) cura dos filmes em 20min a 80°C. (A) Diagrama de Bode $|Z|$ e Fase para 5%VS e (B) Diagrama de Bode $|Z|$ e Fase para 5%UPS.

50

Figura 4.5.1: Imagem de MO da amostra de Zn/Co sem revestimento: destaque para a superfície dos grãos

53

Figura 4.5.2: Imagem de MO da amostra de Zn/Co sem revestimento: destaque para o relevo do plano

53

Figura 4.5.3: Imagem de MO da amostra de Zn/Co com 5% VS pH 5,5: destaque para a superfície

53

Figura 4.5.4: Imagem de MO da amostra de Zn/Co com 5% VS pH 5,5: destaque para a superfície

53

Figura 4.5.5: Imagem de MO da amostra de Zn/Co com 5% UPS pH 8,5: destaque para a superfície

54

Figura 4.5.6: Imagem de MO da amostra de Zn/Co com 5% UPS pH 8,5: destaque para o plano

54

Figura 4.5.7: Imagem de MO da amostra de Zn/Fe sem revestimento: destaque para a superfície dos grãos

54

Figura 4.5.8: Imagem de MO da amostra de Zn/Fe sem revestimento: destaque para o relevo do plano

54

Figura 4.5.9: Imagem de MO da amostra de Zn/Fe com 5% VS pH 5,5: destaque para a superfície

54

Figura 4.5.10: Imagem de MO da amostra de Zn/Fe com 5% VS pH 5,5: destaque para o plano

54

Figura 4.5.11: Imagem de MO da amostra de Zn/Fe com 5% UPS pH 8,5: destaque para a superfície

55

Figura 4.5.12: Imagem de MO da amostra de Zn/Fe com 5% UPS pH 8,5: destaque para o plano	55
Figura 4.6.1: Imagem de MEV de topo da amostra contendo (a) UPS sobre Zn/Fe e (b) Zn/Fe sem revestimento aumento de 500x	56
Figura 4.6.2: Espectro de EDS da amostra Zn/Fe recoberta por 5%UPS	57
Figura 4.6.3: Imagem de MEV de topo da amostra contendo 5% VS sobre Zn/Fe	58
Figura 4.6.4: Gráfico semiquantitativo dos elementos presentes no percurso traçado	58
Figura 4.6.5: Espectro de EDS da amostra Zn/Fe recoberta por 5%VS	59
Figura 4.6.6: Imagem de MEV de topo da amostra contendo 5% UPS sobre Zn/Co aumento 1000x	60
Figura 4.6.7: Espectro de EDS da amostra Zn/Co recoberta por 5%UPS	60
Figura 4.6.8: Imagem de MEV de topo da amostra contendo (a) 5% VS sobre Zn/Co aumento 1000x e (b) Superfície do substrato Zn/Co sem revestimento aumento 500x	61
Figura 4.6.9: Espectro de EDS da amostra Zn/Co recoberta por 5%VS	62
Figura 4.7.1: Imagens tridimensionais de MFA para substrato eletrodepositado de Zn/Co (A) e Zn/Fe (B); com 5%VS aplicada sobre Zn/Co (C); com 5%VS aplicada sobre Zn/Fe (D); com 5%UPS aplicada sobre Zn/Co (E) e com 5% UPS aplicada sobre Zn/Fe (F).	64
Figura 4.7.2: Perfil gráfico da rugosidade das amostras: (a) Substrato de ZnCo e (b) Substrato de ZnFe	65
Figura 4.7.3: Perfil gráfico da rugosidade das amostras: (C) Substrato de ZnCo com 5% VS e (D) Substrato de ZnCo com 5% UPS	66
Figura 4.7.4: Perfil gráfico da amostras: (a) Zn/Co revestido de VS 5% pH 5,5 e (b) Zn/Fe revestido de UPS 5% pH 8,5	67

Lista de Tabelas

Tabela 2.1: Alguns Silanos Comerciais Representativos	5
Tabela 2.2: Alguns exemplos de silanos para tratamento de metais	10
Tabela 3.1: Características dos Silanos UPS e VS	23
Tabela 3.2: Etapas para os tratamentos com silano dos substratos de aço galvanizado e eletro- depósitos de Zinco	25
Tabela 4.0: Medidas de ângulos de contato	33
Tabela 4.1: Composição em Porcentagem Atômica dos Elementos	52
Tabela 4.2: Razão Si/Zn de acordo com os valores da Tabela 4.1	52
Tabela 4.3: Análise de EDS Concentração Atômica (%) da amostra 5%UPS sobre Zn/Fe	57
Tabela 4.4: Análise de EDS Concentração Atômica (%) da amostra 5%VS sobre Zn/Fe	59
Tabela 4.5: Análise de EDS Concentração Atômica (%) da amostra 5%UPS sobre Zn/Co	61
Tabela 4.6: Análise de EDS Concentração Atômica (%) da amostra 5%VS sobre Zn/Co	62

Nomenclatura

Letras Latinas

A - área da amostra	[cm ²]
C – capacitância	[F]
D - densidade atômica	[mol/m ³]
f - frequência	[Hz]
R - resistência	[Ω]
 Z - módulo de Z	[Ω]

Letras Gregas

θ	ângulo de fase
σ	ângulo de contato entre um líquido e a superfície de um sólido
γ	energia livre interfacial
γ_{sv}	energia livre interfacial sólido-vapor
γ_{sl}	energia livre interfacial sólido-líquido
γ_{lv}	energia livre interfacial líquido-vapor
ω_a	energia livre de superfície (adesão)
ω_l	energia livre de superfície (imersão)

ω_s energia livre de superfície (espalhamento)

δ_{SL} tensão superficial do líquido

δ_L tensão superficial do sólido

δ_S tensão interfacial

Siglas

γ -UPS - Ureidopropiltrimetoxissilano

VS - Viniltrimetoxissilano

EIE - Espectroscopia de Impedância Eletroquímica

MEV- Microscopia Eletrônica de Varredura

HDG – Galvanizado por Imersão á Quente

CPE - Elemento de Fase Constante

XPS –Espectroscopia Fotoelétrica de Emissão de Raio-X

MFA – Microscopia de Força Atômica

ATR- Reflexão Total Atenuada

EDS- Espectrometria de Energia Dispersiva

DSC- Calorimetria Exploratória Diferencial

MO - Microscopia Óptica

Capítulo 1

Introdução

O Zinco é um metal muito utilizado como revestimento anticorrosivo, pois possui bom desempenho na maioria das condições atmosféricas, oferece proteção galvânica ao aço e às descontinuidades do revestimento, é barato se comparado a outros tipos de revestimentos e protege o metal base. **[H.E. Townsend, 1991]**

O consumo de aços galvanizados pelas indústrias de bens de consumo duráveis, principalmente a automobilística mundial, vem crescendo significativamente nos últimos anos, pois os fabricantes buscam materiais que possam oferecer maior resistência mecânica com menor peso e maior garantia contra a corrosão. O padrão mundial de garantia das carrocerias é de 5 anos, como no Brasil, e vem sendo estendido por algumas montadoras para 12 anos. **[Metalurgia - ABM, vol .41, out/1985 ,entrevistas BNDES, mar/2000, E. Gaske, (1987), F. Deflorian, L. Fedrizzi, S. Rossi (2000), J. F. H. van Eijnsbergen (1994)]**

A busca por materiais mais resistentes à corrosão tem sido crescente, devido aos sérios problemas que vão desde os custos na parada da produção até os problemas ambientais. Há um crescente aumento nas pesquisas, para encontrar processos e materiais que possam proteger o aço, utilizando multicamadas eletrogalvanizadas, filmes de compostos de zinco e, especialmente, eletrodeposição de ligas de zinco. Esses processos são de particular interesse para a indústria

automobilística, uma vez que as propriedades da pré-camada devem satisfazer muitos parâmetros específicos.

Estes materiais no entanto não apresentam boa adesão a revestimentos orgânicos estampados para decoração, proteção ou qualquer outra função, necessitando de um pré-tratamento comumente utilizado à base de cromatos e fosfatos. [**Schmid, 1998**]

A utilização de cromo hexavalente no banho de cromatização ainda é permitida, mas diretrizes européias, sempre mais atentas aos aspectos ecológicos, tendem a restringir o seu uso. É por esse motivo que, atualmente, estão surgindo novas formulações de passivantes para o zinco, eletrozincados e suas ligas.

Visando a importância do crescimento em consumo destes materiais à base de Zinco e levando em consideração que as pinturas em aços galvanizados e eletrodepósitos de ligas de Zinco são amplamente utilizadas em construções, automóveis e aplicações industriais; esta dissertação de mestrado propõe um tratamento alternativo à passivação destes substratos, fazendo-se uso de filmes contendo silanos em substituição ao “primer” convencional de cromato [**Plueddemann, 1991**] que gera Cromo Hexavalente (Cr^{+6}) poluente e cancerígeno [**Kending e Buchheit, 2000**]. Além disso, este tratamento alternativo visa melhorar as propriedades de adesão na interface Zinco/Pintura e propõe também o estudo da possibilidade do emprego destas camadas de silano como barreira protetora.

Capítulo 2

Revisão Bibliográfica

2.1 – Silanos como modificadores de superfícies

Os filmes naturais de óxido, que se formam quando uma superfície de alumínio está exposta à atmosfera, são responsáveis pela elevada resistência do metal à corrosão. Esta resistência à corrosão pode ser aumentada através de acabamentos orgânicos tais como tintas e lacas. Neste caso, tratamentos prévios da superfície cumprem um papel importante para a proteção das ligas de alumínio.

O tratamento mais utilizado para o alumínio é uma camada à base de cromo, [Wernick, 1987] formada numa solução contendo cromato e ácido hidrofluorídrico. Durante a formação do filme de cromato, o Cromo hexavalente (Cr^{+6}), que é altamente tóxico e poluente [Kending e Buchheit, 2000] é lançado ao ambiente. Há vários anos, estão sendo desenvolvidos tratamentos de superfícies alternativos de forma a substituir a indesejável camada de cromato. Um desses tratamentos alternativos não-tóxicos se baseia no uso de agentes à base de silano que proporcionam boas propriedades de adesão, [Plueddemann, 1991] e de inibição da corrosão.

A aplicação de silanos sobre superfícies metálicas têm sido estudadas por cerca de 20 anos sendo estas pesquisas mais direcionadas ao alumínio e aos substratos de aço [Walker, 1980], [Walker, 1982], [Walker, 1991], [Horner, et al. 1992], [Van Ooij, et al. 1996], [Hörnström, et al. 1996] e [Ooij e Sundararajan, 2000], de forma que pouca literatura é encontrada sobre zinco e o aço galvanizado.

Pinturas sobre aços galvanizados são amplamente utilizadas em construções, automóveis e aplicações industriais. Antes da pintura, no entanto, o aço galvanizado também recebe, como o alumínio, um pré-tratamento à base de cromato para aumentar a adesão e melhorar o seu desempenho anticorrosivo.

Em ambos os estudos com o SAAPS N-[2-(vinilbenzilamino)-etil]-3-aminopropiltrimetoxissilano foi evidenciado que a estrutura e revestimento dos seus filmes dependiam fortemente das condições de deposição dos mesmos. [Ooij et. al, 1989] e [Sabata et. al, 1993], também estudaram vários tratamentos do tipo silicato/silano para substituição do tratamento padrão de pós-lavagem com cromato para aços com revestimento de zinco fosfatizado.

Em um artigo de revisão, [Ooij e Child, 1998] relataram que os seus melhores resultados com o aço HDG (galvanizado por imersão a quente) pintado, foram obtidos pelo tratamento com VS (Vinilsilano), o qual superou o desempenho do tratamento padrão com zinco fosfatizado. Para o aço eletrogalvanizado pintado, o tratamento com γ -UPS (Ureidopropiltriethoxissilano) resulta em bom desempenho. Relataram também que os tratamentos com silanos mostraram vantagens em relação aos métodos de tratamento dos metais que não foram pintados, e que o tratamento do aço HDG com VS inibe mais a formação de oxidação do que o sistema convencional de cromato.

Em outro trabalho, [Yuan e Ooij, 1997] usaram o zinco puro polido, como padrão de comparação para o aço galvanizado estudando a interação entre silanos organofuncionais e as superfícies de zinco. Estudaram o efeito de diferentes parâmetros de aplicação sobre a espessura, a energia de superfície, a estrutura química e a topografia da superfície dos filmes de γ -UPS e γ -aminopropiltriethoxissilano (γ -APS) aplicados a partir de soluções aquosas do silano. Observaram que a concentração da solução afetava a espessura dos filmes e que o pH da solução afetava a

orientação molecular do silano. Também relataram que o intervalo de deposição do silano, a título de pH para substratos de zinco, encontra-se entre 6 e 9. [Ooij, 2000] entretanto, enfatizou que para otimizar o máximo de hidrólise com o mínimo de autopolimerização, é preferível uma faixa operacional de pH entre 4 e 5 para a deposição do silano.

[Puomi e Fagerholm, 2001a] investigaram a aplicabilidade do γ -UPS, VS e bis-(3-[trietoxissilil]-propil)-tetrassulfeto (A-1289) em aço HDG. Neste estudo relataram que a técnica de tratamento e o pH da solução afetavam a quantidade de silano que era adsorvida na superfície do substrato. O bis-1,2-(trietoxissilil)etano (BTSE) e γ -aminopropiltrietoxissilano em aço galvanizado à quente também foram investigados. [Puomi e Fagerholm, 2001b]

A Tabela 2.1, apresenta alguns silanos comerciais representativos.

Tabela 2.1: Alguns Silanos Comerciais Representativos

Grupos organofuncionais	Estrutura química	Abreviações
A. Vinil	$\text{CH}_2 = \text{CHSi}(\text{OCH}_3)_3$	VS
B. Cloropropil	$\text{ClCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{Si}(\text{OCH}_3)_3$	CPS
C. Epoxi	$\begin{array}{c} \text{O} \\ / \quad \backslash \\ \text{CH}_2\text{CHCH}_2\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{Si}(\text{OCH}_3)_3 \\ \\ \text{CH}_3 \end{array}$	GPS
D. Metacrilato	$\text{CH}_2 = \text{C} - \text{COOCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{Si}(\text{OCH}_3)_3$	MPS
E. Amina Primária	$\text{H}_2\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{Si}(\text{OCH}_3)_3$	APS
F. Diamina	$\text{H}_2\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{NHCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{Si}(\text{OCH}_3)_3$	AEAPS
G. Mercaptano	$\text{HSCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{Si}(\text{OCH}_3)_3$	MGPS
H. Estiril catiônico	$\text{CH}_2 = \text{CHC}_6\text{H}_4\text{CH}_2\text{NHCH}_2\text{CH}_2\text{NH}(\text{CH}_2)_3\text{Si}(\text{OCH}_3)_3 \cdot \text{HCl}$	CSS

Fonte: Plueddmann, 1991

2.2 - Mecanismo de Hidrólise e Condensação dos Trialcoxissilanos

Os trialcoxissilanos, $\text{RSi}(\text{OR}')_3$, se hidrolisam através de vários passos em água para originar os silanóis correspondentes, os quais podem se condensar a siloxanos, à medida que são

formados. As velocidades de ambas as reações são fortemente dependentes do pH, mas sob condições ótimas, a hidrólise pode ser relativamente rápida; enquanto que a reação de condensação pode ser mais lenta. Alcoxissilanos com substituintes orgânicos R mais volumosos se hidrolisam mais lentamente devido ao efeito estérico do grupo R que os alcoxissilanos com grupos R menos volumosos. [Plueddemann, 1991]

A Figura 2.2.1, apresenta a reação de autocondensação de silanóis.

* sendo $R = \text{grupo orgânico}$

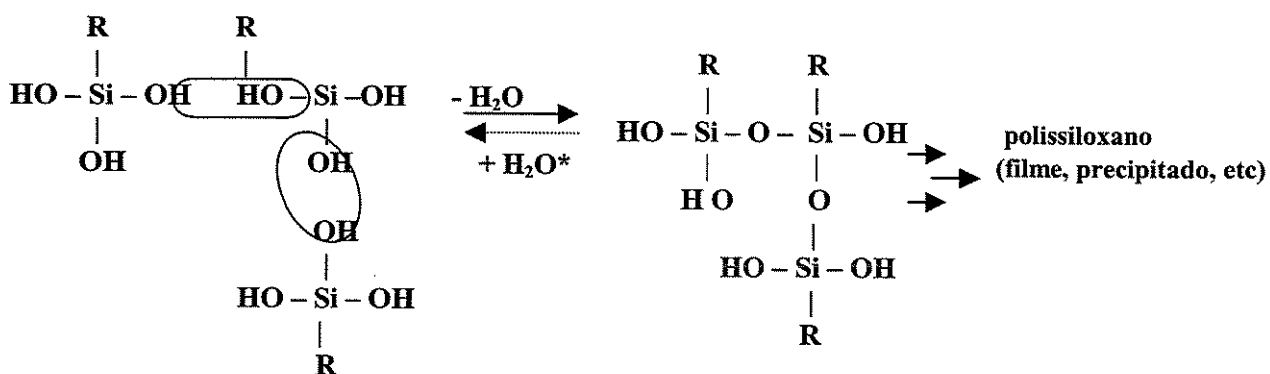


Figura 2.2.1: Reação de autocondensação de silanóis

Para silanos, que requerem catálise para ter uma velocidade de hidrólise razoável, recomenda-se usar ácido tais como o fórmico ou o acético como catalisadores, já que na faixa ácida de pH os silanóis, silanodióis e silanotrióis são mais estáveis, sendo que a maior estabilidade é alcançada para pH entre 4,5 – 6,5. Esta recomendação não vale para diamino-silanos, já que formariam sais com os ácidos, neutralizando parcialmente o meio.

A Figura 2.2.2 abaixo, apresenta a correlação entre a constante da etapa de condensação de silanóis organofuncionais, em função do pH em soluções aquosas. Observa-se que silanotrióis sofrem condensação mais rápida que silanodióis e estes que silanóis.

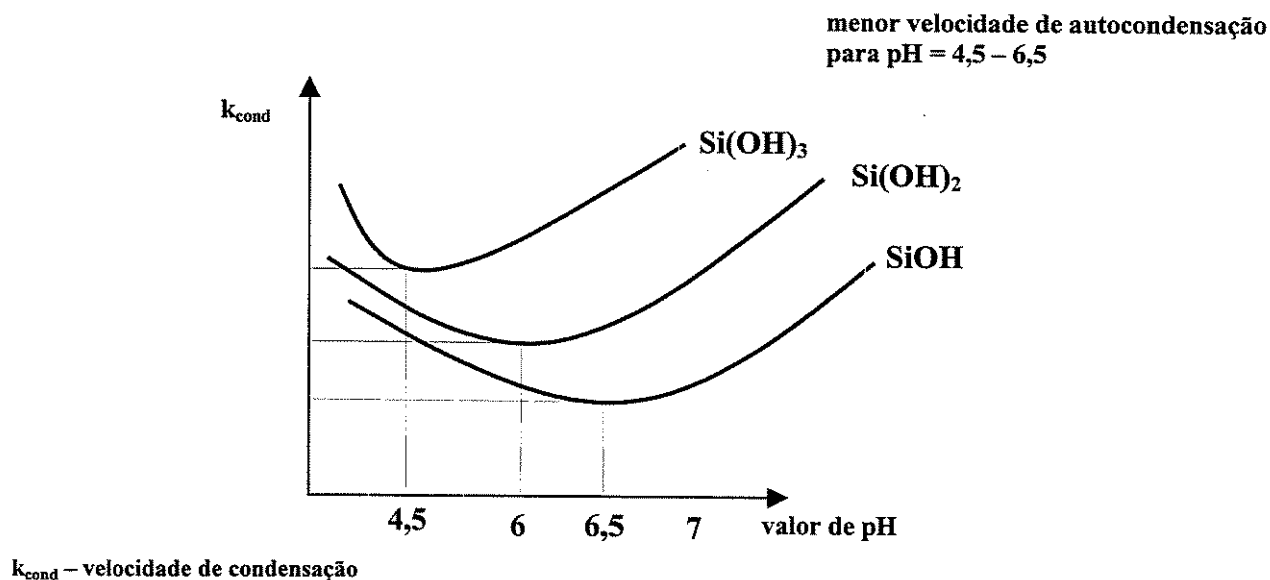


Figura 2.2.2: Correlação entre autocondensação de variedades de silanois e o pH

A vida útil de uma solução aquosa de silanol poderá ser de 8 horas ou mais de 24 meses, dependendo principalmente do silano usado (natureza do grupo R), da concentração do silanol e do ácido usado. Quanto maior a polaridade do silanol, mais solúveis tendem a ser as espécies de oligômeros de silanol condensados. Os diamino-silanos exibem vida longa na prateleira, e os epoxissilanos podem permanecer em solução durante vários meses.

Os silanos menos polares, tais como o vinil e o metacriloxipropilsilano, tendem a formar precipitados em algumas horas, na faixa de pH ácido recomendado, e quase sempre espontaneamente na faixa básica de pH.

Os agentes de acoplamento silano são solúveis em solventes orgânicos inertes. Deveriam ser evitados solventes que possam reagir com os grupos organofuncionais, reservados para interação com os grupos de acoplamento do revestimento. Portanto, devem ser evitados solventes cetônicos ou aldeídicos para silanos amino-funcionais, por exemplo.

2.3 - Ancoramento de Silanos a Superfícies Metálicas ou de Óxidos

Os silanos organofuncionais têm sido estudados há mais de três décadas como agentes de acoplamento, onde as principais aplicações destes são em sistemas vidro/pintura, metal/pintura e metal/borracha. Estes silanos possuem numa terminação de cadeia um grupo hidrolisável $Si-OR$ e em outra terminação um grupo orgânico funcional. O grupo alcóxido $Si-OR$ produz silanol ($Si-OH$) na hidrólise, que tipicamente se liga à superfície do metal por condensação, através do grupo hidroxila presente na mesma, formando a ligação $Si-O-Metal$, que dependendo da natureza do metal, pode ser muito estável. A outra terminação da cadeia consiste em grupos orgânicos específicos, como exemplo os grupos epóxi e amino que podem se ligar com a matriz da pintura ou borracha. [Subramanian, 1999]

A figura 2.3.1, apresenta o mecanismo de promoção de adesão com alcoxissilanos organofuncionais.

* sendo R^1 = grupo hidrolisável

R^2 = grupo orgânico funcional

PROMOÇÃO DE ADESÃO COM SILANOS

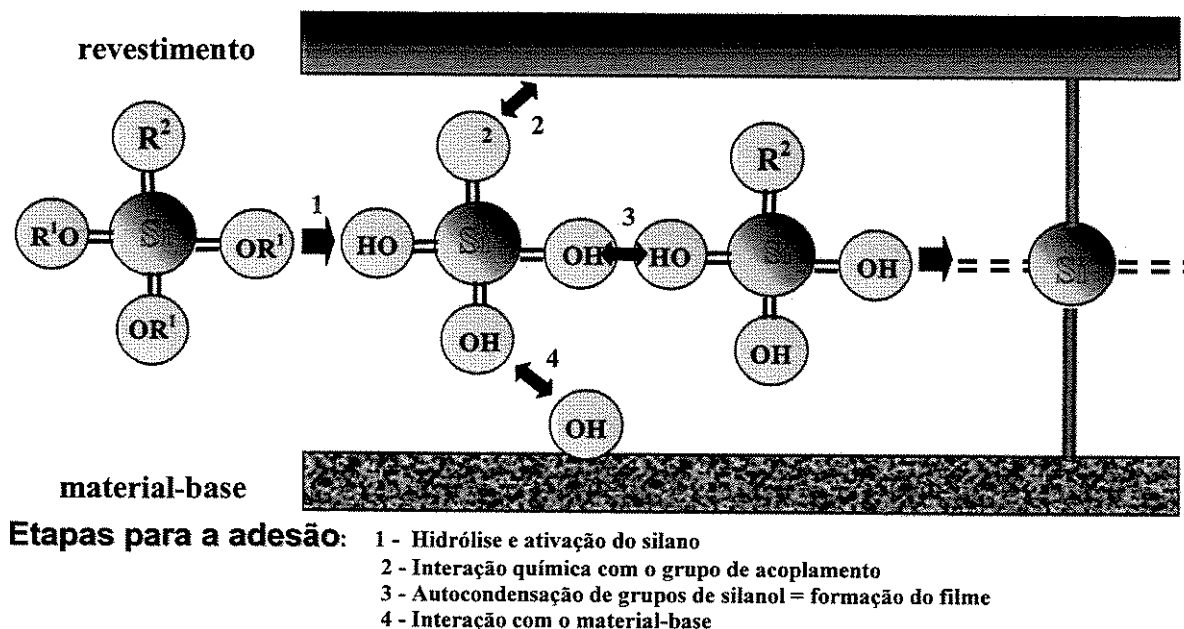


Figura 2.3.1: Mecanismo de promoção de adesão com alcoxissilanos organofuncionais

2.4 – Definição de uma boa qualidade de película :

Uma boa qualidade de película de silano sobre metal é, de acordo com [Ooij e Child, 1998], uma película que:

- está solidamente fixada sobre o metal por pontes Si—O—metal formadas a partir de grupos metal—OH e Si—OH
- tem ~50-100 nm de espessura
- é homogênea
- forma um filme reticulado por ligações Si—O—Si
- é estável ao ar, ou seja, a interface Si-O-Metal é relativamente estável a hidrólise, e os grupos funcionais de boa a razoável resistência à oxidação
- tem um grande número de grupos funcionais na película que podem reagir com o polímero a ser aplicado subsequente sobre o metal tratado

2.5 – Fatores relevantes para a escolha do silano e do metal

A estrutura do silano, sua concentração e o pH da solução de silano devem ser otimizados para cada combinação de tinta e metal. Uma vez que esses parâmetros são determinados, a película pode ser obtida por submersão do metal na solução de silano, pulverizando ou pincelando a solução do silano no metal. A superfície estará então pronta para os processos seguintes, tais como a pintura ou aplicação de material adesivo.

Claramente, o silano ideal depende do metal, e não pode ser facilmente previsto de acordo com van Ooij e Child (1998), por várias razões;

- Óxidos metálicos têm uma alta energia superficial e contêm grupos hidroxila reativos. Como resultado, muitos silanos podem se ligar à superfície também através de uma condensação com o grupo organofuncional, deixando os grupos Si-OH livres sobre a superfície. Os grupos funcionais ficam então indisponíveis para reagir com o revestimento polimérico (tinta) e a

interface filme-metal fica relativamente fraca. No caso, eles normalmente acabam formando somente pontes de hidrogênio (sensíveis à água).

- Depois da hidrólise, o silano pode sofrer reações de policondensação, podendo formar filme ou precipitar sobre a superfície.

A Tabela 2.2 abaixo apresenta alguns dos silanos utilizados com sucesso sobre alguns metais.

Tabela 2.2: Alguns exemplos de silanos para tratamento de metais

Nome do composto	Sigla	Fórmula	Metais tratados
γ -Aminopropiltriethoxissilano	γ -APS	$\text{H}_2\text{N}-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2-\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_3$	Ferro e Alumínio
γ -Ureidopropiltrimetoxissilano	γ -UPS	$\text{H}_2\text{N}-\text{CO}-\text{NHCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2-\text{Si}(\text{OCH}_3)_3$	Zinco
Bis-1,2 - (triethoxysilil)etano	BTSE	$(\text{C}_2\text{H}_5\text{O})_3\text{Si}-\text{CH}_2\text{CH}_2-\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_3$	Ferro e Alumínio
N-[2-(vinilbenzilamino)-etil] 3-aminopropiltrimetoxissilano	SAAPS	$\text{H}_2\text{C}=\text{CH}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{CH}_2\text{NHCH}_2\text{CH}_2\text{NH}-\text{CH}_2\text{CH}_2-\text{Si}(\text{OCH}_3)_3$	Galvalume
Viniltrimetoxissilano	VS	$\text{H}_2\text{C}=\text{CH}-\text{Si}(\text{OCH}_3)_3$	Zinco

Fonte: Van Ooij e T. Child, 1998

2.5.1 - Alguns Resultados de Tratamentos com Silanos :

As aplicações de tratamentos com silanos apresentam desempenho igual, ou melhor, que os tratamentos existentes em diversas áreas. Alguns tratamentos com silanos foram comparados por [Van Ooij e Child, 1998] com os tratamentos de ferro fosfatizado, zinco fosfatizado e o típico sistema cromatizado. As tintas usadas foram as padrões à base de poliéster e poliuretano, ensaiadas com o teste padrão de Névoa Salina (norma ASTM B-117) e um outro teste de corrosão cíclica acelerada em ambiente fechado, para metais pintados.

Aplicações de sucesso de tratamentos com silanos:

- Aço laminado a frio: o melhor tratamento obtido foi com o silano BTSE seguido do tratamento com o silano γ -APS. Foram empregadas pinturas a pó.
- Galvalume: o silano ideal é dependente de uma superfície rica em *Al* ou *Zn* e apenas melhoram a adesão.
- Superfícies de *Zn*: o silano BTSE não dá bons resultados para estes tipos de superfícies. Os melhores resultados foram obtidos para o aço galvanizado por imersão a quente com um único tratamento de Viniltrietoxissilano, os quais superaram o tratamento padrão com zinco fosfatizado. Para o aço eletrogalvanizado pintado, o silano γ -UPS apresenta o melhor desempenho.
- Superfícies de *Al* (rodas de alumínio fundido): o tratamento com BTSE sob camada de pintura pulverizada, apresenta bom desempenho como proteção anticorrosiva (corrosão filiforme), ao passo que o Al-3003 pintado requer o processo em duas etapas: BTSE e γ -APS. Está sendo investigado também o uso do silano em latas de bebidas, revestidas de alumínio, grampos de aço eletrogalvanizados e folhas de aço para emprego automotivo.

Alguns metais não são pintados e o tratamento com silanos oferece vantagens superiores dos tratamentos convencionais. O tratamento com VS para aço galvanizado por imersão à quente inibe a formação da corrosão branca (oxidação) melhor que o sistema à base de cromato. Em adição, o tratamento com silano provê superior adesão à pintura e não precisa ser removido antes da pintura.

Com base nestas informações de literatura, foram escolhidos o Ureidopropiltrietoxissilano e Viniltrietoxissilano para revestir as superfícies dos eletrodepósitos de ligas Zinco/Cobalto, Zinco/Ferro e HDG como parâmetro de comparação.

2.6 - Técnicas para análise de Superfície

Várias técnicas são utilizadas para o estudo da superfície dos materiais. A maioria destas técnicas utiliza-se do espalhamento de elétrons, fótons e íons para o estudo de muitas

propriedades, tais como, estrutura atômica, estrutura eletrônica e composição química dos átomos presentes na superfície. Algumas destas técnicas também permitem a visualização da superfície, o que torna possível a identificação de porosidade ou falhas na superfície. Dentre elas podemos citar Difração de Raios-X, Microscopia Eletrônica de Varredura e Transmissão, Espectroscopia de Elétrons Auger (AES), Espectroscopia Fotoelétrica de Raios-X (XPS) e Microscopia de Força Atômica (MFA). [Williams e Carter, 1996]

A aplicação da Espectroscopia de Impedância Eletroquímica (EIE) em filme de BTSE sobre substrato de Alumínio e MEV (Microscopia Eletrônica Varredura), oferece informações complementares sobre o alumínio recoberto com silano. [Pen et al. 2003]

A EIE é uma poderosa técnica para a identificação de mudanças em um sistema de revestimento imerso em um eletrólito. Ela mede a resposta do sistema, que consiste no metal e pré-tratamento, quando uma pequena voltagem de corrente alternada (AC) é aplicada na amostra que é mantida em seu potencial de circuito aberto; assim sendo, é obtido um espectro variando-se a frequência de corrente alternada entre 10^5 e 10^{-2} Hz. A EIE registra a estabilidade da interface revestimento-metal e é extremamente útil em pesquisa com silanos e para a escolha de silanos em um sistema particular. [Ooij e Child, 1988]

A utilização da técnica de EIE no estudo do comportamento de pré-tratamentos à base de silanos, tem sido utilizada por vários autores, dentre os quais podemos citar: [Brunn, 1999]; [Beccaria, 1999]; [Connors, 2000]; [Zhu, 2003]; [Van Schaftinghen, 2003]; [Kim, 2004]; [Montemor, 2004] e [Zucchi, 2004].

2.7 – Medidas Eletroquímicas e Físicas

2.7.1– Espectroscopia de Impedância Eletroquímica

A espectroscopia de impedância eletroquímica (EIE) é uma técnica que pode ser utilizada para avaliar a resistência à corrosão de filmes ou revestimentos em um meio eletrolítico. Ela consiste em uma aplicação de um potencial de corrente alternada com valores de frequência sobre

a interface a ser estudada e como resposta, a mudança de fase e amplitude, ou a parte real e imaginária da corrente naquela frequência é medida. Esta técnica é um método eficiente na caracterização de muitas propriedades elétricas dos materiais e suas interfaces com eletrodos eletronicamente condutores. [Macdonald, 1987]

Esta técnica tem como teoria básica uma adaptação, para sistemas de corrente alternada, da definição da resistência pela lei de Ohm. [EG&G, 1989]

Por se tratar de um método que utiliza corrente alternada o conceito de impedância é necessário. Supondo que o potencial elétrico $E(t)$ varia com o tempo t de acordo com a expressão:

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

onde $\omega = 2\pi f$, sendo f a frequência com que a corrente alternada oscila, normalmente medida em Hertz (Hz). O ω é expresso em radianos.

A resposta, a corrente elétrica $I(t)$, a esta oscilação do potencial se dá conforme a expressão:

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

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

A relação entre o potencial e a corrente pode ser expressa por uma expressão semelhante à da lei de Ohm, ou seja:

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

onde Z é chamado de *impedância*.

Usando a identidade matemática

$$\exp(j\phi) = \cos\phi + j\sin\phi \quad (4)$$

onde j é o número complexo, isto é, $j^2 = -1$, é possível exprimir a impedância por meio da relação:

$$Z = |Z| \exp(j\theta) \quad \text{ou} \quad Z = Z_r + j Z_i \quad (5)$$

nas quais $|Z|$, Z_r e Z_i representam respectivamente, o *módulo*, a *parte real* e a *parte imaginária* do número complexo Z . [Macdonald, 1987]

A corrente alternada, com a frequência desejada, é programada pelo microcomputador e aplicada no eletrodo de trabalho através do potenciostato. A resposta do eletrodo é recebida pelo detector de resposta em frequência que encaminha os dados ao microcomputador para o processamento.

Várias são as representações gráficas que podem ser utilizadas, sendo as duas mais usadas em literatura expostas abaixo:

Nyquist: nesta representação os valores experimentais de $Z'(\omega)$ e $Z''(\omega)$ são representados nos gráficos de $-Z''$ versus Z' . Um exemplo desta representação pode ser observado na figura 2.7.1.

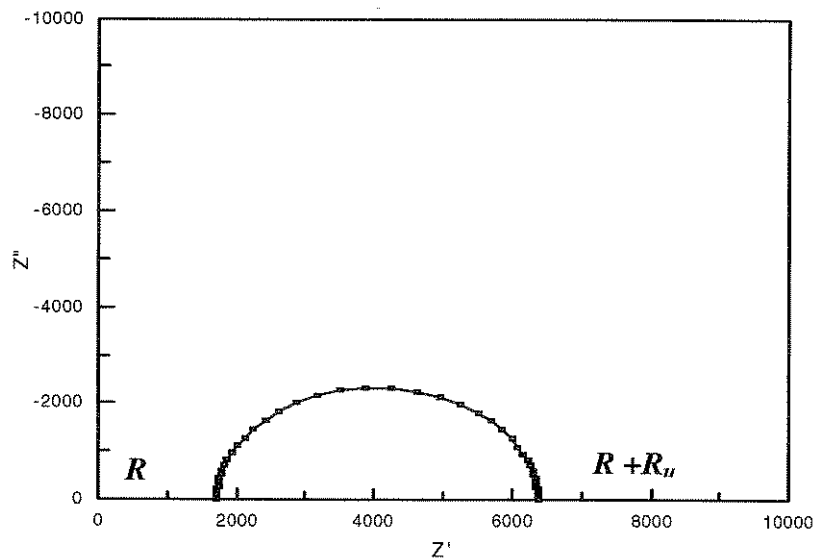


Figura 2.7.1: Representação esquemática do diagrama de Nyquist (R_u – resistência do eletrólito e R – resistência da superfície avaliada).

Bode: Estas representações são uma das mais utilizadas. Elas consistem nas representações de $\log|Z|$ versus $\log\omega$ (Bode Z) e de $-\phi$ versus $\log\omega$ (Bode Fase). Exemplos destas curvas são apresentados na Figura 2.7.2.

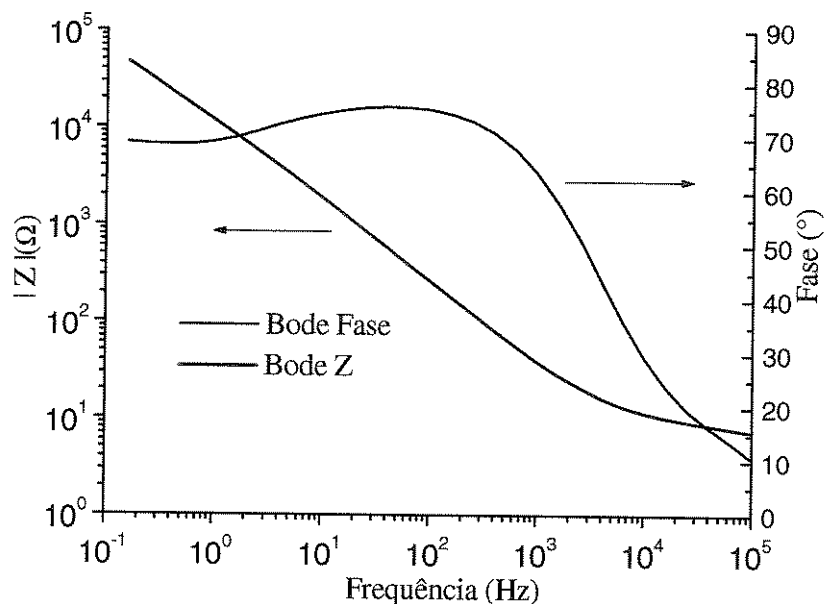


Figura 2.7.2: Exemplo de representação dos diagramas de Bode Fase e Bode Z. Resultados obtidos de ensaio em NaCl 8% para amostra de titânio anodizada em HF 10%.

2.7.2 - Tensão Superficial de Sólidos

Quando se considera mais explicitamente duas fases, sejam dois líquidos ou um líquido e um sólido, é necessário considerar a tensão interfacial que mede a energia necessária para que uma fase se molhe na outra. No caso específico de um líquido em repouso sobre um sólido, a forma assumida pelo líquido é dependente de sua densidade, volume, tensões superficiais do líquido e do sólido e tensão interfacial entre ambos. Já o ângulo de contato, definido através da Figura 2.7.2.1, só depende das tensões superficiais do sólido, γ_s e dos líquido, γ_l e da tensão interfacial entre ambos γ_{sl} .

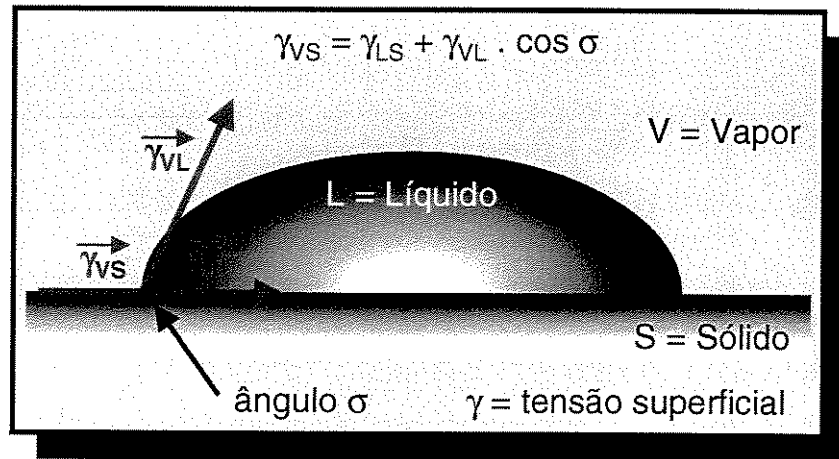


Figura 2.7.2.1 – Ângulo de contato (σ) de um líquido com um sólido.

2.7.2.1 – Fundamentos da Técnica de Ângulo de Contato

O fundamento da técnica do ângulo de contato é o equilíbrio de três fases que ocorre no ponto de contato na interface sólido-líquido-vapor, sendo este equilíbrio considerado em termos de superfície e tensões superficiais na interface.

O balanço de energia para o equilíbrio do sistema sólido-líquido-vapor na interface entre um sólido rígido não deformável e um líquido e seu vapor é dado por:

$$(df)_{t,v,n} = \gamma_{sv} \cdot dx - \gamma_{sl} \cdot dx - \gamma_{lv} \cdot dx \cdot \cos \sigma$$

onde f é a energia livre de Helmholtz, de um pequeno deslocamento do líquido, γ a energia livre interfacial do líquido para as interfaces sólido-vapor (γ_{sv}), sólido-líquido, (γ_{sl}) e líquido-vapor (γ_{lv}), t , a temperatura termodinâmica do sistema, v , o volume, n , o número de moles e σ é o ângulo de contato. (Queiroz, 1993)

No equilíbrio $df = 0$, logo:

$$\gamma_{sv} - \gamma_{sl} = \gamma_{lv} \cdot \cos \sigma$$

que é a equação de Young.

As variações de energia livre de superfície para os processos de adesão (ω_a), imersão (ω_i) e espalhamento (ω_s) são: **(Ikada, 1984)**.

$$\omega_a = -\gamma_{lv}(\cos\sigma + 1)$$

$$\omega_i = -\gamma_{lv} \cos\sigma$$

$$\omega_s = -\gamma_{lv}(\cos\sigma - 1)$$

Sendo γ_{LV} a tensão interfacial líquido-vapor e o σ o ângulo de contato, a condição para a molhabilidade ocorrer é que $\omega < 0$. Como γ_{LV} é sempre positivo, o processo de molhabilidade é determinado pelo $\cos\sigma$, o que justifica a utilidade do ângulo de contato na medida de molhabilidade de uma dada superfície.

Para propósitos práticos, se o ângulo de contato é maior que 90° , o líquido não molha o sólido – como no caso de gotas de líquidos se moverem facilmente na superfície. Por outro lado, considera-se que um líquido molhe completamente um sólido somente se o ângulo de contato é zero. É sabido que este último é o limite extremo de espalhamento em uma superfície. **[Bittencourt, 2004]**

Quando se deseja o perfeito recobrimento de uma superfície é necessário obter-se o menor ângulo de contato possível entre a superfície e o material de revestimento **(Hancock, 2000)**. Isto assegurará o perfeito espalhamento deste sobre a área a ser revestida. Kang comprovou este fato em seu estudo, onde mediu o ângulo de contato de filmes poliméricos modificados superficialmente, através de métodos oxidativos. Ele observou que, à medida que o ângulo de contato das superfícies poliméricas diminuía, ocorria o aumento da hidroflicidade das mesmas **(Kang, 1993)**.

Desta forma torna-se possível compreender porque, por exemplo, uma superfície polimérica, a qual possui baixa tensão superficial não é facilmente recoberta: recobri-la significa fazer desaparecer uma superfície de baixa energia, estável, fazendo estender-se sobre ela uma outra superfície. Se esta outra superfície for de alta energia, resultará um sistema instável. Neste

sistema haverá uma forte tendência a uma transformação espontânea: a contração do revestimento e a conseqüente exposição da superfície a ser revestida.

2.7.2.2 - Caracterização de Polímeros utilizando medidas de ângulo de contato

Ângulo de Contato de líquidos em superfícies poliméricas é geralmente usado para prever as propriedades de molhabilidade e adesão destes sistemas, calculando-se a tensão superficial sólido/vapor. O caso é que o fenômeno ângulo de contato em superfícies poliméricas é muito complicado. Nestas superfícies, o ângulo não somente é influenciado pelas tensões interfaciais, de acordo com a equação de Young, mas também por outros fenômenos, como rugosidade da superfície, heterogeneidade química, orientação molecular, inchamento (intumescimento) e soluções parciais dos polímeros ou constituintes de baixa massa molecular constituinte no material polimérico. Estes efeitos podem ser considerados quando medidas de ângulo de contato são usadas para calcular a tensão superficial de polímeros sólidos. [Bittencourt, 2004]

A hidrofilicidade/hidrofobicidade de uma superfície sólida é geralmente expressa em termos de molhabilidade que pode ser quantificada por medidas de ângulo de contato. Com o objetivo de estudar camadas de polímeros hidratadas, técnicas de ângulo de contato são utilizadas. No caso de gotas líquidas, o ângulo de contato é normalmente medido por um Goniômetro convencional.

2.7.3- Descrevendo as películas

-Homogeneidade

A homogeneidade e os defeitos (furos e/ou poros) das películas de silano podem ser indicadas com a utilização da técnica de EIE através das respostas gráficas emitidas. Além desta técnica, a Microscopia de Força Atômica fornece a leitura da topografia de filmes finos. A Microscopia Eletrônica de Varredura também pode ser utilizada para investigação do relevo, assim como imagens realizadas de perfil das amostras podem identificar cada fase do sistema através de informações semiquantitativas dos elementos presentes com auxílio do EDS.

-Análise estrutural

O papel da XPS na caracterização da superfície de filmes polímeros tornou-se tão importante nos últimos anos que sua utilização é desejável para uma descrição completa da natureza da superfície analisada. É uma técnica espectroscópica não-destrutiva que se baseia na análise das energias de ligação dos níveis eletrônicos internos de um elemento, bem como de suas intensidades dos sinais. Assim, pode-se obter informações a respeito da composição e da estrutura química das superfícies de sólidos em geral [Pireaux, J.J., 1994].

Capítulo 3

3- Procedimento Experimental

3.1 - Substratos

Neste trabalho, foram utilizados 3 substratos que serviram de suporte para os filmes poliméricos, o aço galvanizado por imersão à quente (HDG) fornecido pela Galvasud e os eletrodepósitos de ligas Zn/Fe e Zn/Co produzidos no Laboratório de Hidrogênio do Instituto de Física da UNICAMP. Todos possuíam área de $14,4 \text{ cm}^2$.

3.1.1 - Obtenção dos eletrodepósitos de Zinco-ligas.

Os depósitos de Zinco-ligas, foram feitos em chapas de aço-carbono com área de $14,4 \text{ cm}^2$ usando uma mini-linha galvânica, esquematizada na figura 3.1.1:

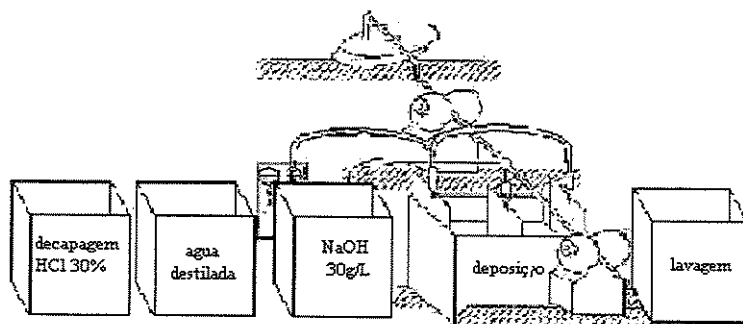


Figura 3.1.1: Esquema da mini-linha galvânica montada em Laboratório

Para os processos de eletrodeposição, foi montado um sistema como mostram as Figuras 3.1.1, 3.1.2 e 3.1.3 : onde o catodo- pólo negativo- é a amostra onde será realizada a eletrodeposição e os dois anodos- pólo positivo- ligados em paralelo são os contra-eletrodos fornecedores de cátions para o banho eletrolítico. O anodo utilizado foi o de aço inox para os banhos de zinco-ferro e zinco-cobalto. Os eletrodos foram ligados no Retificador de Corrente da AMZ, onde o rendimento de ciclo, a frequência do ciclo e a corrente utilizada foram ajustados.

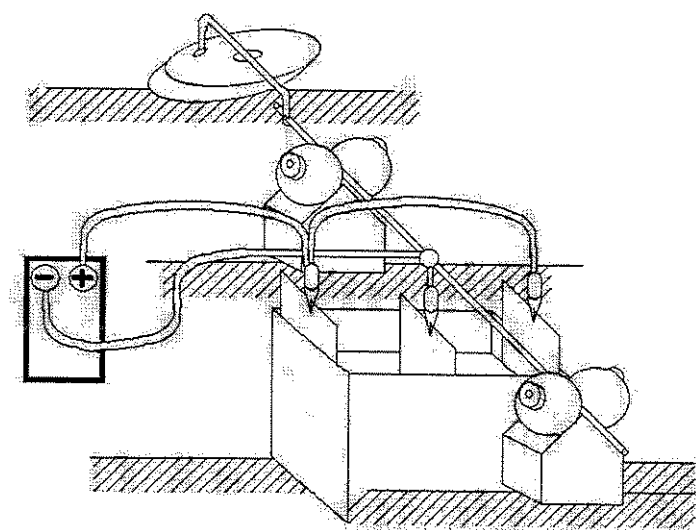


Fig. 3.1.2- Esquema do tanque de deposição usado na eletrólise

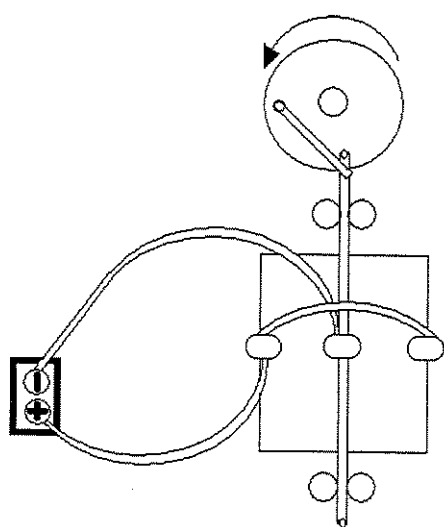


Figura 3.1.3: Vista superior da célula eletrolítica com sistema de agitação mecânica catódica.

3.1.2- Seqüência operacional utilizada:

- Desengraxe em banho ultra-sônico com solução desengraxante comercial de 5 a 10 minutos, para remover a camada de graxa que vem aplicada nas chapas metálicas, protetora contra corrosão, que impedem os depósitos de terem a aderência necessária.

As chapas metálicas vêm sempre com uma camada de graxa protetora contra corrosão que impedem os depósitos de terem a aderência necessária.

- Enxágüe (água corrente da torneira)
- Lixamento (lixa grana 600 ou 800)
- Enxágüe (água corrente da torneira)
- Decapagem ácida (HCl 30% por 1 a 5 minutos) para remover camadas de óxidos superficiais.

- Lavagem (água destilada por 1 minuto)
- Neutralização (NaOH 30g/L + algum aditivo às vezes fornecido) por 30 segundos
- Eletrodeposição com agitação catódica (ver figuras 3.1.2 e 3.1.3) por 30 minutos
- Enxágüe duplo (água corrente da torneira e depois água corrente destilada)

Secagem (secador ou papel absorvente super macio).

3.2 – Silanos

Dando seqüência às pesquisas até então realizadas, partirmos de amostras de silanos já comercializadas industrialmente: γ -Ureidopropiltrimetoxissilano (γ -UPS) e Viniltrimetoxissilano (VS), fornecidas pela General Eletric do Brasil, OSi Indústria de Silicones Ltda.

A Tabela 3.1, apresenta as características físico-químicas dos silanos VS e γ -UPS, segundo o certificado de qualidade da OSi Indústria de Silicones Ltda.

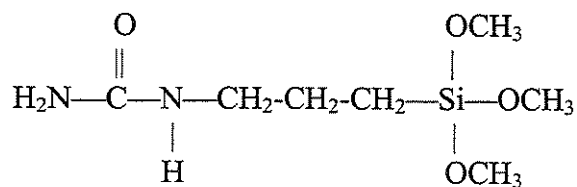
Tabela 3.1 – Características dos Silanos VS e UPS

Características dos Silanos	VS (Silquest A-171)	γ -UPS (γ -11542 Silane)
Análises		
Aspecto	Líquido transparente levemente amarelado	Líquido transparente
Cor (PT/CO)	5	4
Pureza	98,3	98,5
Densidade	0,967	1,145
Solubilidade em água	Reage lentamente	Solúvel
Espectro no infravermelho	Similar ao padrão	Similar ao padrão

Fonte: Certificado de Qualidade da OSI Indústria de Silicones Ltda (Crompton)

A figura 3.2.1, apresenta as estruturas moleculares dos silanos γ -UPS e VS.

γ -11542, γ -UPS



A-171, VS

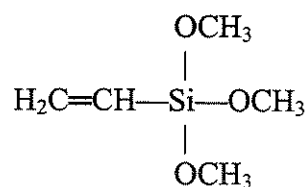


Figura 3.2.1- Estruturas moleculares do Ureidopropiltrimetoxissilano (γ -UPS) e Viniltrimetoxissilano (VS).

3.3 - Preparo da Superfície dos Substratos

A superfície do aço galvanizado HDG é tratada conforme [Paula Puomi e Heidi M. Fagerholm, 2001] com solução alcalina para que grupos hidroxilas sejam gerados na mesma. Usualmente, o produto aplicado é o Gardoclean 338 fornecido pela Chemetall do Brasil, que consiste num produto universal de limpeza alcalino à base de Hidróxido de Sódio e Surfactante não iônico. O mesmo desengraxante foi utilizado para os eletrodepositos de ligas Zn/Co e Zn/Fe. Foram realizados estudos práticos no laboratório com 2% de Gardoclean 338, segundo as instruções da ficha técnica do produto e com intervalos de tempos de 5 e 3 minutos, onde a superfície foi ativada sem apresentar produtos de corrosão para o substrato Galvanizado; entretanto, para os eletrodepósitos de Zn/Co e Zn/Fe a resposta não foi satisfatória, sendo revelados pontos de óxidos formados na superfície. A exposição ao produto para todos os substratos obedeceu à temperatura de 65°C e pH 12,91.

Os mesmos substratos foram testados com Gardoclean 338 em pH ~ 13, temperatura de 60°C e tempo de imersão por 4 segundos, segundo [Puomi e Fagerholm, 2001a], que obtiveram bons resultados para chapas galvanizadas. A chapa Galvanizada respondeu bem ao tratamento, no entanto 4 segundos continuou sendo crítico para os substratos eletrodepositados Zn/Co e Zn/Fe visto que, as bordas continuavam sendo atacadas apresentando pontos de óxidos.

Como alternativa ao tratamento com o desengraxe comercial e visando padronizar o processo para todos os substratos, foi utilizada uma solução detergente de limpeza neutra comercial com tempo de exposição de 2 minutos e com sequência de enxágüe com água de torneira por 0,5 minuto e água deionizada por mais 0,5 minuto.

A Tabela 3.2, apresenta as etapas realizadas no laboratório para a limpeza, ativação e aplicação das soluções hidrolisadas de silanos nos substratos metálicos, efetuadas à temperatura ambiente de 25°C.

Tabela 3.2- Etapas para os tratamentos com silano dos substratos de aço galvanizado e eletrodepósitos de zinco.

Etapas do tratamento	pH	Tempo(min)
Limpeza desengraxante,Detergente Neutro	~7	2
Lavagem dupla com água torneira		0,5
Lavagem dupla com água deionizada		0,5
Ativação alcalina com NaOH	~10	10
Lavagem dupla com água deionizada		0,5
Tratamento com silano	Conforme o silano	2

Após este processo, foi realizada a ativação da superfície com solução de NaOH pH 10, com agitação em ultra-som por 10 minutos seguido por enxágüe de 0,5 minuto em água deionizada, resolvendo assim o problema de pontos de corrosão que o desengraxante comercial Gardoclean 338 apresentava.

3.4 - Preparo da solução e aplicação do silano

Os pHs das reações de hidrólise nas soluções contendo os silanos foram mantidos segundo a literatura, entre pH 5,5-9 para a superfície de Zinco. As hidrólises no meio 100% aquoso não são indicadas pela literatura visto que, a maioria dos silanos comerciais possuem baixa solubilidade em água pura [Bexell, 2003].

Foram preparadas em laboratório duas soluções de silano.

- A) 20/960/20 porcentagem em volume de silano/etanol P.A/água deionizada
- B) 20/490/490 porcentagem em volume de silano/etanol PA/água deionizada

Na prática quando da aplicação da solução (A) nos pHs de hidrólise 5,5 e 7 no caso do VS e 8,5 no caso do γ -UPS indicados pela literatura, após a cura dos filmes sobre os substratos foram observados um mau espalhamento do filme sobre as superfícies dos eletrodepósitos de Zinco. A solução (B), foi testada segundo a literatura em superfície de aço carbono com bom desempenho

e na prática para as superfícies dos eletrodepósitos de Zinco nos mesmos pHs de hidrólises e silanos mencionados na solução (A), apresentou bom espalhamento do filme durante a cura.

As reações de hidrólise dos silanos γ -UPS e VS foram então conduzidas, em soluções silano/água/etanol nas concentrações de (20/490/490 e 50/425/425 em volume), para três diferentes valores de pHs, sendo para o silano γ -UPS pH 8,5 e para o VS pH 5,5 e pH 7,0. Usou-se água deionizada no preparo das soluções.

O valor do pH da solução contendo água/etanol foi ajustado com adição de solução de Hidróxido de Amônio 1M e/ou solução de Ácido Acético 1M, somente no caso do pH 7,0. Para as soluções cujos pHs finais de hidrólise desejados eram de 5,5 contendo o silanos VS e 8,5 contendo o silano UPS, o pH da solução alcoólica que era de 5,5 não necessitou de ajustes. As alíquotas correspondentes às concentrações desejadas em volume dos silanos foram adicionadas então na solução alcoólica, que após 1 hora de hidrólise, resultou nos pHs finais de 5,5 e 7,0 para a solução contendo VS e 8,5 para a solução contendo UPS. O preparo das soluções foi feito sob agitação constante.

A aplicação das soluções contendo os silanos hidrolisados foi realizada em escala laboratorial por imersão dos substratos de aço galvanizado HDG e eletrodepósitos de Zn/Fe e Zn/Co, após preparo e ativação da superfície dos mesmos. Após o processo de imersão, os substratos contendo os filmes foram curados a $80^{\circ}\text{C} \pm 2$ por 20 minutos em estufa.

As amostras foram denominadas, em função das soluções que contém silano, independentes do pH das soluções como:

2%VS: 2% em volume do silano Viniltrimetoxissilano em solução 50/50 de água/etanol.

2%UPS: 2% em volume do silano Ureidopropiltrimetoxissilano em solução 50/50 de água/etanol.

5%VS: 5% em volume do silano Viniltrimetoxissilano em solução 50/50 de água/etanol.

5%UPS: 5% em volume do silano Ureidopropiltrimetoxissilano em solução 50/50 de água/etanol.

3.5 – Temperatura em estufa

A temperatura de 80°C por 20min foi adotada para evitar que a cura ou ligações cruzadas nos filmes de silano reduzissem a reatividade desses filmes em relação ao revestimento que será aplicado sobre o mesmo futuramente, fato este, que não é causado pela perda de grupos funcionais, mas pela conversão de grupos silanóis livres (-SiOH-) para grupos siloxanos (-Si-O-Si-), o que tornaria a formação de redes interpenetrantes entre polímeros mais difícil. A rede do siloxano tem uma energia de superfície mais baixa que os filmes de silano com grupos silanóis livres; desta forma, molhá-los com pintura ou polímero líquido poderia ser uma dificuldade, o que não é o objetivo da sua utilização como agente de acoplamento.

3.6 – Calorimetria Diferencial Exploratória (DSC)

Uma amostra da solução contendo 5% em volume dos silanos UPS e outra contendo 5% em volume de VS nos pHs 8,5 e 5,5 de hidrólise respectivamente; foram secadas em placas de Teflon por 2 dias em temperatura ambiente, após este tempo as películas dos filmes de siloxanos foram descoladas das placas e então, submetidas ao ensaio de DSC, a fim de se conhecer a temperatura de transição vítrea (Tg) dos filmes de siloxano originadas a partir das moléculas estudadas. Estas análises térmicas encontram-se em anexo II.

3.7 - Ensaio de EIE (Espectroscopia de Impedância Eletroquímica)

Os ensaios de espectroscopia de impedância eletroquímica (EIE), foram realizados com um Potenciostato modelo 273A da EG&G em conjunto com um analisador de frequência Solartron 1250 HF sobre o potencial de circuito aberto na faixa de frequência de 10^{-2} a 10^5 Hz e amplitude de tensão senoidal de 5mV. Para o gerenciamento dos ensaios e aquisição de dados foi utilizado o Programa de Impedância Eletroquímica modelo M398.

A Figura 3.7.1, apresenta o esquema dos equipamentos utilizados para os ensaios de Espectroscopia de Impedância Eletroquímica.

A célula de três eletrodos para amostras planas, Figura 3.7.2, continha um Eletrodo de Referência de Calomelano Saturado (SCE), uma grande grade de Platina como Contra-Eletrodo e Eletrodo de Trabalho formado pelos substratos Galvanizado e Eletrodepósitos de Zn/Fe e Zn/Co de área $14,4 \text{ cm}^2$ revestida pelos filmes de silano. Uma solução 0,1M de NaCl foi usada para caracterizar as camadas.

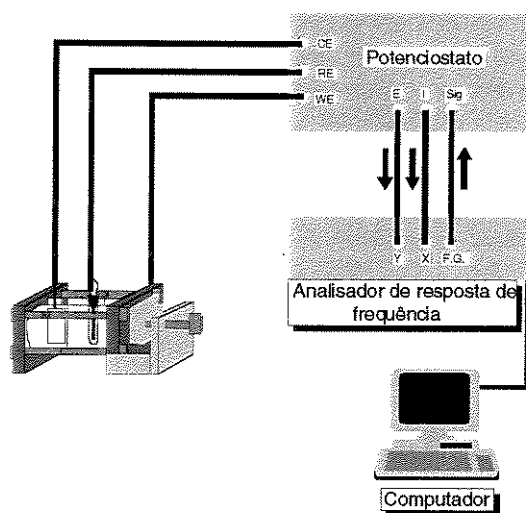


Figura 3.7.1 - Esquema dos equipamentos utilizados para os ensaios de Espectroscopia de Impedância Eletroquímica.

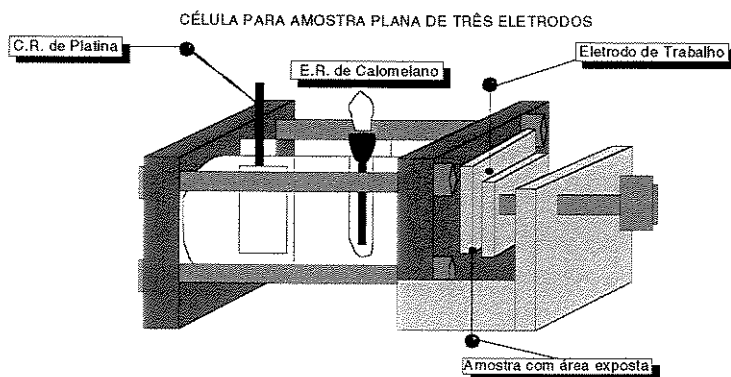


Figura 3.7.2 – Esquema da célula utilizada experimentalmente para amostras planas

3.8- Microscopia Óptica com Luz Polarizada

As imagens de Microscopia Óptica foram realizadas em um Microscópio de Luz Refletida (ou Microscópio Metalúrgico) com acessórios para Luz Polarizada. Modelo Olympus BX 60M com aumento máximo de 2000 vezes com câmera digital conectada ao equipamento, que envia a imagem ao programa (Image- Pro Express) para analisar a amostra de forma mais detalhada.

3.9 - Ensaio de MEV (Microscopia Eletrônica de Varredura)

A superfície das amostras foi observada com um microscópio de varredura SEM JEOL JXA-8040A com uma tensão de aceleração de 20kV, uma emissão de filamento de 200uA. Para confirmação da existência dos depósitos de silano foi realizado concomitantemente análises de EDS, determinando de forma semiquantitativa a porcentagem atômica dos elementos químicos presentes em cada fase do sistema.

3.10- Ângulo de Contato (Energia de Superfície)

Medidas do ângulo de contato foram executadas 24h após o tratamento das amostras em um Goniômetro (Contact Angle Meter-Micro, Tanteq Inc.) do Laboratório de Física dos Polímeros da Faculdade de Engenharia Química-Unicamp (ver Figura 3.10.1).

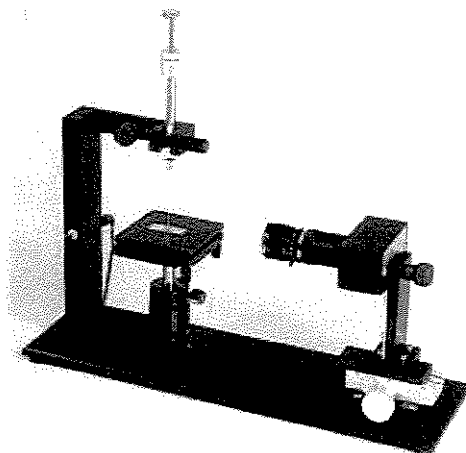


Figura 3.10.1 – Goniômetro convencional para medidas de ângulo de contato.

A técnica utilizada foi a Half-Angle TM Measuring Method, que permite medições de ângulo de contato diretamente, eliminando erros associados com o traçado de tangentes arbitrárias (CAM-Micro Operating Manual, 1996). Água deionizada foi utilizada como líquido de gota sésil e as medidas foram feitas em ambiente condicionado (22° C e UR 61%).

3.11 – Microscopia de Força Atômica

As imagens de Microscopia de Força Atômica foram realizadas no Modo Contato. Modelo AutoProbe CP do fabricante Park Scientific Instruments, utilizando um cantilever de Silício com uma força constante de 92nN. As amostras foram analisadas nas condições ambiente. A varredura foi realizada na direção horizontal das amostras.

Quatro amostras foram analisadas por esta técnica. Duas amostras com substrato Zn/Fe contendo filmes de UPS pH 8,5 e VS pH 5,5 hidrolisadas por 1 hora e 5% em volume dos silanos e duas amostras do substrato Zn/Co contendo depósitos dos mesmos filmes nas mesmas condições mencionadas para Zn/Fe.

3.12 – Análise de XPS

Os espectros de XPS para as amostras analisadas foram obtidos com o equipamento HA100 VSW, operado com um analisador hemisférico, em modo de transmissão fixo, com resolução de 1.6eV para Au 4f_{7/2}. Para excitação dos elétrons foi utilizada radiação Al-K α , 1486,6eV. A pressão durante as medidas foi sempre menor que 2X10⁻⁸mBar. Efeitos de carregamento foram corrigidos através do ajuste de pico de C1s, com banda de energia de 284,6 eV. O ângulo de escape para detecção de elétrons foi de 40°.

Apenas quatro amostras foram analisadas por esta técnica. Duas com substrato Zn/Fe contendo filmes de UPS pH 8,5 e VS pH 5,5 hidrolisadas por 1 hora e 5% em volume dos silanos e duas com substrato Zn/Co contendo depósitos dos mesmos filmes nas mesmas condições mencionadas para Zn/Fe.

Capítulo 4

Resultados e Discussões

4.1 – *Considerações gerais*

Na seção 4.2, são apresentados os resultados de ângulo de contato para os diferentes sistemas silanos/substratos estudados neste trabalho. A determinação do ângulo de contato é importante, pois é uma medida indireta da energia superficial dos sólidos, propriedade que se correlaciona diretamente à adesão: quanto menor a energia superficial de um substrato, mais difícil será a adesão sobre ele.

A molhabilidade das superfícies dos substratos contendo os silanos, são indicadas pelo ângulo de contato, podendo ser utilizado como parâmetro de hidrofobicidade deste material.

Na seção 4.3, são apresentados os Diagramas de Nyquist, Bode $|Z|$ e Bode Fase dos sistemas silano/substratos para os vários tempos de imersão em solução de NaCl 0,1M. A influência das diferentes variáveis, tais como: substratos diferentes, pHs, concentrações, tempo de hidrólises e cura foram estudadas. A técnica de Espectroscopia de Impedância Eletroquímica foi utilizada para a investigação e seleção dos sistemas mais estáveis em função do tempo de imersão em solução salina. Estes resultados, através de uma avaliação qualitativa, indicaram as amostras a serem caracterizadas posteriormente com outras técnicas.

Nas seções seguintes são apresentados os resultados das análises de Microscopias (Óptica com Luz Polarizada, Eletrônica de Varredura e Força Atômica) e de Espectroscopia de Emissão Fotoelétrica de Raios-X (XPS) para as quatro amostras pré-selecionadas por melhor desempenho, nos ensaios de EIE. A interpretação do conjunto das análises realizadas sugerem os sistemas silano/substrato mais promissores.

4.2- Análise de ângulo de contato

Medidas de ângulo de contato foram realizadas em dez amostras com condições de cura diferentes. Esta propriedade é importante para comparar as propriedades da película de silano com as propriedades do polímero com o qual a película será revestida. Ainda que argumentem que tais propriedades são irreais porque se supõe que ligações covalentes ocorrem na interface, o grau de penetração do líquido polimérico na película de silano depende fortemente da compatibilidade entre ambos. A penetração de uma fase na outra é importante para a formação da rede interpenetrada após a cura.

A tabela 4.0 apresenta as medidas de ângulos de contato para diferentes amostras.

Analisando os dados obtidos, verifica-se que o ângulo de contato medido sobre a superfície da amostra contendo o silano γ -UPS permanece relativamente constante para amostras que sofreram hidrólise de 4 horas seguidas de cura de 140min na estufa tanto sobre Zn/Co como Zn/Fe, neste caso o tempo de hidrólise parece ter favorecido um espalhamento mais uniforme da película de silano sobre os substratos. Para as amostras do mesmo material submetidas à cura de 20 minutos a 80°C e hidrólise de 1 hora, nota-se uma maior discrepância nos valores chegando a 33 graus de diferença de uma medida para outra no ângulo da gota, o que indica presença de rugosidade. Cura de 140min com 1 hora de hidrólise parece exibir uma relativa melhora para depósito sobre Zn/Co, mas não para Zn/Fe que continuou apresentando resultados discrepantes, o que indica que a melhor orientação molecular causada pela cura não apresentou interferência na energia polar do UPS, confirmando estudos realizados por W.J. van Ooij e T. Child. A molécula polar de Ureidopropiltrietoxissilano (UPS), apresenta natureza hidrofílica explicando os baixos valores de ângulo de contato.

4.0- Medidas de ângulos de contato

Amostras	Condições de cura	Medidas					Média Aritmética
5% VS sobre Zn/Co	20min 80°C	82	82	79	79	79	80
5% VS sobre Zn/Fe	20min 80°C	85	86	85	82	88	85
5% UPS sobre Zn/Fe	20min 80°C	50	57	40	40	42	54
5% UPS sobre Zn/Co	20min 80°C	50	46	42	65	75	56
5% UPS sobre Zn/Fe (4h de hidrolise)	20min 80°C	37	40	42	39	40	40
5% UPS sobre Zn/Co (4h de hidrolise)	20min 80°C	40	43	42	43	40	42
5% VS sobre Zn/Fe	140 min 80°C	90	90	92	90	92	91
5% VS sobre Zn/Co	140 min 80°C	83	83	83	80	80	82
5% UPS sobre Zn/Co	140 min 80°C	45	40	42	45	45	43
5% UPS sobre Zn/Fe	140 min 80°C	55	53	70	60	72	62

As amostras de Viniltriethoxissilano (VS), apresentam valores maiores de ângulo de contato, tanto hidrolisadas por 1 hora e curadas em 20min a 80°C como curadas em 140min as mesmas não apresentam diferenças significativas em seus valores de ângulo de contato, este fato pode estar associado à natureza hidrofóbica da molécula do silano, indiretamente indica ter menor energia superficial que o UPS e conseqüentemente menor molhabilidade.

Deve-se ressaltar, que todos os resultados de ângulo de contato apresentados na Tabela 4.0, devem ser considerados apenas como um direcionamento geral do trabalho, visto que, as os filmes foram depositados sobre superfícies de Zn/Fe e Zn/Co relativamente rugosos segundo revelam as análises de MEV e MFA.

4.3 – Resultados de EIE para os diferentes silanos

Na Figura 4.3.1, são apresentados os diagramas de EIE para 5%VS aplicado sobre Zn/Co em diferentes formas. Observa-se na Figura 4.3.1(A), que para 0min de imersão (t_0) o

diagrama de Nyquist apresenta um arco capacitivo com um valor de máximo na frequência de 0,39Hz e finalização de sua curva em Z' em torno de 6000 Ω . Para 280min e 520min de imersão observa-se o surgimento de dois arcos capacitivos.

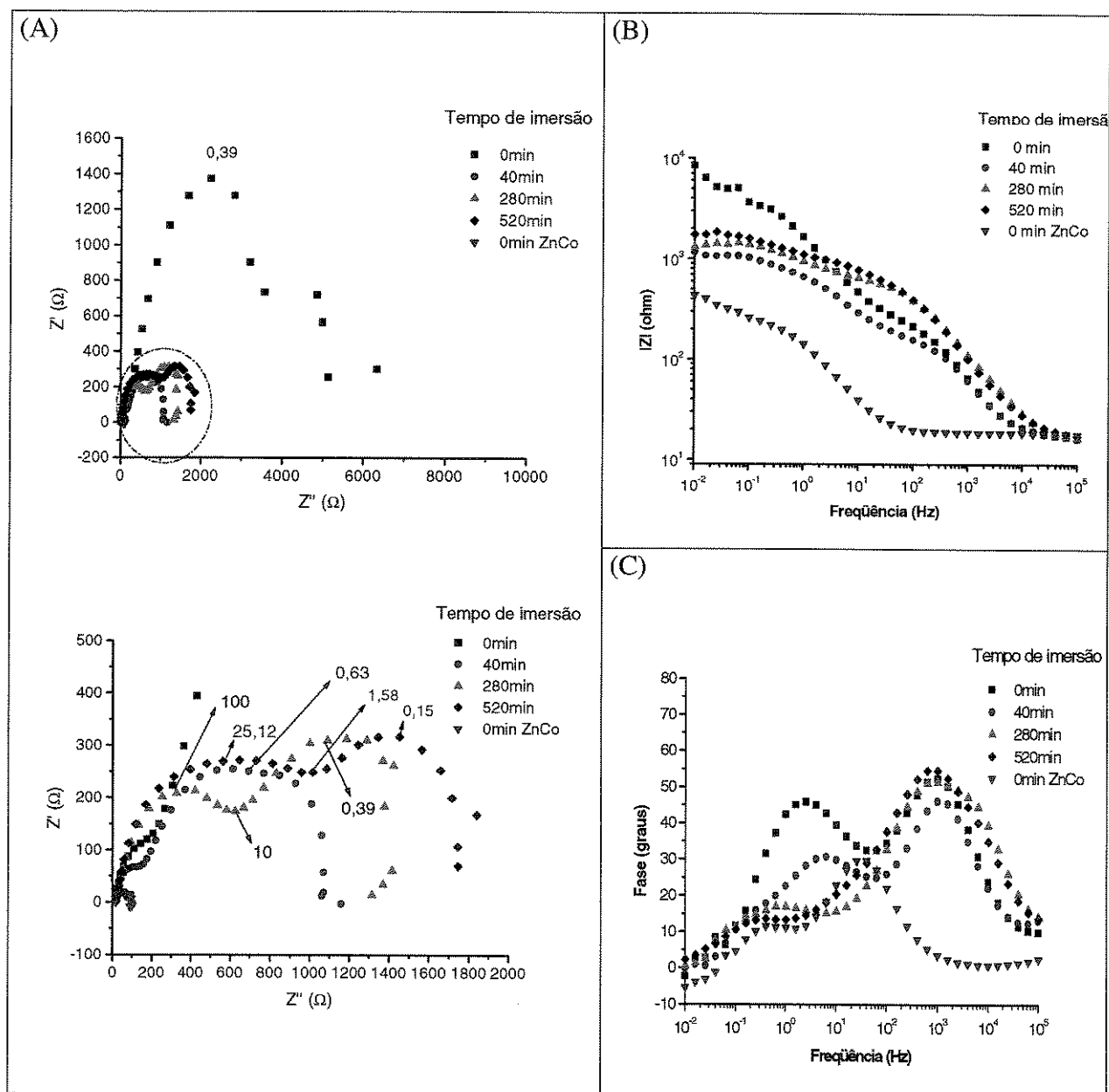


Figura 4.3.1- Diagramas de EIE para 5%VS aplicado sobre Zn/Co em NaCl 0,1M. (Solução de silano: pH5,5 e hidrólise de 1 hora) e cura do filme de 20min a 80°C. (A) Diagrama de Nyquist, (B) Diagrama de Bode $|Z|$ e (C) Diagrama de Bode Fase.

No diagrama de Bode $|Z|$, representado pela Figura 4.3.1(B), nota-se que, para o tempo de imersão 0min da amostra, o valor de $|Z|$ é maior que o do substrato Zn/Co sem revestimento no mesmo tempo imersão. Para 280min e 520min de imersão da amostra no intervalo de frequências entre 10^{-2} e 10^4 Hz, os valores de $|Z|$ são praticamente os mesmos.

O comportamento mencionado em 4.3.1(B) é representado em 4.3.1(C), como duas constantes de tempo nos intervalos de frequências de 10^{-1} a 10^1 e 10^1 a 10^2 , com máximos em 10° e 30° , respectivamente, para o substrato de Zn/Co sem revestimento. Para 280min e 520min, nos intervalos de frequências entre 10^{-1} a 10^1 e 10^2 a 10^4 , suas constantes de tempo apresentam máximos em torno de 15° e 50° . Se compararmos os tempos mencionados de imersão com os primeiros tempos, ou seja, (t_0) e 40min, uma grande queda de máximo do ângulo de fase é observada para a primeira constante de tempo, que se encontra nos intervalos de frequências entre 10^{-1} a 10^1 em relação à segunda na faixa de frequência de 10^1 a 10^2 . Estas informações, podem estar indicando resistência do filme para primeira constante de tempo e de resistência, ao intumescimento, para a segunda. Por questão de simplificação e por estar associada também à desidratação de polímeros, o fenômeno de intumescimento será melhor explicado no item 4.3.4.

Na figura 4.3.2, são apresentados os diagramas, em que pode ser observado que o uso de solução mais concentrada do silano VS aplicada sobre o substrato de Zn/Co, induz modificações importantes no sistema.

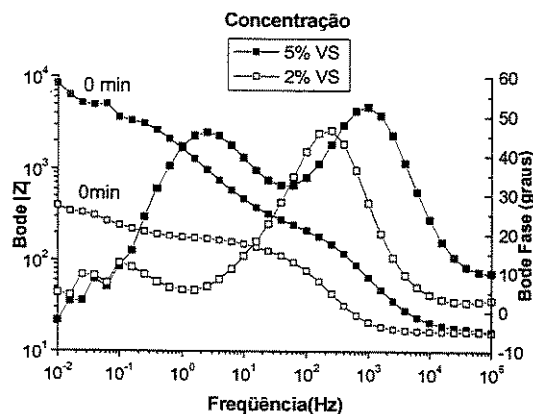


Figura 4.3.2 –Diagramas de Bode $|Z|$ e Fase para os sistemas 2%VS e 5%VS aplicados sobre Zn/Co em tempo 0min de imersão em NaCl 0,1M (Solução de silano: pH5,5 e hidrólise de 1 hora) e cura do filme de silano de 20min a 80°C em estufa.

Nota-se nos diagramas de Bode Fase, que para 2%VS, o ângulo de fase apresenta uma constante de tempo com máximo em torno de 50° na faixa de frequência 10^2 a 10^3 Hz e o início do aparecimento de uma segunda constante de tempo para baixas frequências; já para 5%VS, o ângulo de fase apresenta duas constantes de tempo com máximos em torno de 50° e 55° com deslocamento das frequências para as duas constantes de tempo. Já para o diagrama de Bode $|Z|$, o valor de $|Z|$ sofre um aumento considerável de 400Ω para 9000Ω , se comparado com o diagrama que representa 2%VS.

Para efeito de consulta, os diagramas de EIE na concentração de 2%VS aplicada sobre Zn/Co em NaCl 0,1M (Solução pH 5,5 e 1 hora de hidrólise da solução) encontram-se em anexo.

De acordo com [van Ooij et. al, 1999], o aumento da concentração de silano no filme favorece a proteção por efeito barreira, sendo que seus resultados foram baseados nas medidas das espessuras dos filmes em diferentes concentrações. Os autores observaram que estas eram linearmente dependentes do teor da concentração de silano existente. Tomando por base as observações de [van Ooij et. al, 1999] e [Franquet, 2003], o aumento do $|Z|$ para baixas frequências pode estar relacionado ao efeito barreira.

A Figura 4.3.3, apresenta os diagramas obtidos pela EIE para 5%VS aplicado sobre Zn/Fe. Observa-se no gráfico de Nyquist 4.3.3(A), que em 0min de imersão um único arco capacitivo é apresentado, tendo um valor limite de resistência entre 3500 e 4000Ω . Na ampliação da figura, 4.3.3(A') podemos notar que, tanto para 280min e 520min de imersão, os arcos capacitivos com valores de máximos nas frequências de $0,15$ e $0,1\text{Hz}$, respectivamente, tendem a encontrar o eixo de Z' entre 1000 a 1100Ω , o que indica estabilidade do sistema silano/substrato em 520min de imersão.

No diagrama de Bode $|Z|$ Figura 4.3.3(B), observa-se uma queda nos valores de $|Z|$ no intervalo de frequência entre 10^{-2} a 10^1 Hz. Para os tempos de imersão de 40min, 280min e 520min, entre as frequências de 10^{-2} a 10^3 Hz, o valor de $|Z|$ praticamente não sofre alteração, porém com valores de $|Z|$ acima dos da liga de Zn/Fe.

No diagrama de Bode Fase Figura 4.3.3(C), observa-se a presença de duas constantes de tempo, sendo uma na faixa de 10^0 a 10^2 e ângulo de fase com máximo em 40° e uma segunda constante de tempo na faixa de 10^{-1} a 10^1 Hz, podendo-se notar uma diminuição no valor do ângulo de fase com o tempo de imersão; deve-se destacar que essa variação é maior para os tempos de 0min e 40min e bem menor para os tempos de 280min e 520min de imersão.

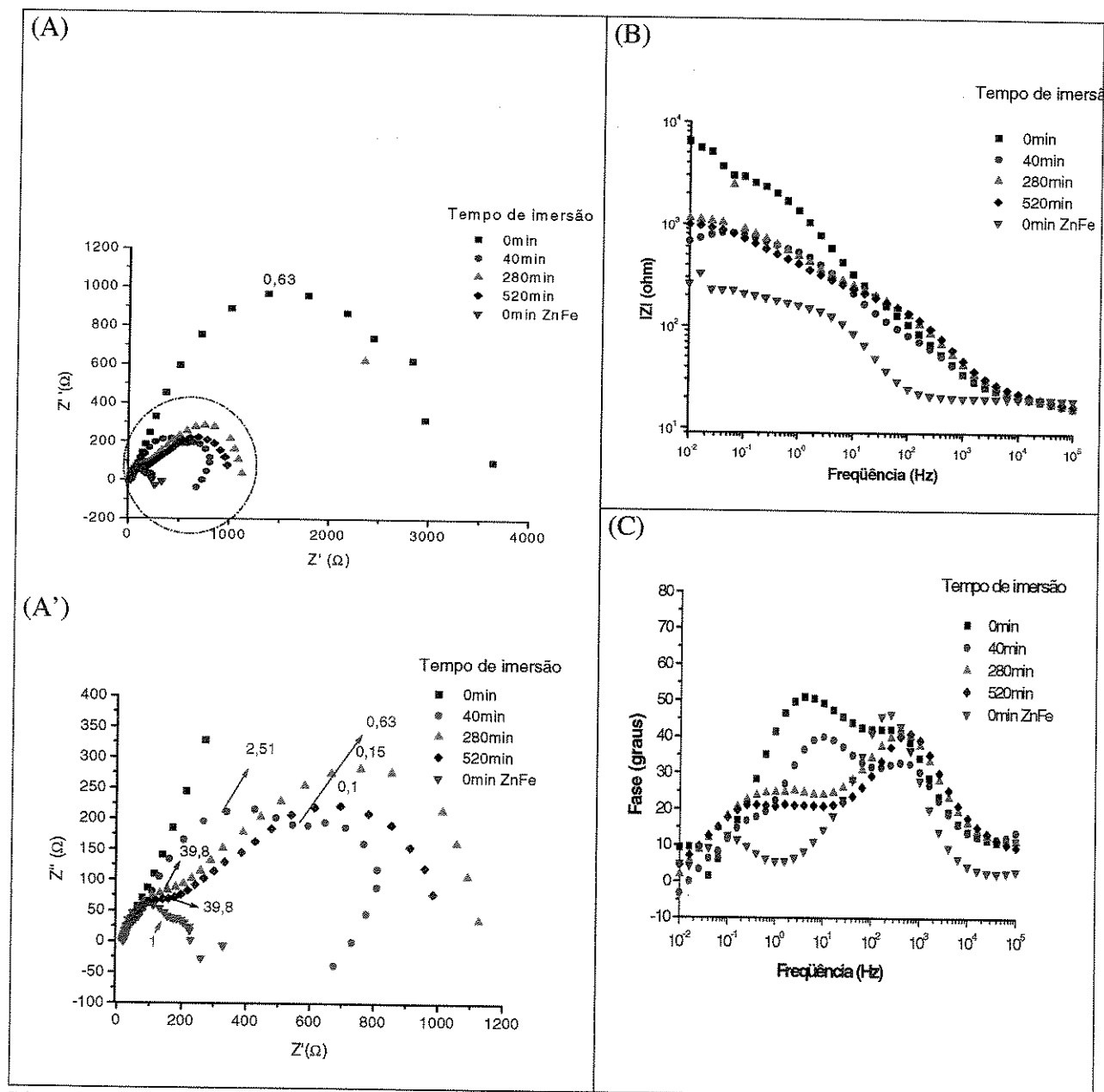


Figura 4.3.3 - Diagramas de EIE para 5%VS aplicado sobre Zn/Fe em NaCl 0,1M. (Solução de silano: pH 5,5 e hidrólise de 1 hora) e cura do filme de silano de 20min a 80°C em estufa. (A) Diagrama de Nyquist, (B) Diagrama de Bode $|Z|$ e (C) Diagrama de Fase.

A Figura 4.3.4, apresenta os diagramas comparativos da influência que o aumento da concentração de 2%VS para 5%VS produz no filme que reveste o substrato de Zn/Fe.

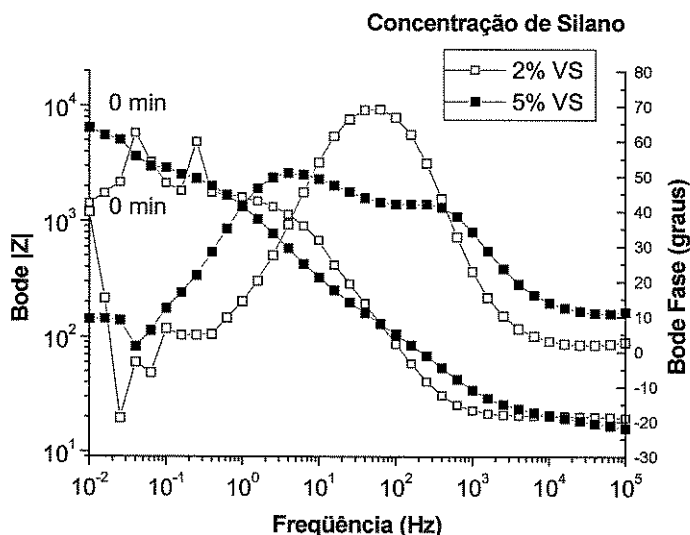


Figura 4.3.4 –Diagramas de Bode $|Z|$ e Fase para 2%VS e 5%VS aplicados sobre Zn/Fe em NaCl 0,1M (Solução de silano: pH 5,5 e hidrólise de 1 hora) em tempo 0 minuto de imersão e cura do filme de 20min a 80°C.

Nota-se nos diagramas de Bode Fase, que para 2%VS aplicado sobre Zn/Fe, o ângulo de fase apresenta uma constante de tempo com máximo em torno de 70° e indicação de uma segunda constante de tempo na região de baixas frequências; já para 5%VS aplicado sobre Zn/Fe, o ângulo de fase apresenta duas constantes de tempo abrangendo frequências entre 10^{-1} a 10^2 e 10^2 a 10^3 Hz e máximos em torno de 55° e 40°, respectivamente. [Franquet et. al, 2003], afirma que as reações dos grupos silanol (Si-OH), que reticularão e formarão ligações siloxano (Si-O-Si) são aceleradas pela ação da temperatura. Já para os diagramas de Bode $|Z|$, em baixas frequências, o valor de $|Z|$ sofre um aumento de 1500Ω para 7000Ω; o que pode ser uma indicação de que o aumento da concentração de silano melhora as propriedades de barreira do filme, conforme já discutido anteriormente.

Para efeito de consulta, os diagramas de EIE para 2%VS aplicada sobre Zn/Fe encontram-se em anexo I.

A Figura 4.3.5, apresenta os diagramas de Bode para 5%UPS pH 8,5 aplicado sobre Zn/Co. Na Figura 4.3.5(A), nota-se que 280min e 520min, no intervalo de frequências de 10^{-2} a 10^1 Hz, o sistema permanece estável, com valores de $|Z|$ de 600Ω acima do valor de $|Z|$ para o substrato de Zn/Co sem revestimento em (t_0) de imersão. Para o gráfico 4.3.5(B), o ângulo de fase para os tempos de imersão de 280min e 520min apresenta duas constantes de tempo com máximos em 20° e 35° , nos intervalos de frequências de 10^{-1} a 10^0 e 10^0 a 10^2 , respectivamente. O gráfico de fase mostra uma maior variação nas constantes de tempo para regiões de mais altas frequências observando-se, inclusive, um maior ângulo para a imersão de 40min do que para a de 0min; fato que pode estar relacionado ao fenômeno de intumescimento, levando-se em consideração as características hidrofílicas deste silano. Nota-se também, que as regiões das constantes de tempo estão muito próximas das constantes de tempo da liga eletrodepositada de Zn/Co.

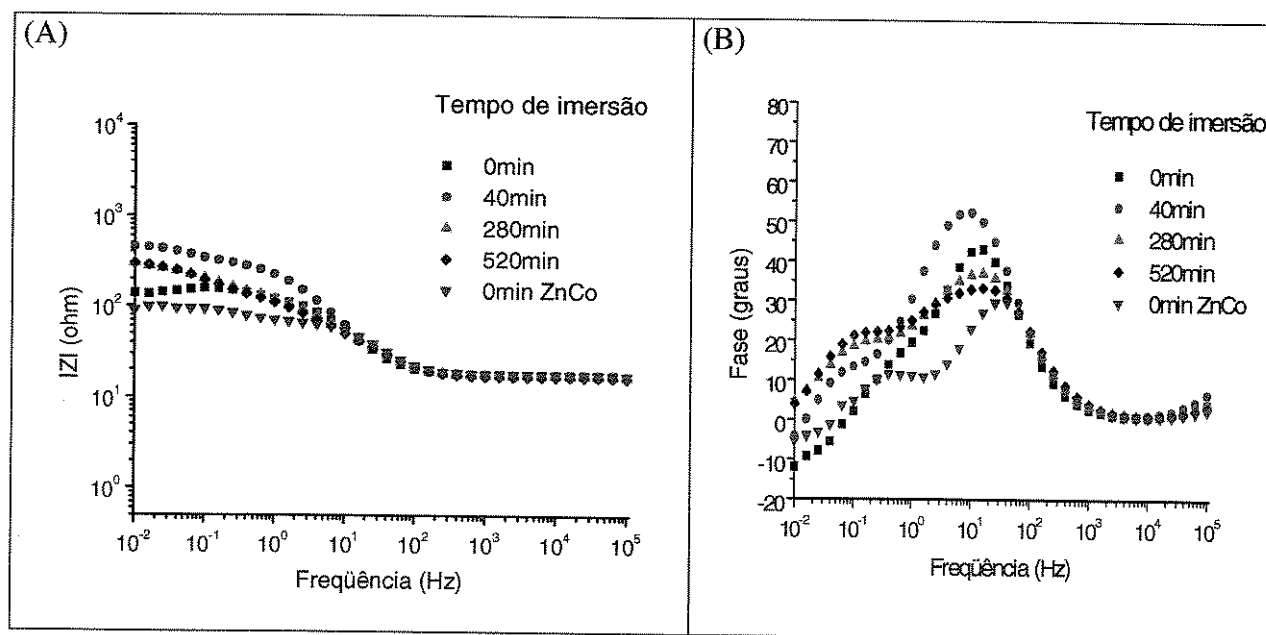


Figura 4.3.5- Diagramas de EIE para 5%UPS aplicado sobre Zn/Co em NaCl 0,1M (Solução de silano: pH 8,5 e hidrólise de 1 hora) e cura de 20min a 80°C . (A) Diagrama de Bode $|Z|$ e (B) Diagrama de Bode Fase

A Figura 4.3.6, apresenta os diagramas de Bode para 5%UPS pH 8,5 aplicado sobre Zn/Fe. Na Figura 4.3.6(A), nota-se que, em 280min e 520min no intervalo de frequências de 10^0 a 10^2

Hz, o sistema apresenta valores de $|Z|$ praticamente iguais ao do substrato Zn/Fe em (t_0) imersão. No tempo de 40min de imersão, para baixas frequências, nota-se um aumento do $|Z|$ em relação a 0min de imersão, sugerindo certo intumescimento da película. Para o gráfico de Bode Fase 4.3.6(B), este comportamento é representado como uma constante de tempo, com máximo de fase em torno de 45° no intervalo de frequência de 10^{-1} a 10^2 H., O gráfico de ângulo mostra uma maior variação de ângulo no intervalo de frequência de 10^{-1} a 10^2 Hz, com queda no ângulo de máximo em torno de 20° dos tempos de imersão de 0min e 40min para 280min e 520min. Nota-se também, no intervalo de frequência de 10^1 a 10^2 Hz, que a constante de tempo evidenciada está muito próxima da liga eletrodepositada.

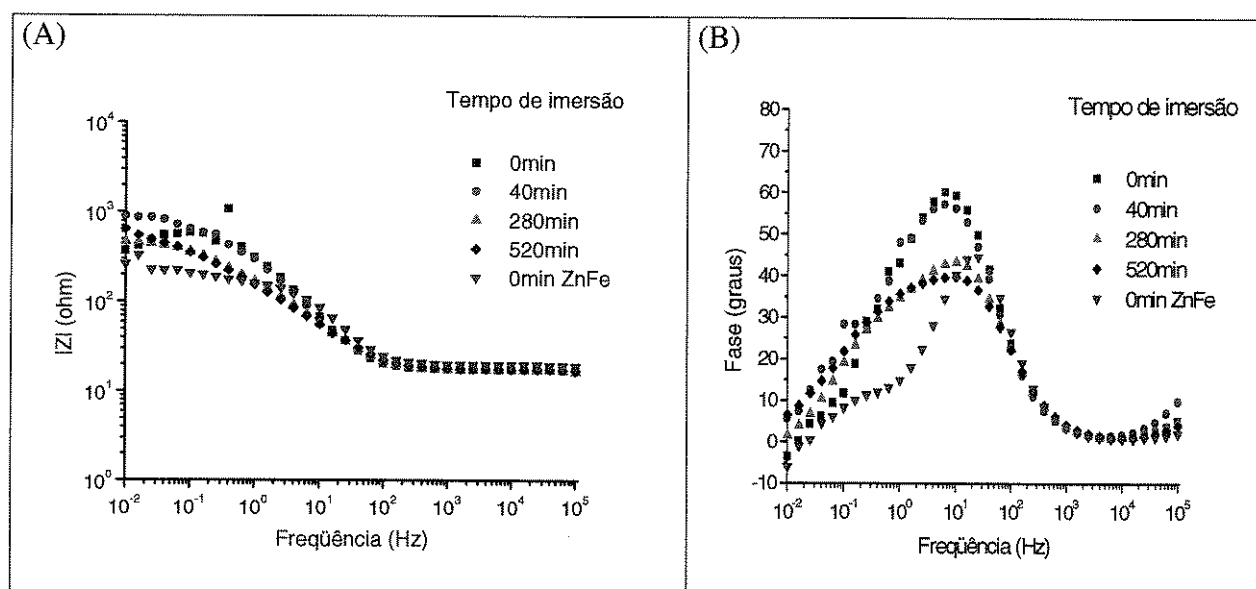


Figura 4.3.6 - Diagramas de EIE para filmes contendo 5% UPS aplicada sobre Zn/Fe em NaCl 0,1M (Solução de silano: pH 8,5 e hidrólise de 1 hora) e cura do filme de silano de 20 min a 80°C . (A) Diagrama de Bode $|Z|$ e (B) Diagrama de Fase.

Para efeito de consulta, os diagramas de EIE para 2%UPS aplicado sobre Zn/Fe e Zn/Co apresentam-se em anexo I.

Os diagramas de EIE comparativos da influência de 2%UPS e 5%UPS aplicados sobre Zn/Fe e Zn/Co não foram aqui apresentados por possuírem pHs de reação de hidrólise diferentes.

4.3.2 – Influência do tempo de hidrólise

Tomando por base os resultados anteriormente apresentados, foi realizado um estudo da influência do aumento de tempo de hidrólise na solução de 5% UPS aplicada sobre o substrato de Zn/Co, uma vez que este apresentou em EIE desempenho muito inferior ao da solução de UPS aplicada sobre Zn/Fe.

O tempo de hidrólise parece ter influenciado de forma significativa à deposição do UPS sobre os substratos estudados, como exemplo cita-se o caso prático ilustrado na figura 4.3.7, que apesar de menos concentrada, a solução de 2%UPS pH 12 apresenta melhores resultados de impedância.

O resultado de 2% UPS pH 12 e tempo de hidrólise de 24 horas, foi utilizado somente para efeito de comparação destas condições de aplicação do filme e um estudo paralelo realizado para a verificação da influência do tempo de hidrólise das soluções em concentração de 5%UPS sobre Zn/Fe e Zn/Co foi conduzido.

Aqui cabe um esclarecimento quanto ao pH 12 da solução de 2%UPS, uma vez que a idéia inicial era testar este silano no pH 8 conforme [Puomi e Fagerholm, 2001]. Na prática, após o acerto de pH da solução 50/50 água/álcool para pH 8, quando da introdução da alíquota que representava 2% em volume de UPS, o pH final da hidrólise de 1 hora medido foi de 12, neste pH após a aplicação do filme sobre o substrato, ocorria escorrimento do mesmo só sendo possível seu depósito após 24 horas de hidrólise, fato este, que deve estar relacionado aos tempos de reação de hidrólise e condensação.

Ajustes de pH com Ácido Acético para o UPS, foi evitado, já que formaria NH_3^+ na solução, o que não era desejável. Um primeiro estudo para as ligas foi então conduzido na solução contendo 2%UPS no pH 12 de reação final de hidrólise. Mais tarde, visando obter informações na faixa de pH 8-9 indicado pela literatura, uma alíquota representando 5% em volume de UPS foi adicionada diretamente sobre a solução 50/50 água/álcool e a presença do

grupo -NH_2 por si só, elevou o valor do pH da solução resultando em 8,5 ao término da reação de hidrólise.

Neste valor de pH, a deposição da solução sobre o substrato, após 1 hora de hidrólise, ocorreu de forma satisfatória sem escorrimento.

A figura 4.3.7, apresenta os diagramas de Bode $|Z|$ e Fase para os diferentes tempos de hidrólise das soluções de UPS aplicados sobre o Zn/Co e Zn/Fe.

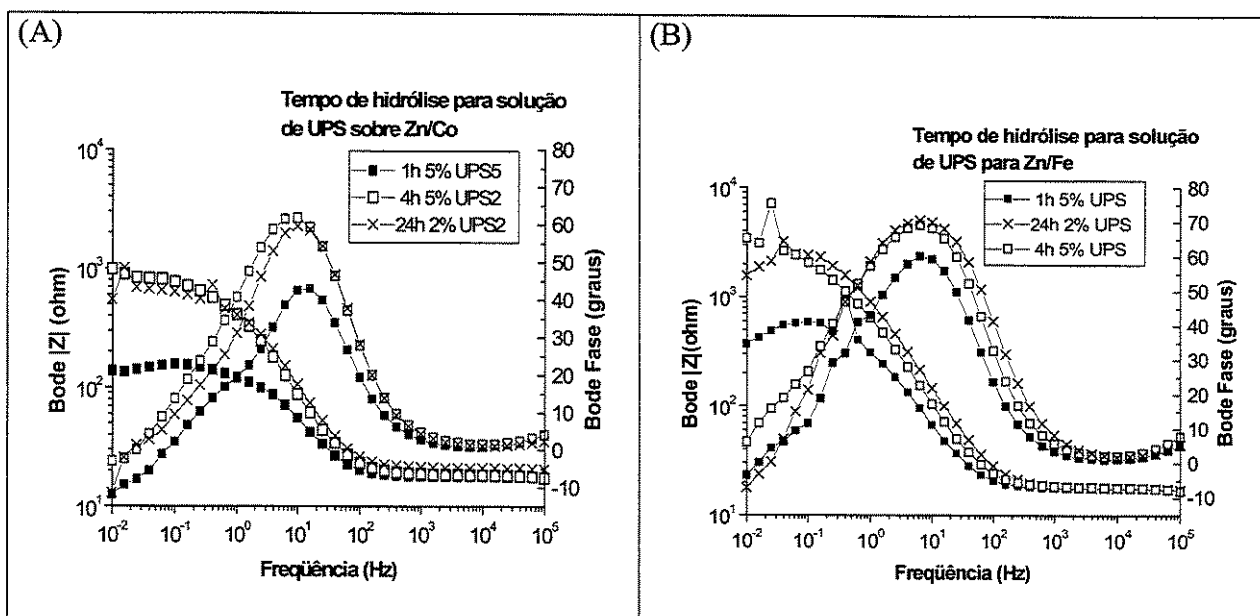


Figura 4.3.7 –Diagramas de Bode $|Z|$ e Fase para 2%UPS e 5%UPS aplicados sobre substratos de Zn/Co (A) e Zn/Fe (B) em tempo 0min de imersão em NaCl 0,1M. (Soluções de silano: pHs 12 e 8,5 e hidrólise em diferentes tempos) e cura do filme de 20min a 80°C .

Tanto nas figuras 4.3.7(A) como 4.3.7(B); podemos notar que o aumento do tempo de hidrólise para as soluções de silano, indica o aumento da impedância em ambos os substratos (Zn/Co e Zn/Fe) revestidos por UPS, porém é notório que às 24h de hidrólise na solução de 2% de UPS ocorreu um desempenho quase que igual ao de 4h de hidrólise da solução de 5% de UPS.

Em 4.3.7(A), o diagrama de Bode $|Z|$ de 1 hora para 4 horas de hidrólise da solução de 5%UPS aplicada sobre Zn/Co; apresenta para baixas frequências um aumento de $|Z|$ de 200Ω para 1000Ω e um aumento de máximo do ângulo de fase de cerca de 20° para médias frequências.

Estas informações sugerem um aumento da capacidade de recobrimento do filme, com o aumento do tempo da reação de hidrólise/condensação na solução contendo silano. Para a figura 4.3.7 (B), nota-se aumento do $|Z|$ de 400Ω para 4500Ω e para o ângulo de fase um aumento em torno de 10° , reafirmando as indicações mencionadas em 4.3.7(A).

As modificações registradas pela impedância em função do aumento de tempo das reações de hidrólise/condensação da solução contendo 5%UPS, devem estar associadas a estrutura química do UPS, possuidora de trialcóxissilanos. Assim sendo, quanto maior o tempo das reações de hidrólise/condensação, maior é o tamanho da cadeia polimérica resultante e melhor é o recobrimento do filme sobre o substrato, o que justificaria o aumento da capacidade de barreira do mesmo registrado pela EIE.

4.3.3 – Influência do pH

Segundo [Plueddemann, 1991], os trialcóxissilanos, $Rsi(OR^I)_3$, se hidrolisam em vários passos em água para originar os silanóis correspondentes, os quais finalmente se condensam em siloxanos. As velocidades de ambas reações são fortemente dependentes do pH, mas sob condições ótimas a hidrólise é relativamente rápida, enquanto que a reação de condensação pode ser mais lenta

A figura 4.3.8, apresenta os gráficos comparativos de Bode $|Z|$ e Fase da influência do pH de hidrólise nas soluções de silano aplicadas sobre Zn/Co e Zn/Fe. Nota-se, tanto em 4.3.8(A) como em 4.3.8(B) aumento nos diagramas de Bode $|Z|$ dos valores de módulo de Z e nos diagramas de Bode Fase, aumento dos máximos dos ângulos de fase para as soluções de VS em pH 5,5 de hidrólise tanto sobre Zn/Co como sobre Zn/Fe em relação ao pH 7,0 de hidrólise das soluções de VS sobre os mesmos substratos. [Ooij ,2000], enfatizou que, para otimizar o máximo de hidrólise com o mínimo de autopolimerização, é preferível uma faixa operacional de pH entre 4 e 5 para a deposição do silano.

Na prática a solução hidrolisada de VS começa a turvar rapidamente em pH 7, o que confirma que a reação de policondensação é bastante favorecida neste pH; conseqüentemente, a

precipitação em forma de polissiloxano torna indisponíveis grupos OH (hidroxilas ácidas) que reagiriam com as OH (hidroxilas básicas) presentes na superfície dos substratos (Zn/Fe e Zn/Co) ativados por NaOH, prejudicando a adesão da monocamada de filme do silano, o que justificaria a queda de impedância registrada neste sistema.

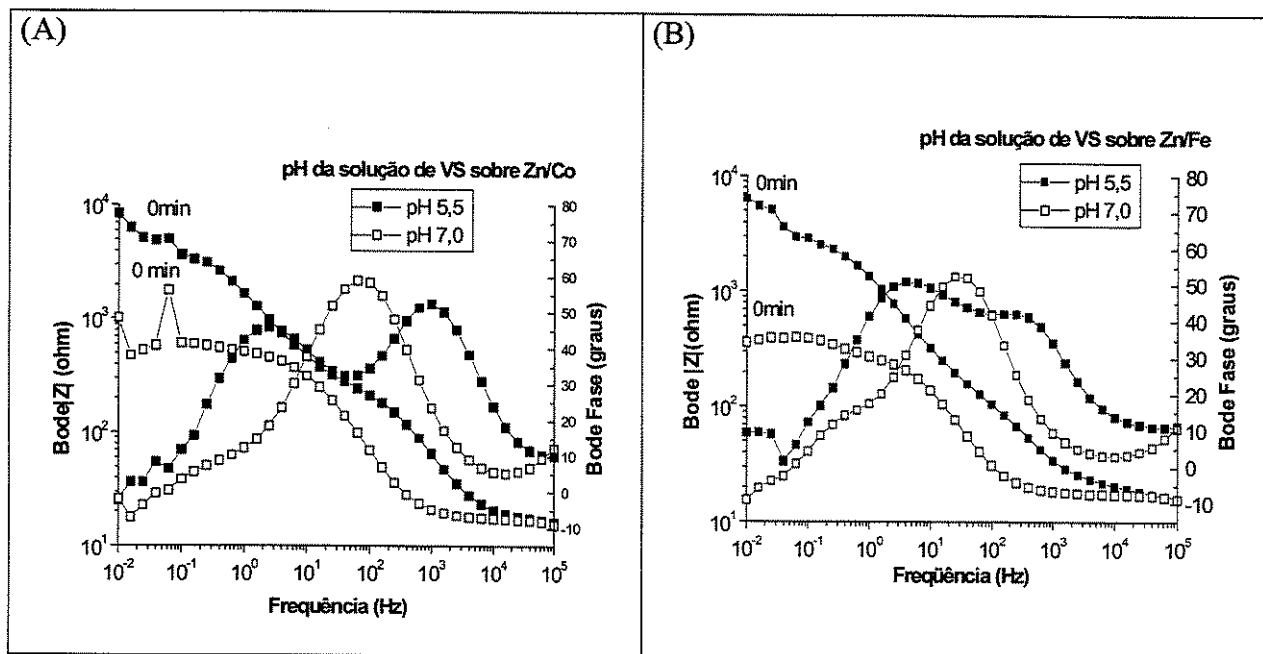


Figura 4.3.8: Diagramas de Bode $|Z|$ e Fase para 5%VS aplicado sobre Zn/Co 4.3.8 (A) e Zn/Fe 4.3.8 (B) em tempo 0min de imersão em NaCl 0,1M. (Soluções de silano: pH 5,5 e 7,0 e 1 hora de hidrólise) e cura de 20 min a 80°C.

Em pH 5,5 de hidrólise da solução de VS a autocondensação é mais lenta se comparada ao pH 7. Na prática, nota-se que a solução de VS neste pH chega a ficar semanas sem turvar. As duas constantes de tempo registradas nos diagramas de fase indicam fenômenos provenientes das alterações estruturais nas superfícies dos filmes e a existência de um maior número de ligações do tipo (-Si-O-Si-) e (Si-O-Me) presentes no filme depositado, poderia justificar estas modificações. Este aspecto será analisado posteriormente quando da apresentação dos resultados de EDS e XPS.

A figura 4.3.9, apresenta os diagramas de Bode comparativos da influência do pH de hidrólise das soluções de 5%VS e 5%UPS aplicadas sobre substrato galvanizado. Observa-se que o aço galvanizado recoberto por 5%VS no pH 5,5 sugere ser o melhor sistema; visto que, o

gráfico de fase apresenta duas constantes de tempo com máximos de ângulos de fase em torno de 60° na faixa de frequências de 10^0 a 10^2 e no intervalo de frequências de 10^2 a 10^4 em torno de 35° e valor de $|Z|$ de 2000Ω para baixas frequências. O UPS com pH 8,5 apresenta ser o segundo melhor em resultado de impedância, com duas constantes de tempo com máximos de ângulo de fase a 20° para baixas frequências e 60° para médias frequências e valor de $|Z|$ em baixas frequências de 300Ω . O pH 7 de hidrólise de 5%VS aplicado sobre substrato galvanizado mostrou através dos resultados de EIE, ser o mais ineficaz sobre substrato galvanizado. Este estudo de pHs sobre o aço galvanizado, confirma indicações da literatura a respeito das melhores faixas de pHs a serem trabalhadas para os silanos VS e UPS, sobre substratos à base de zinco.

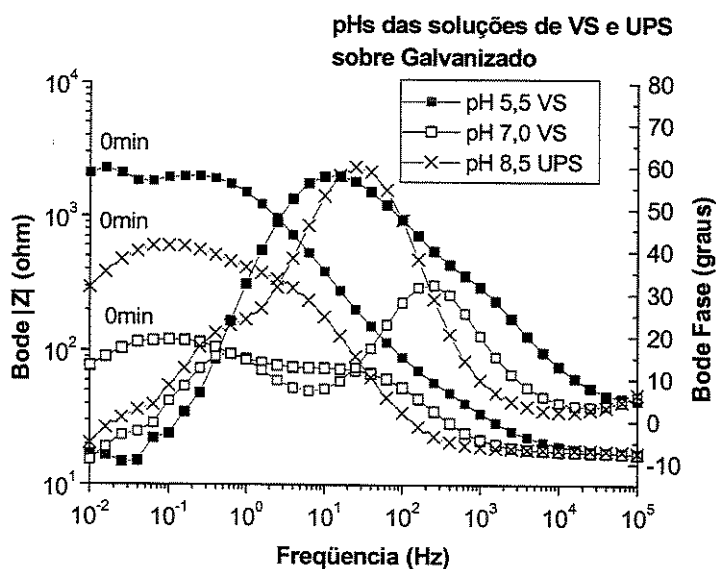


Figura 4.3.9 –Diagramas de Bode $|Z|$ e Fase para 5%VS aplicado sobre galvanizado (pHs 5,5 e 7,0 e hidrólise de 1 hora) e 5%UPS aplicado sobre galvanizado (Solução de silano: pH 8,5 e 1 hora de hidrólise) em tempo 0min de imersão de NaCl 0,1M e Cura: 20min a 80°C .

4.3.4 – Influência do tempo de cura e secagem dos filmes

Buscando conhecer o comportamento dos filmes de VS e UPS em um tempo maior de cura sobre os substratos à base de zinco, as amostras foram submetidas a 140min a 80°C em estufa,

[Montemor et al., 2000] utilizaram para silanos testados sobre aço galvanizado, uma cura a 80°C por 20 minutos.

[Franquet et al., 2003] afirmam, que as reações dos grupos silanol (Si-OH) que reticularão e formarão ligações siloxano (Si-O-Si) são aceleradas pela ação da temperatura, conduzindo assim ao aumento da densidade deste polímero.

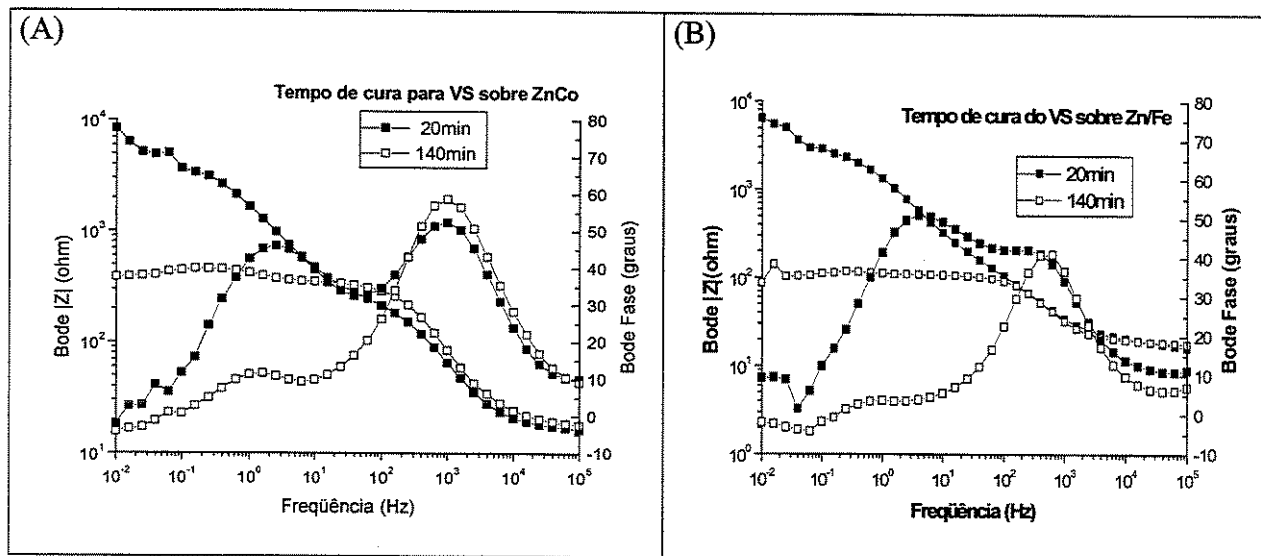


Figura 4.3.10–Diagramas de Bode $|Z|$ e Fase para 5%VS aplicado sobre Zn/Co e Zn/Fe em tempo 0min de imersão em NaCl 0,1M (Solução de silano: pH 5,5 e hidrólise de 1 hora) e cura em diferentes tempos.

Na figura 4.3.10 (A), podemos notar no diagrama de Bode $|Z|$ uma grande queda nos valores de $|Z|$ e de ângulo de fase na primeira constante de tempo seguida de um aumento para a segunda constante nos máximos de fase no intervalo de frequências de 10^2 a 10^4 Hz com cura de 2h e 20min do filme de 5%VS aplicado sobre Zn/Co. Para a figura 4.3.10 (B), nota-se o mesmo comportamento referente ao $|Z|$, ou seja, uma grande queda em seu valor; já para o ângulo de fase temos uma queda ainda maior para a primeira constante de tempo com máximo em torno de 0° na faixa de 10^{-1} a 10^0 enquanto que a segunda se mantém com máximo de ângulo de fase em 40° no intervalo de frequências de 10^2 a 10^4 . As modificações observadas nos diagramas, indicam quedas significativas do efeito barreira do filme após 140min de cura e secagem, o que sugere alterações da natureza do filme provavelmente devido ao excesso de exposição do filme a

temperatura de 80°C em estufa, levando-se em consideração que a estabilidade do grupo funcional pode ter sido afetada.

Buscando compreender melhor este comportamento registrado em EIE, um estudo da influência do tempo de imersão em solução de NaCl 0,1M sobre os filmes curados após 140min foi realizado.

A figura 4.3.11 apresenta os diagramas de EIE para os filme contendo 5% de VS aplicado sobre Zn/Co com 140min de cura do filme. Observa-se na Figura 4.3.11 que a cura do filme de silano por 140min, induziu uma modificação importante dos diagramas de impedância em que o filme é representado pelo VS. Na figura 4.3.11(A), é registrado um aumento constante do $|Z|$ no diagrama de Bode $|Z|$ até 280min e que, em 520min este valor cai. Em 4.3.11(B) este comportamento é representado com duas constantes de tempo: uma para baixas frequências e outra na faixa de frequências da 10^2 a 10^4 Hz, o que parece indica resistência ao fenômeno de intumescimento do filme.

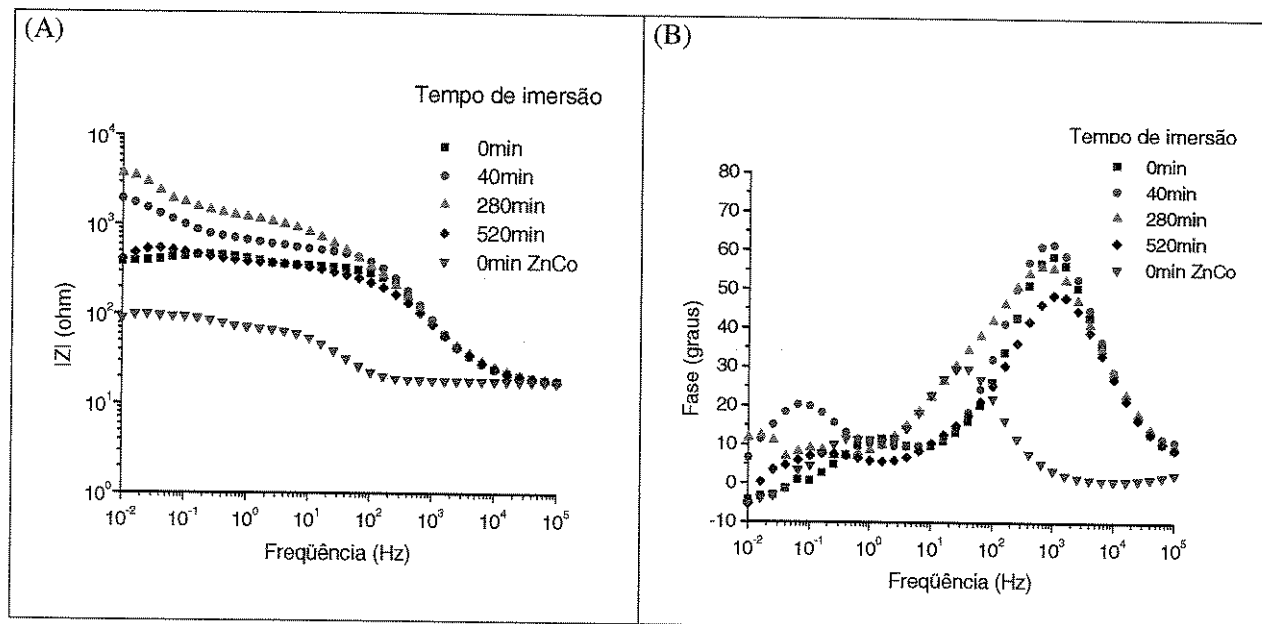


Figura 4.3.11- Diagramas de EIE para 5% VS aplicado sobre Zn/Co em NaCl 0,1M (Solução de silano: pH 5,5 e 1 hora de hidrólise) e cura de 2 horas e 20 min a 80°C. (A) Gráfico de Bode Fase e (B) Gráfico de Bode $|Z|$.

Este fenômeno pode ser explicado quando polímeros desidratados são postos em água visto que, uma força motriz osmótica fará com que a água entre nas regiões sem água do polímero. Fortes interações entre grupos funcionais no polímero com a água (p.ex. ligações de hidrogênio) aumentarão a força motriz para o intumescimento. À medida que a água penetra na película, as cadeias poliméricas inicialmente desorganizadas, tornam-se mais estendidas promovendo sua expansão, reordenação. Este processo de reordenação é desfavorecido entropicamente causando então, a ocorrência de uma força resistente à expansão do polímero. Quando a força osmótica da água para dentro do polímero é balanceada pela força exercida pela cadeia polimérica em resistir ao processo de expansão, o equilíbrio de intumescimento foi atingido [Ratner, 1989], isto provavelmente ocorreu às 280min registrado pela impedância. Se as cadeias poliméricas forem inflexíveis, o intumescimento será inibido devido ao aumento da resistência à deformação das configurações de equilíbrio. Não havendo mais volume livre, a água poderá então atingir o substrato em algum ponto podendo explicar a queda de impedância em 520min.

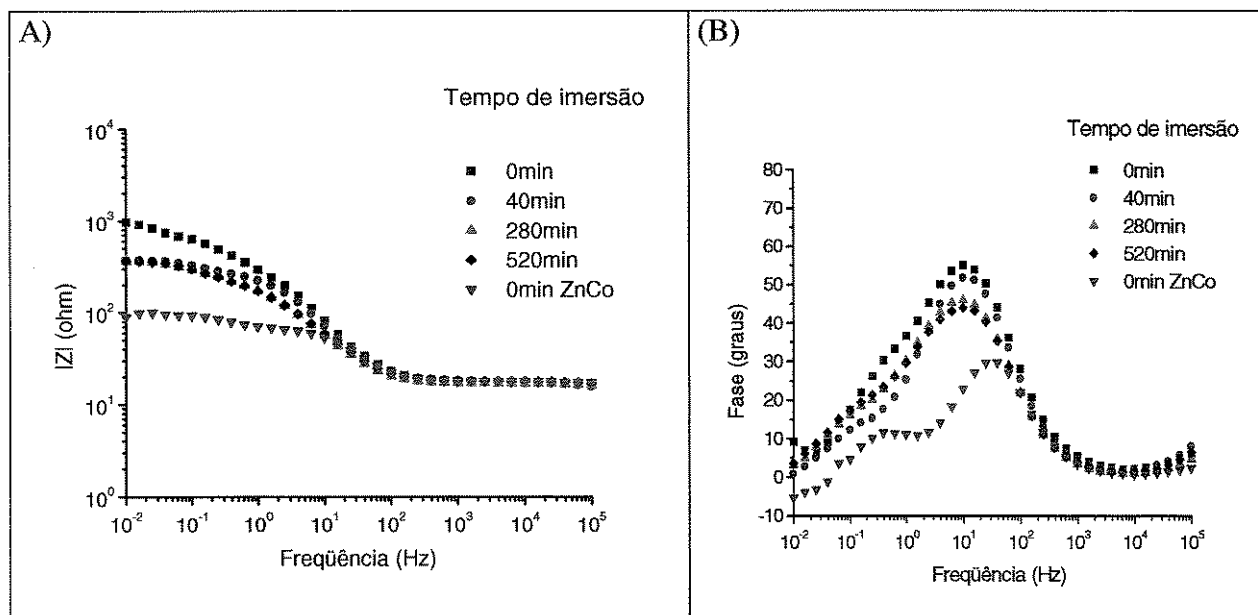


Figura 4.3.12: Diagramas de EIE para filmes contendo 5% UPS aplicado sobre Zn/Co em NaCl 0,1M. (Solução de silano: pH 8,5 e 1 hora hidrólise) e cura de 2 horas e 20 min a 80°C. (A) Gráfico de Bode $|Z|$ e (B) Gráfico de Fase.

A figura 4.3.12, apresenta os diagramas de EIE para os filmes contendo 5% de UPS em pH 8,5 com hidrólise de 1 hora sobre Zn/Co. Observa-se em 4.3.12(A), no diagrama de Bode $|Z|$ queda nos valores de $|Z|$ para médias e baixas frequências e no diagrama de Bode Fase 4.3.12(B),

queda nos máximos dos ângulos das constantes de tempo para médias frequências. Neste caso o fenômeno de intumescimento observado, indica um comportamento característico do silano UPS, devido sua natureza hidrofílica, ou seja, interações polares entre o filme e água fazem com que a solução salina penetre mais rapidamente no filme reduzindo com o tempo a propriedade como barreira do filme. Esta afinidade com a água foi comprovada com os ensaios realizados de ângulo de contato na seção 4.8, que será apresentada posteriormente.

A figura 4.3.13, apresenta os diagramas de Bode comparativos da influência da temperatura de cura das soluções de 5%UPS sobre dois diferentes substratos.

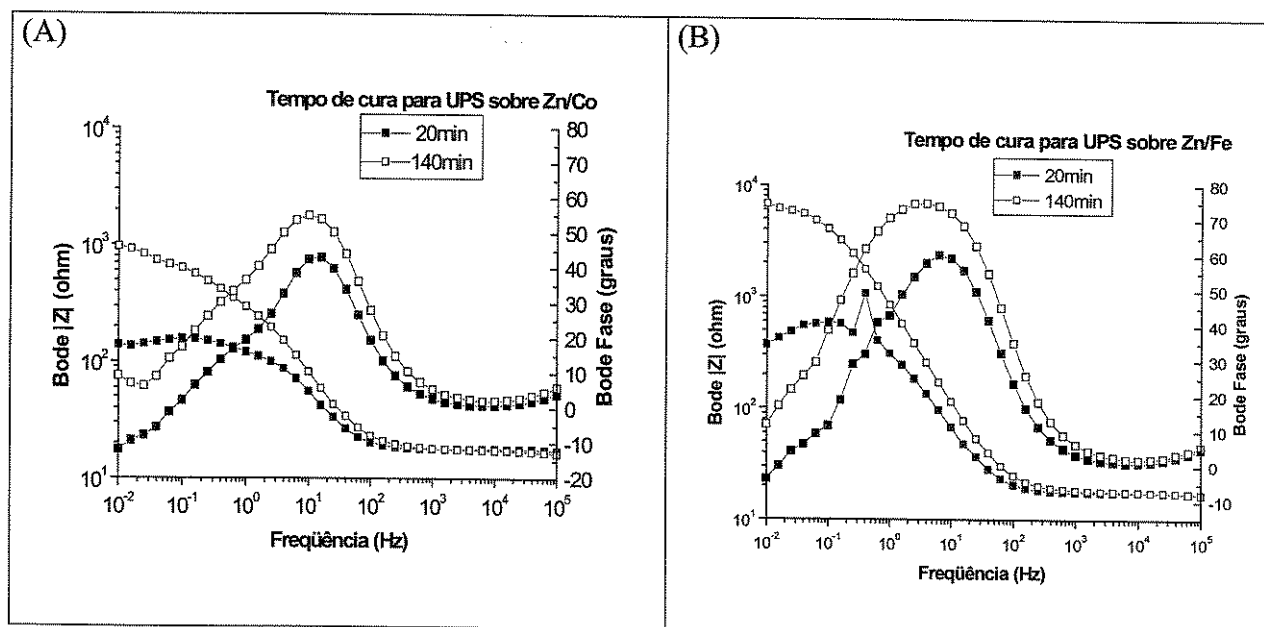


Figura 4.3.13–Diagramas de Bode $|Z|$ e Fase para 5%UPS aplicado sobre Zn/Co e sobre Zn/Fe em tempo 0min de imersão em NaCl0,1M (Solução de silano: pH8,5 e 1 hora de hidrólise) e cura em diferentes tempos.

Os gráficos representados pelas figuras 4.3.13(A) e 4.3.13(B), revelam aumento de impedância provocada pelo aumento de tempo de secagem dos filmes UPS tanto sobre o substrato Zn/Co como de Zn/Fe. Em 4.3.13(A), o aumento mencionado é registrado no diagrama de fase de 20min para 140min de cura do filme com um aumento do máximo de fase em 15° e aumento do valor de $|Z|$ de 900Ω para o diagrama de Bode. Na figura 4.3.13(B), o efeito da cura e o de remoção de água adsorvida, é ainda mais evidente no diagrama de fase que registra de 20min para 140min de cura do UPS um aumento do máximo de fase 20° e para Bode $|Z|$ aumento

no valor de $|Z|$ de 6400Ω . O comportamento registrado pela técnica de EIE indica um aumento de barreira dos filmes.

4.3.5 - Comportamento dos silanos nos diferentes substratos

A Figura 4.3.14, apresenta uma análise comparativa da aplicação de 5%VS e 5%UPS sobre os diferentes substratos. Na figura 4.3.14 (A), observa-se nos diagramas de Bode $|Z|$ que o comportamento do silano sobre os substratos eletrodepositados apresenta valores de $|Z|$ superiores ao depósito sobre aço galvanizado. Para os diagramas de Bode Fase, o aço galvanizado apresenta uma ligeira superioridade no ângulo de fase de 10° em relação ao Zn/Fe e 30° em relação ao Zn/Co no intervalo de frequência de 10^1 a 10^2 Hz. [Ooij e Child, 1998] em seus estudos, relataram que os seus melhores resultados com o aço HDG pintado foram obtidos pelo tratamento com VS, e de acordo com esta afirmação, foi verificada na prática, através dos diagramas de EIE, a eficiência dos depósitos deste silano aplicado sobre Zn/Fe e Zn/Co. Se compararmos os sistemas Zn/Co e Zn/Fe revestidos por 5%VS, temos para o sistema Zn/Co um melhor desempenho como barreira.

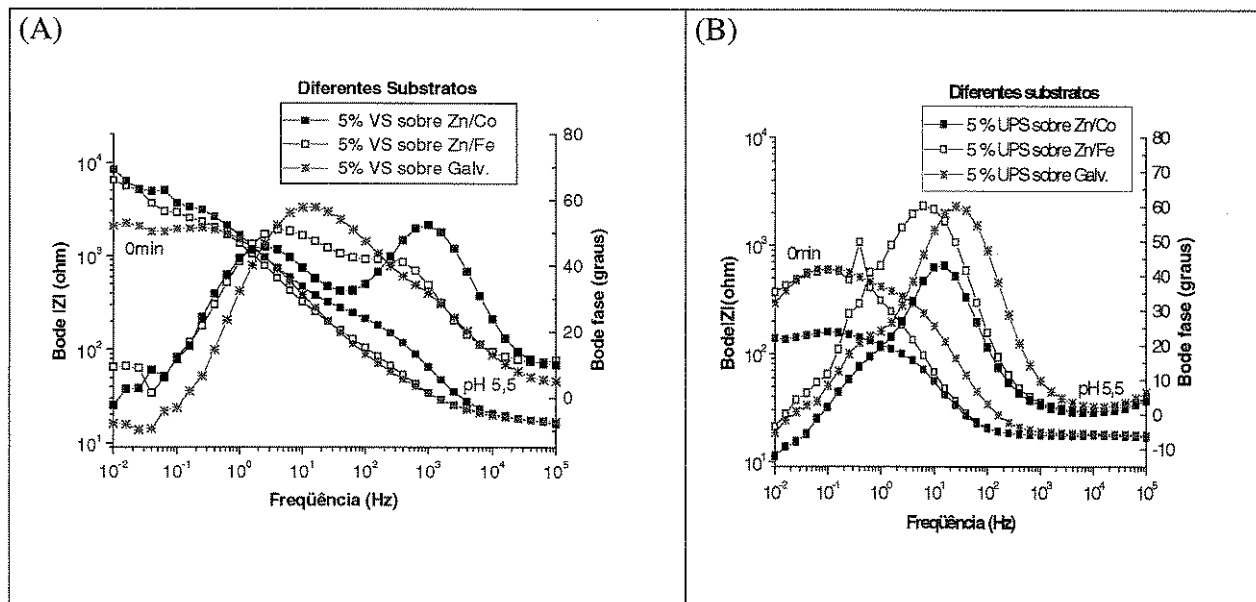


Figura 4.3.14 - Diagramas de EIE para 5%VS e 5%UPS aplicadas sobre diferentes substratos em t_0 de imersão em NaCl 0,1M. (Solução de hidrólise: pH 5,5 para 5%VS e 8,5 para 5%UPS e hidrólise de 1 hora) cura dos filmes em 20min a 80°C . (A) Diagrama de Bode $|Z|$ e Fase para 5%VS e (B) Diagrama de Bode $|Z|$ e Fase para 5%UPS.

As análises de XPS (Espectroscopia Fotoelétrica de Emissão de Raios-X) apresentadas na seção 4.4, confirmam as indicações dos resultados de EIE sobre o melhor desempenho como barreira do filme 5%VS aplicado sobre Zn/Co em relação 5%VS aplicado sobre Zn/Fe, com o maior teor de Silício (Si) sobre esse sistema silano/substrato.

Na figura 4.3.14(B), o sistema contendo 5% UPS aplicado sobre Zn/Fe apresenta valor de $|Z|$ praticamente igual ao do aço galvanizado em baixas frequências e ângulo de fase com máximo evidenciado em 60° , tendo como único diferencial, seu deslocamento à esquerda do ângulo de fase do aço galvanizado entre as frequências de 10^0 e 10^2 Hz. O UPS aplicado sobre o Zn/Co, como pode ser observado nos mesmos diagramas, não apresentou propriedades satisfatórias de barreira. Neste caso, as análises de XPS apresentadas posteriormente também revelam maior teor de Silício no sistema 5%UPS aplicado sobre Zn/Fe em relação ao Zn/Co.

4.4- Análise de XPS (Espectroscopia Fotoelétrica de emissão de Raio-X)

A análise por XPS foi utilizada para estimar a presença e concentração de grupos funcionais nas películas. É uma técnica capaz de analisar as primeiras camadas atômicas (20-50 Å), tanto de composição elementar quanto de ambiente químico.

[Puomi e Fagerholm, 2001], utilizaram XPS para investigar a composição química dos silanos UPS e VS em superfície galvanizada por imersão (HDG) tratadas com os silanos UPS e VS, em seus estudos concluíram que o Silício (Si) se originava do silano e o Zinco (Zn) do material a ser protegido. Portanto, a razão Si/Zn foi tomada como medida da proteção do metal tratado com γ -UPS e VS.

De acordo com a composição em porcentagem atômica dos elementos da Tabela 4.1, tem-se para o substrato Zn/Co com 5%VS uma relação Si/Zn de 114,92 e para o mesmo substrato com 5%UPS relação Si/Zn de 20,99 ou seja, uma razão 5,5 vezes maior de proteção para o VS em relação ao UPS. Para o substrato de Zn/Fe com 5%VS tem-se uma relação Si/Zn de 54,96 e para o mesmo substrato com 5%UPS de 159,35 ou seja, uma razão cerca de 3 vezes maior de proteção para o UPS em relação ao VS.

Para efeito de consulta os espectros de XPS encontram-se em Anexo IV.

Tabela 4.1 - Composição em Porcentagem Atômica dos Elementos

Zn/Fe		Zn/Co	
5% VS	5% UPS	5% VS	5% UPS
C 1s 82.85746	C 1s 80.35282	C 1s 76.82516	C 1s 70.40501
Zn 2p 8.037964E-02	Zn 2p 0.28143	Zn 2p 0.19852	Zn 2p 6.101128E-02
Si 2p 9.23688	Si 2p 5.90683	Si 2p 10.90968	Si 2p 9.72222
O 1s 7.82529	O 1s 11.77619	O 1s 11.88208	O 1s 13.47663
	N 1s 1.68274	Fe 2p 0.18456	C 1s 70.40501
			N 1s 6.23119

Tabela 4.2 – Razão Si/Zn de acordo com os valores da Tabela 4.1

<i>amostras</i>	<i>Razão Si/Zn</i>
<i>Zn/Co com 5%VS</i>	114.92
<i>Zn/Co com 5%UPS</i>	20.99
<i>Zn/Fe com 5%VS</i>	54.96
<i>Zn/Fe com 5%UPS</i>	159.35

4.5 – Resultados das Micrografias

[Yuan e Ooij, 1997] usaram o zinco puro polido, como modelo para o aço galvanizado para estudo da interação entre silanos organofuncionais e a superfície do zinco. Estudaram o efeito de diferentes parâmetros de aplicação sobre a espessura, a energia de superfície, a estrutura química e a topografia dos filmes de γ -UPS e γ -aminopropiltrietoxissilano (γ -APS) aplicados a partir de soluções aquosas do silano.

As figuras abaixo expostas, são imagens realizadas no Microscópio Olympus BX 60M com amplitude de 500X observadas com Luz Polarizada. Estas imagens conseguem fornecer noções de uniformidade do recobrimento, ou seja, como os filmes foram distribuídos sobre os diferentes substratos com destaque para o plano e a superfície dos mesmos.

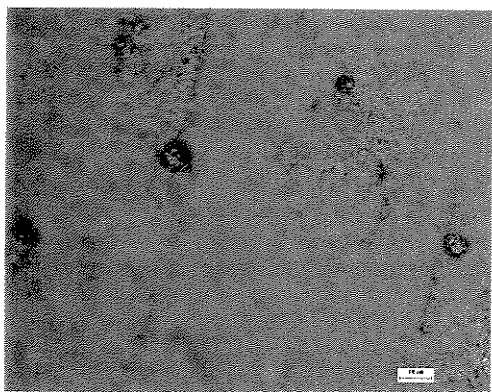


Figura 4.5.1- Zn/Co sem revestimento destaque para a superfície dos grãos.

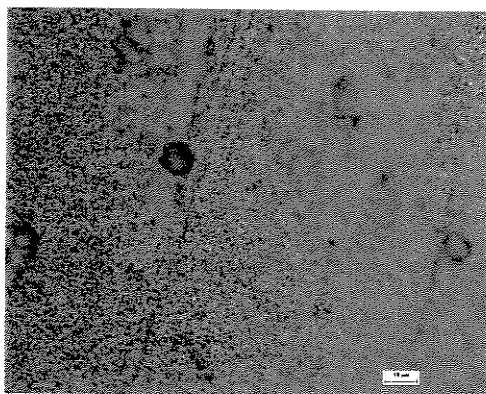


Figura 4.5.2- Zn/Co sem revestimento destaque para o relevo do plano.

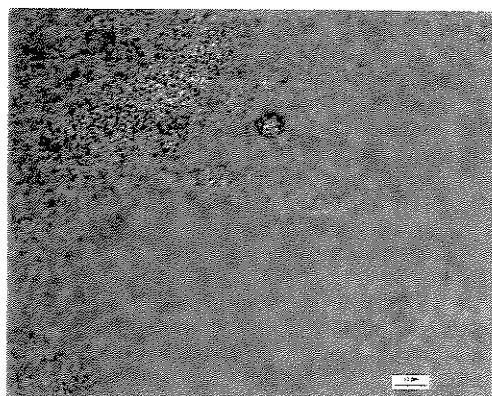


Figura 4.5.3- Zn/Co com 5% VS pH 5,5 destaque para a superfície.

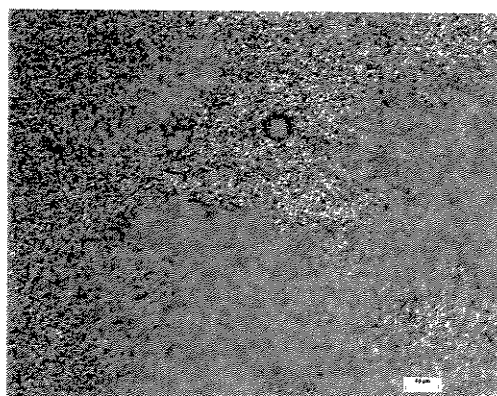


Figura 4.5.4- Zn/Co com 5% VS pH 5,5 destaque para o plano.

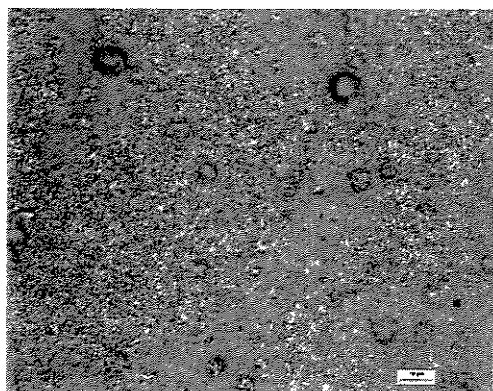


Figura 4.5.5- Zn/Co com 5% UPS pH 8,5 destaque para a superfície.

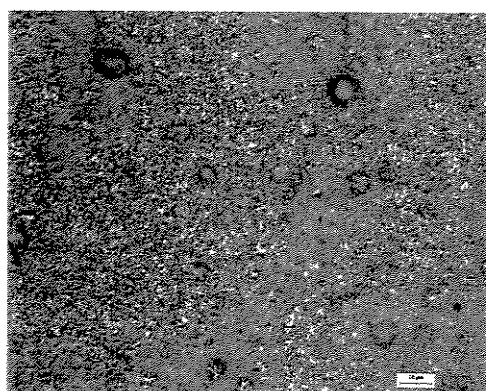


Figura 4.5.6- Zn/Co com 5% UPS pH 8,5 destaque para o plano.

Nota-se nestas imagens imperfeições dos depósitos dos filmes de silano sobre os substratos, mais claramente visualizadas nas figuras 4.5.9; 4.5.10; 4.5.11 e 4.5.12 que são os depósitos dos filmes de silanos realizados sobre o substrato de Zn/Fe.

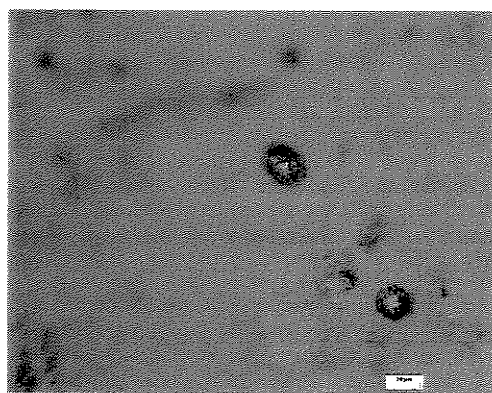


Figura 4.5.7- Zn/Fe sem revestimento destaque para a superfície dos grãos.

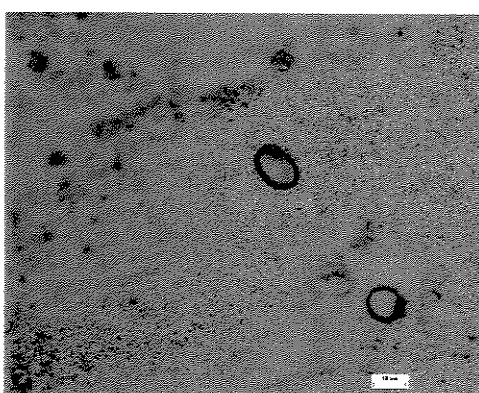


Figura 4.5.8- Zn/Fe sem revestimento destaque para o relevo do plano.

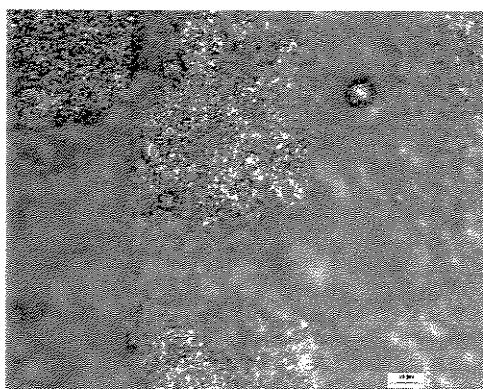


Figura 4.5.9- Zn/Fe com 5% VS pH 5,5 destaque para a superfície.

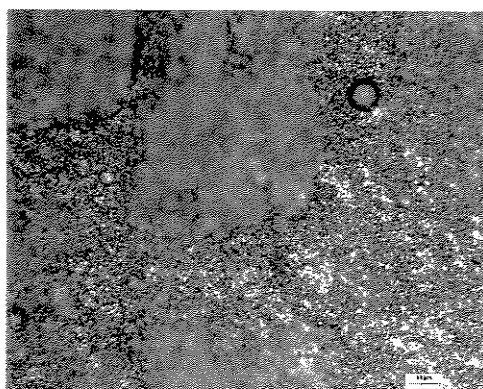


Figura 4.5.10- Zn/Fe com 5% VS pH 5,5 destaque para o plano.

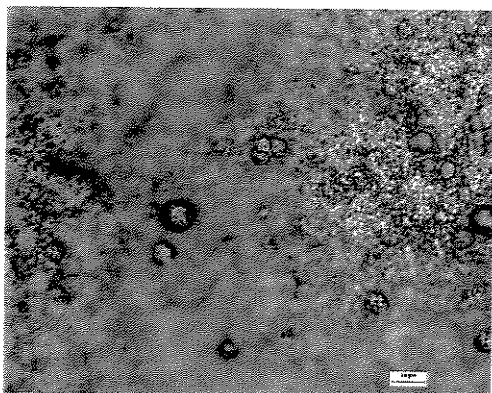


Figura 4.5.11-Zn/Fe com 5% UPS pH 8,5 destaque para a superfície.

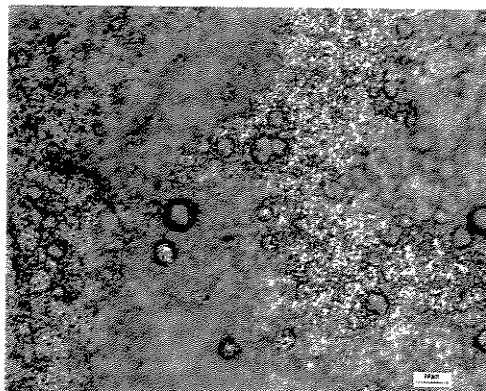


Figura 4.5.12- Zn/Fe com 5% UPS pH 8,5 destaque para o plano.

Contudo, de forma geral, nota-se de acordo com as ilustrações uma distribuição irregular dos filmes sobre todas as superfícies revestidas.

4.6–Micrografias de MEV e análises de EDS

Para uma melhor caracterização da morfologia dos filmes sobre os diferentes substratos foram realizadas imagens no Microscópio Eletrônico de Varredura (MEV), além da microanálise semiquantitativa de EDS sobre as amostras buscando conhecer os sistemas silano/substratos mais homogêneos.

A figura 4.6.1, ilustra a micrografia da amostra com 5%UPS aplicada sobre Zn/Fe. A riqueza de detalhes da imagem 4.6.1(a), confirma a presença de rugosidade acentuada na amostra e alguns grãos, recobertos pelo silano nas áreas em que ocorre a depressão do filme; podem ser observados. Em 4.6.1(b), observa-se a existência de grãos na superfície da liga Zn/Fe sem revestimento.

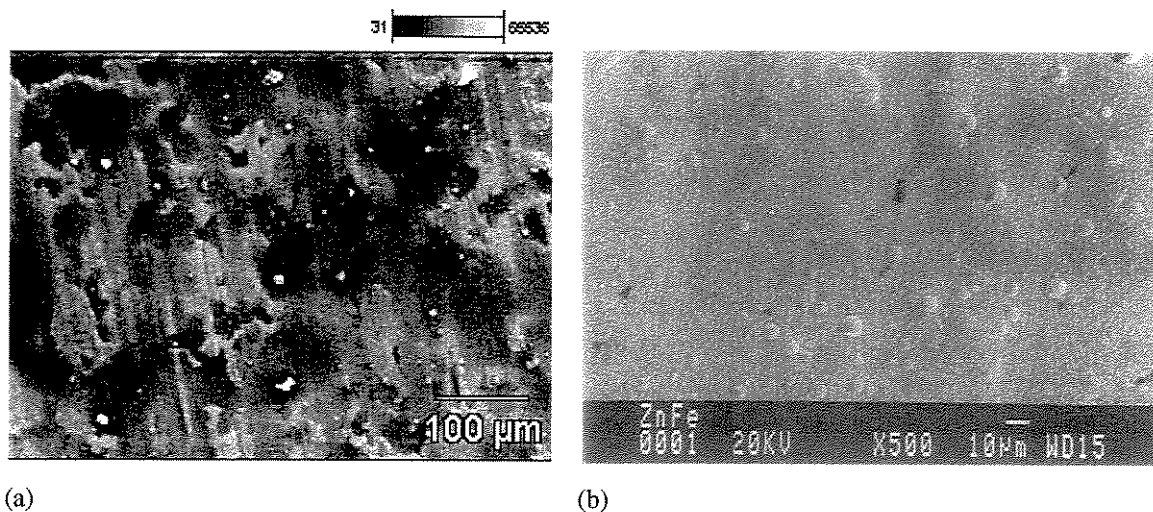


Figura 4.6.1 – Imagem de MEV de topo da amostra contendo (a) UPS aplicada sobre Zn/Fe e (b) Zn/Fe sem revestimento aumento de 500x.

Através das análises de EDS realizadas nos substratos de Zn/Fe e Zn/Co sem revestimentos, podemos afirmar que a presença de Silício (Si) nesta amostras é quase nula, pois é detectado apenas traço deste elemento muito próximo da margem estimada de erro pela técnica (ver Anexo III).

Por ser a técnica de EDS não ideal para detecção de elementos leves, as microanálises realizadas das amostras de silanos/substratos foram úteis no sentido de se conhecer os elementos químicos presentes.

A Figura 4.6.2, apresenta o espectro fornecido pela análise de EDS e na Tabela 4.3 observam-se às médias dos valores quantificados. A presença dos átomos de Carbono (C), Nitrogênio (N), Oxigênio (O) e Silício (Si) confirmam o depósito do filme de silano UPS sobre o substrato de Zn/Fe. A presença do Sódio (Na) pode ser explicada, devido à fase de ativação da superfície por NaOH antes da deposição do silano. A pequena porcentagem de Alumínio (Al), indica vestígios de contaminação do polimento sofrido nas bordas de algumas amostras.

Contagem da escala 4881

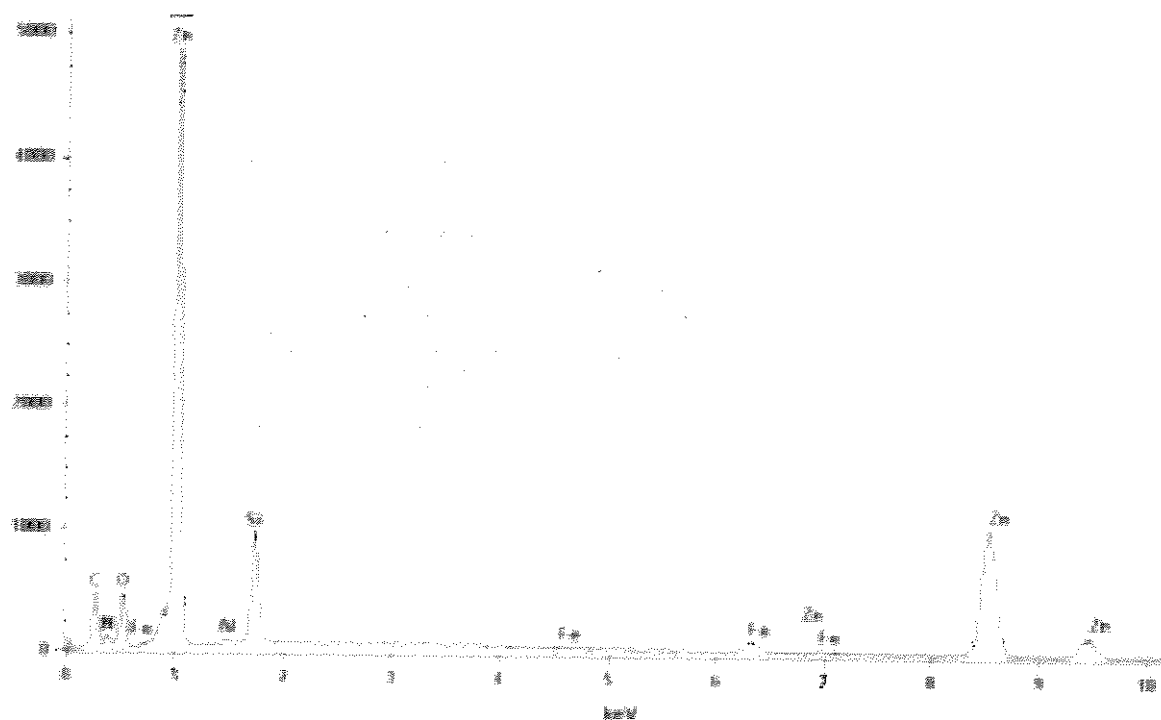


Figura 4.6.2 –Espectro de EDS realizado sobre a amostra de Zn/Fe recoberta por 5% de UPS

Tabela 4.3- Análise de EDS Concentração Atômica (%) da amostra 5%UPS sobre Zn/Fe

<i>Elemento</i>	<i>Quantidade</i>	<i>Conc % em Peso</i>	<i>Conc %Atômica</i>
<i>C</i>	2250	18.0	40.5
<i>N</i>	700	6.5	12.0
<i>O</i>	2267	7.0	12.0
<i>Na</i>	1114	3.0	3.0
<i>Al</i>	371	0.5	0.5
<i>Si</i>	7500	7.5	7.0
<i>Fe</i>	1448	2.0	1.0
<i>Zn</i>	13971	55.0	22.0

A Figura 4.6.3, apresenta a micrografia da amostra contendo 5% VS sobre Zn/Fe. Em destaque temos uma depressão no centro indicado pela quantificação de EDS como uma falha da

eletrodeposição de Zn/Fe. A Figura 4.4.4, confirma uma significativa ausência Zinco (Zn) neste espaço.

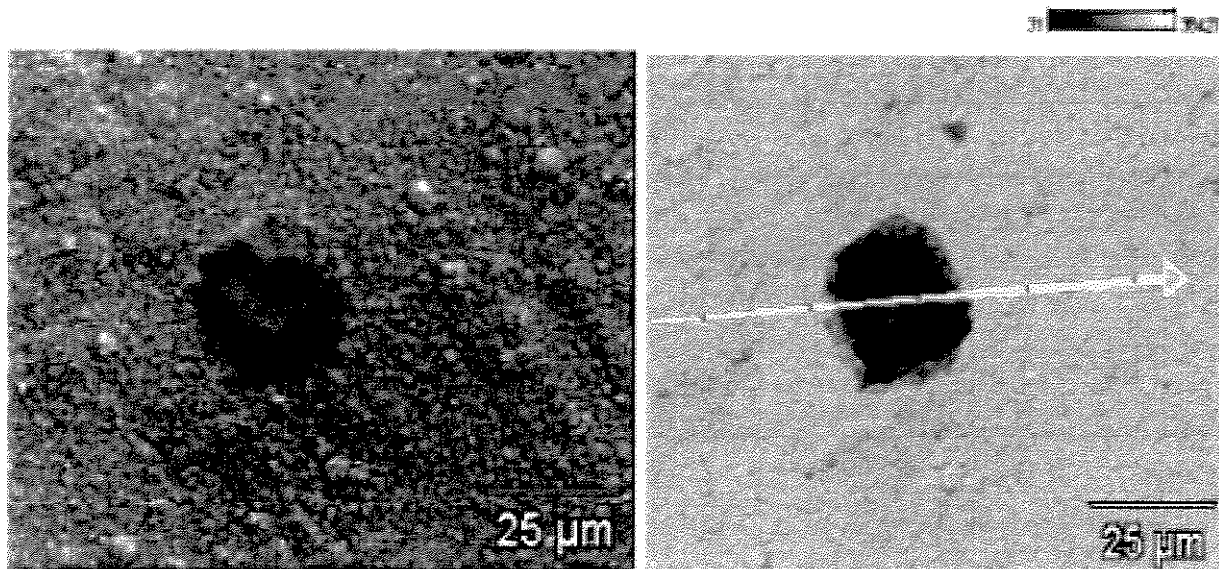


Figura 4.6.3 – Imagem de MEV de topo da amostra contendo 5% VS sobre Zn/Fe

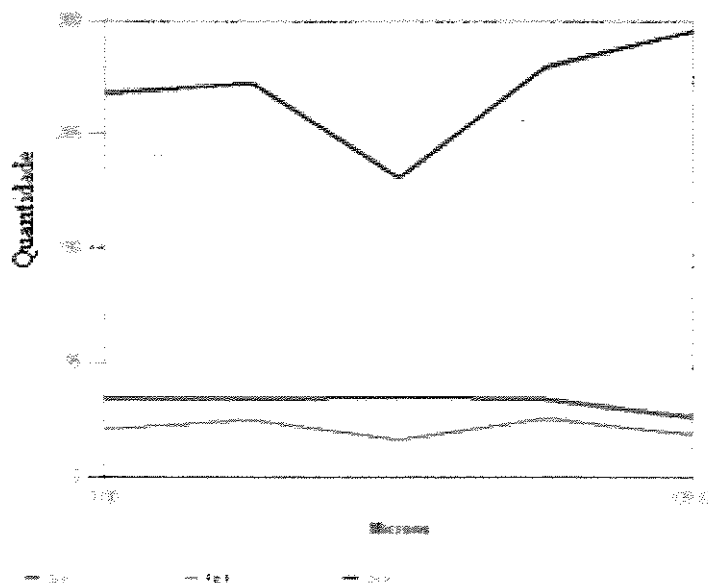


Figura 4.6.4: Gráfico semiquantitativo dos elementos presentes no percurso traçado na Figura 4.6.3

Contagem da escala 4364

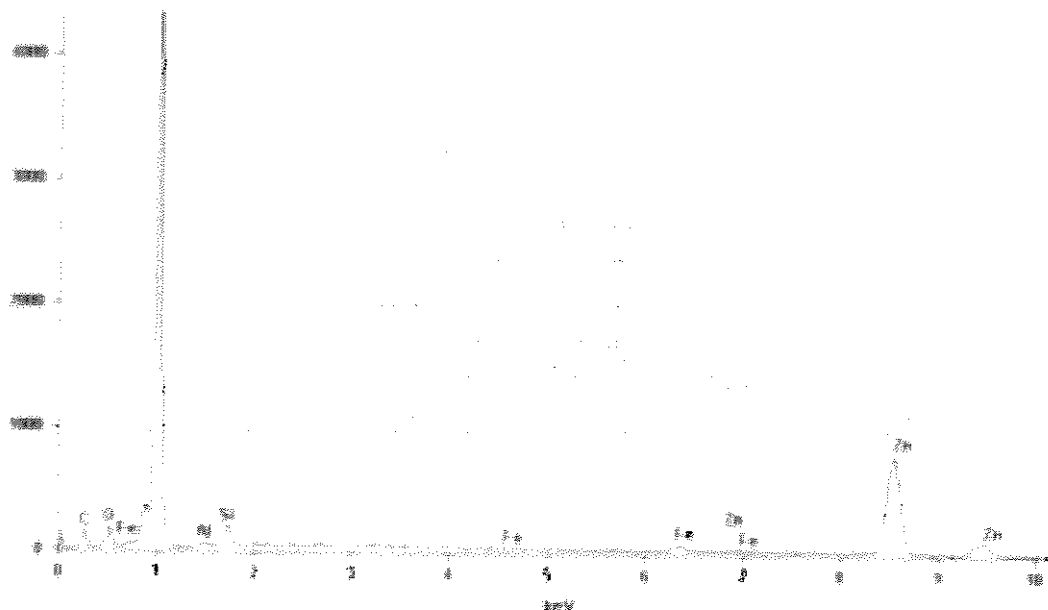


Figura 4.6.5 – Espectro de EDS realizado sobre a amostra Zn/Fe recoberta por 5% VS

A Figura 4.6.5, apresenta o espectro fornecido pela análise de EDS e na Tabela 4.4 observam-se as médias dos valores quantificados. A presença dos átomos de Carbono (C), Oxigênio (O) e Silício (Si) confirmam o depósito do silano VS sobre o substrato de Zn/Fe. A pequena porcentagem de Alumínio (Al), indica vestígios de contaminação do polimento já mencionada anteriormente.

Tabela 4.4- Análise de EDS Concentração Atômica (%) da amostra de 5%VS sobre Zn/Fe

<i>Elementos</i>	<i>Quantidade</i>	<i>Conc % em massa</i>	<i>Conc % Atômica</i>
<i>C</i>	537	9.5	32.5
<i>O</i>	651	3.0	8.5
<i>Al</i>	201	0.6	1.0
<i>Si</i>	1523	3.5	5.0
<i>Fe</i>	863	2.7	2.0
<i>Zn</i>	10901	80.5	51.0

A Figura 4.6.6, apresenta a micrografia da amostra contendo 5% UPS aplicado sobre Zn/Co. A figura indica uma superfície mais homogênea que recobre grãos existentes sobre a superfície, provavelmente da eletrodeposição do Zn/Co.

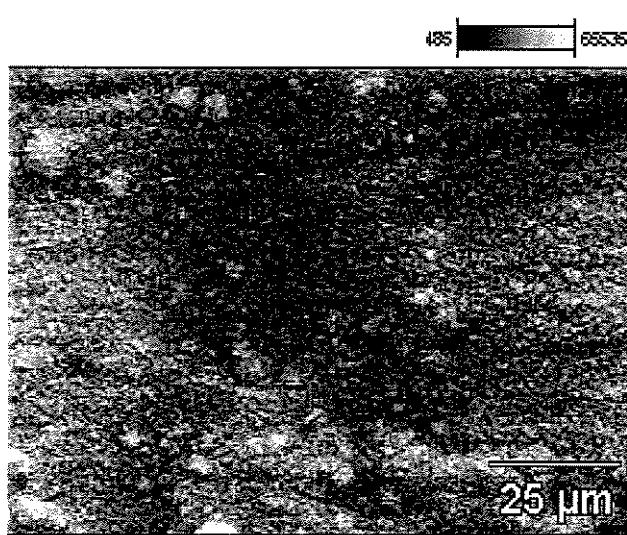


Figura 4.6.6– Imagem de MEV de topo da amostra contendo 5% UPS aplicado sobre Zn/Co aumento 1000x

Cotagem da escala 880

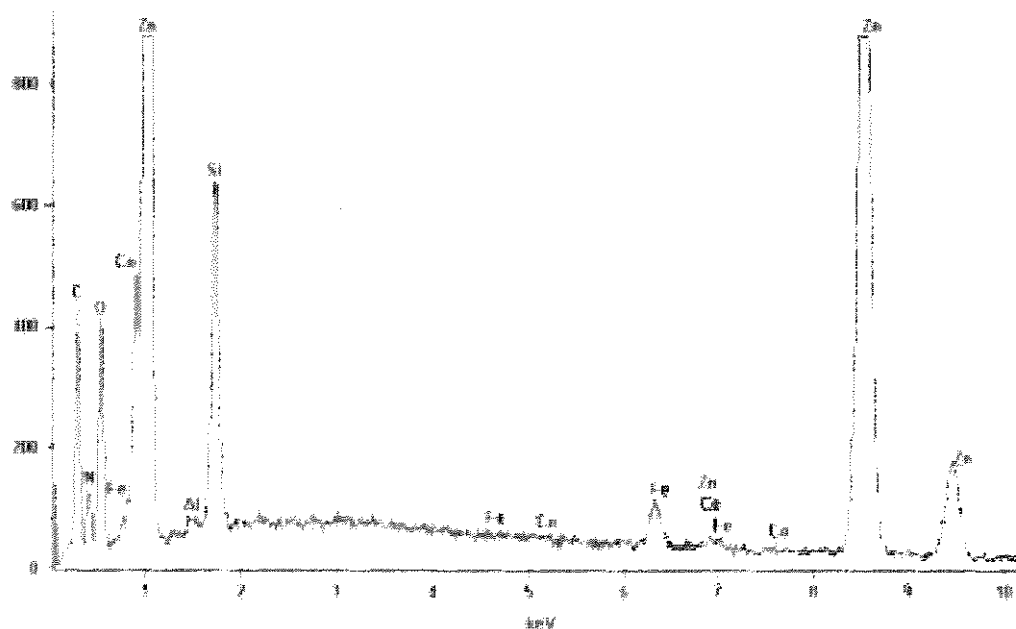


Figura 4.6.7 – Espectro de EDS realizado sobre a amostra Zn/Co recoberta por 5%UPS.

A Figura 4.4.7, apresenta o espectrograma fornecido pela análise de EDS e na Tabela 4.5 observam-se as médias dos valores quantificados. A presença dos átomos de Carbono (C), Oxigênio (O) e Nitrogênio (N) e Silício (Si) confirmam o depósito do silano UPS sobre o substrato de Zn/Co. A pequena porcentagem de Alumínio (Al), indica vestígios de contaminação do polimento já mencionada anteriormente. Foi possível detectar também um pequeno percentual atômico do Cobalto (Co).

Tabela 4.5- Análise de EDS Concentração Atômica (%) da amostra de 5%UPS sobre Zn/Co

<i>Elementos</i>	<i>Quantidade</i>	<i>Conc % Peso</i>	<i>Conc % Atomica</i>
<i>C</i>	1778	15.0	37.5
<i>N</i>	695	6.0	13.5
<i>O</i>	1897	6.0	11.0
<i>Al</i>	285	0.4	0.5
<i>Si</i>	5132	5.6	6.0
<i>Fe</i>	1213	2.0	1.0
<i>Co</i>	52	0.1	0.0
<i>Zn</i>	16486	65.0	30.0

A Figura 4.6.8, apresenta a micrografia da amostra contendo 5%VS aplicado sobre Zn/Co. A figura indica uma superfície mais homogênea que recobre grãos existentes sobre a superfície, produto da eletrodeposição do Zn/Co, como podemos observar na micrografia 4.6.8b Zn/Co sem revestimento.

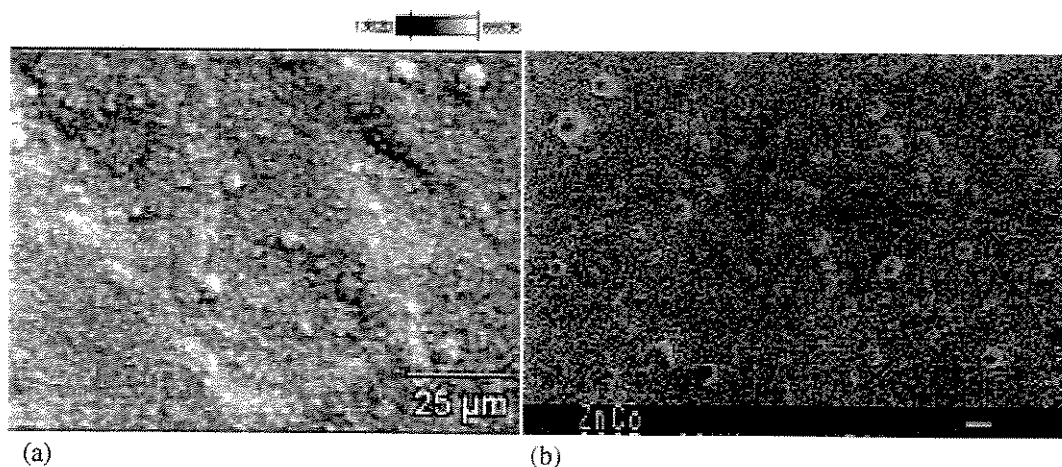


Figura 4.6.8– Imagem de MEV de topo da amostra contendo (a) 5% VS aplicado sobre Zn/Co aumento 1000x e (b) Superfície do substrato Zn/Co sem revestimento aumento 500x

Contagem da escala 8198

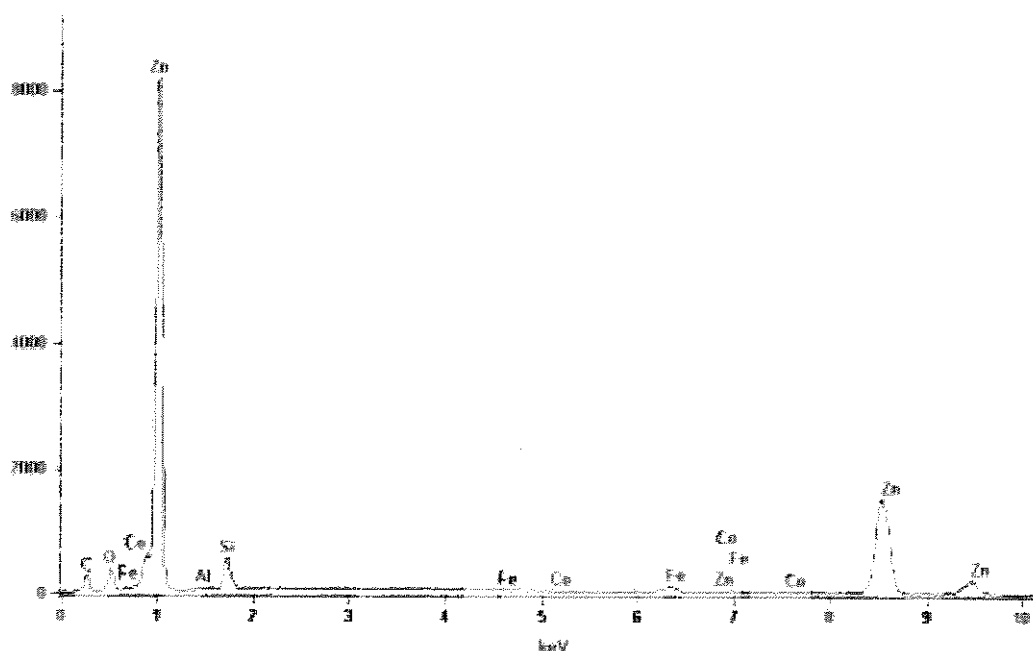


Figura 4.6.9 – Espectro de EDS realizado sobre a amostra Zn/Co recoberta por 5% VS

A Figura 4.6.9, apresenta o espectro fornecido pela análise de EDS e na tabela 4.6 observam-se as médias dos valores quantificados. A presença dos átomos de Carbono (C), Oxigênio (O) e Silício (Si) confirmam o depósito do silano VS sobre o substrato de Zn/Co. A pequena porcentagem de Alumínio (Al), indica vestígios de contaminação do polimento das bordas.

Tabela 4.6- Análise de EDS Concentração Atômica (%) da amostra de 5% VS sobre Zn/Co

<i>Elementos</i>	<i>Quantidade</i>	<i>Conc. % Peso</i>	<i>Conc. % Atomica</i>
<i>C</i>	1323	10.5	34.0
<i>O</i>	1966	4.5	11.0
<i>Al</i>	488	0.7	1.0
<i>Si</i>	4501	4.6	6.0
<i>Fe</i>	1420	2.0	1.4
<i>Co</i>	0	0.0	0.0
<i>Zn</i>	23078	78.0	46.0

4.7- Microscopia de Força Atômica (MFA)

A topografia dos filmes contendo γ -UPS e VS depositados sobre os substratos de Zn/Fe e Zn/Co foi investigada com MFA, que varreu a área de $100\ \mu\text{m}^2$ de cada amostra. Através da medida da força de interação entre os átomos da ponta da agulha e os da superfície das amostras e, utilizando recursos computacionais, os resultados foram transformados em imagens tridimensionais destas amostras e, a rugosidade média dos diferentes silanos depositados por imersão foi registrada.

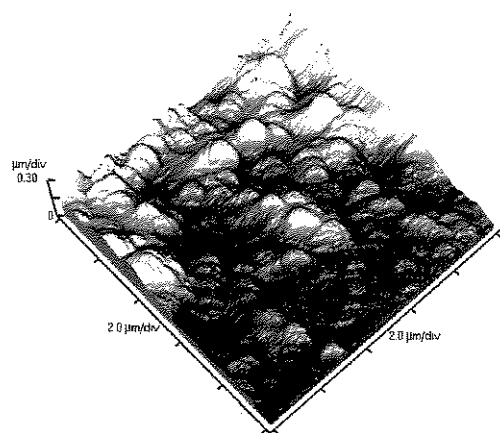
[Yuan e Ooij, 1997], fizeram uso da MFA para estudar a topografia dos filmes de γ -APS e γ -UPS sobre superfície de Zinco puro polido, sendo revelada uma superfície mais lisa para APS aspecto bem diferente do UPS que apresentava bastantes ondulações, indicando rugosidade.

A Figura 4.7.1, expõe as imagens de MFA da superfície dos substratos sem revestimento e com revestimento de silano.

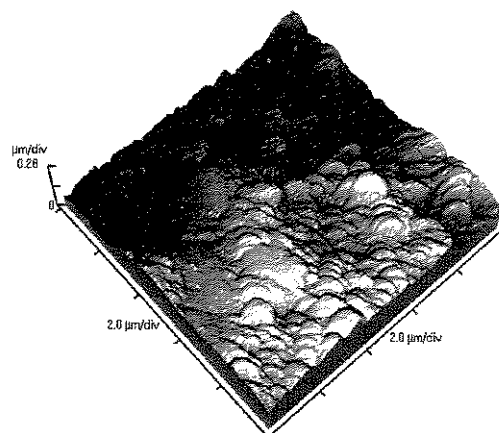
As Figuras 4.7.1(A) e 4.7.1(B), ilustra o relevo dos substratos Zn/Co e Zn/Fe sem o filme de silano que, correspondendo as informações oferecidas pelas imagens de topo realizadas em MEV apresenta para a eletrodeposição de Zn/Co uma superfície mais rugosa e com grãos de maior dimensão que a superfície de Zn/Fe.

As Figuras 4.7.2(a) e 4.7.2(b), registram a rugosidade média da área avaliada pela MFA para as superfícies de Zn/Co e Zn/Fe sem o filme de silano. Em 4.7.2(a), temos a rugosidade média menor que em 4.7.2 (b) representado por Zn/Fe.

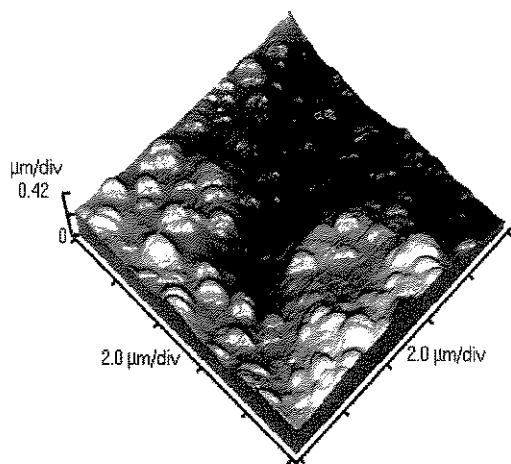
As Figuras 4.7.1(C) e 4.7.1(D), ilustram o relevo dos substratos Zn/Co e Zn/Fe revestido com 5%VS que, correspondendo às informações oferecidas pelas imagens de topo realizadas em MEV apresenta um recobrimento sobre a superfície de Zn/Co menos acidentada que a superfície de Zn/Fe.



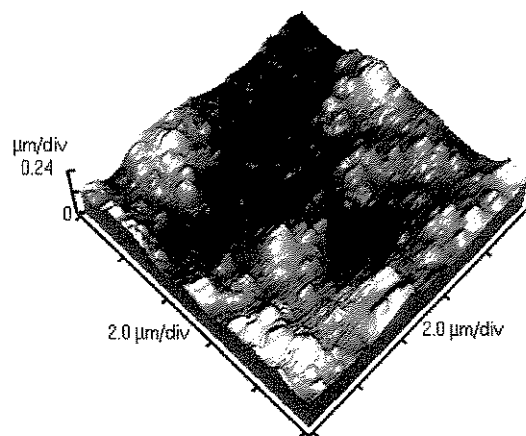
(A)



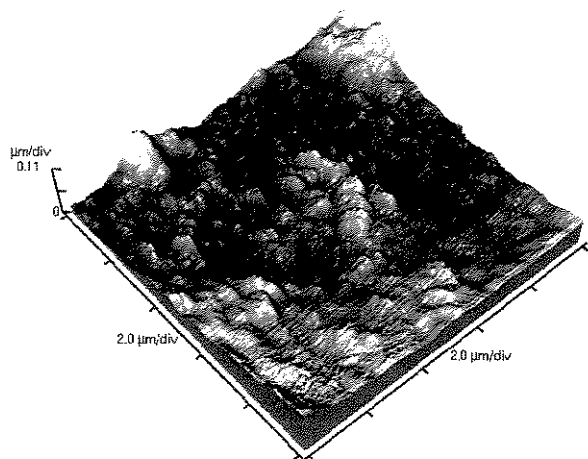
(B)



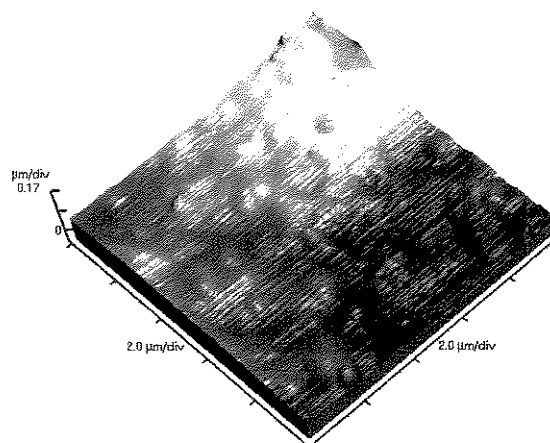
(C)



(D)

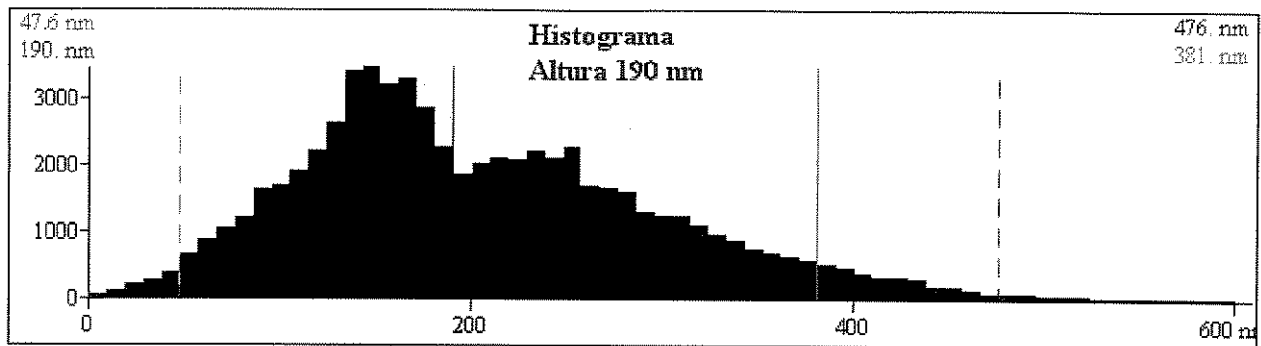


(E)



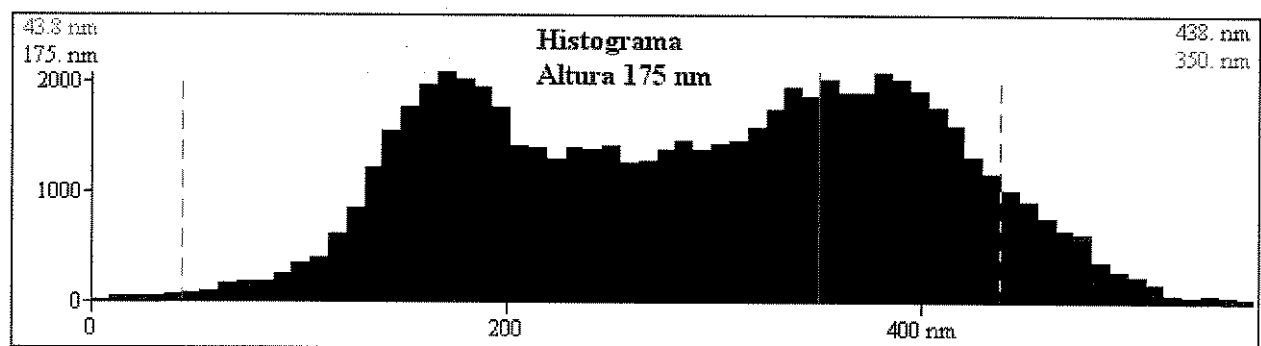
(F)

Figura 4.7.1- Imagens tridimensionais de MFA para substrato eletrodepositado de Zn/Co (A) e Zn/Fe (B); com 5%VS aplicado sobre Zn/Co (C); com 5%VS aplicado sobre Zn/Fe (D); com 5%UPS aplicado sobre Zn/Co (E) e com 5% UPS aplicado sobre Zn/Fe (F).



Rp-v	Rugosidade Rms	Rugosidade média	Altura média
609.5 nm	93.00 nm	75.48 nm	204.7 nm

(a)

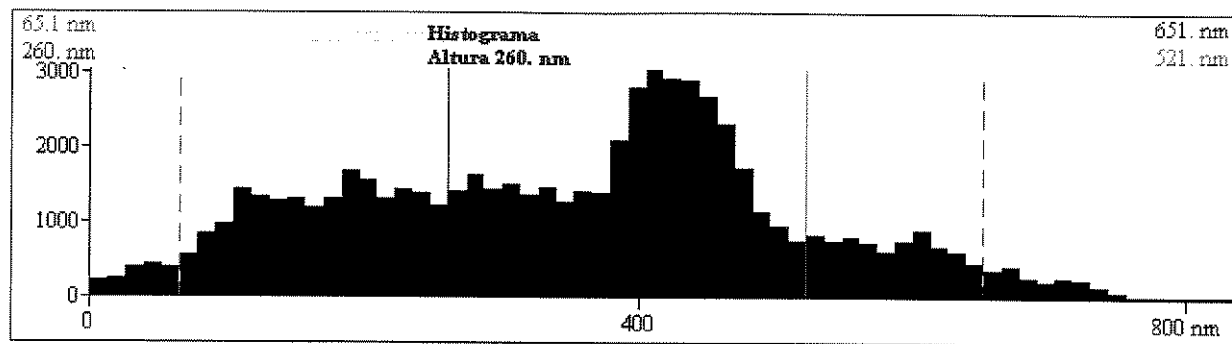


Rp-v	Rugosidade Rms	Rugosidade média	Altura média
560.3 nm	106.6 nm	92.04 nm	291.2 nm

(b)

Figura 4.7.2 –Histograma de altura para as amostras: (a) Substrato de ZnCo e (b) Substrato de ZnFe

As figuras 4.7.3(a) e 4.7.3(b), registram a rugosidade média das áreas avaliadas pela MFA para as superfícies de Zn/Co e Zn/Fe recobertas por 5%VS. Em 4.7.3(a), temos a rugosidade média para a amostra de Zn/Co recoberta por VS menos rugosa que em Zn/Fe 4.7.3 (b).



Rp-v	Rugosidade Rms	Rugosidade média	Altura média
833.2 nm	159.7 nm	132.7 nm	350.7 nm

(a)



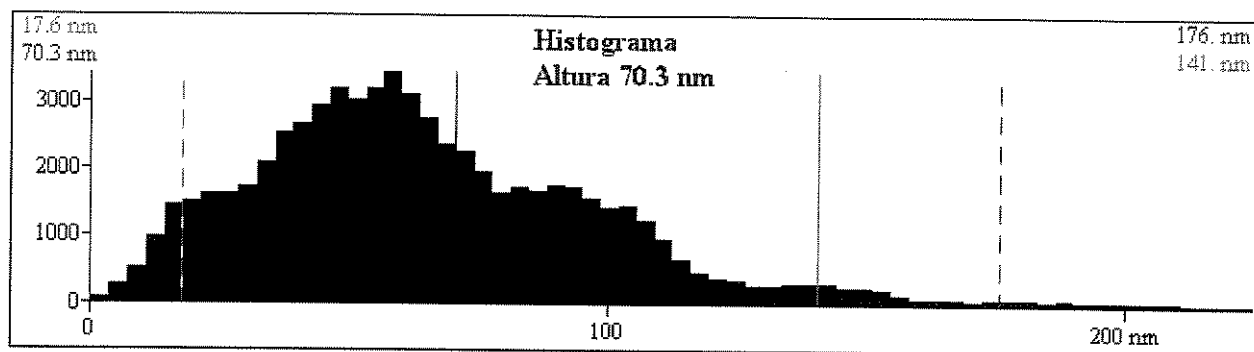
Rp-v	Rugosidade Rms	Rugosidade média	Altura média
484.7 nm	93.27 nm	76.14 nm	199.2 nm

(b)

Figura 4.7.3 – Histograma de altura das amostras: (a) Substrato de ZnCo com 5% VS e (b) Substrato de ZnFe com 5% VS.

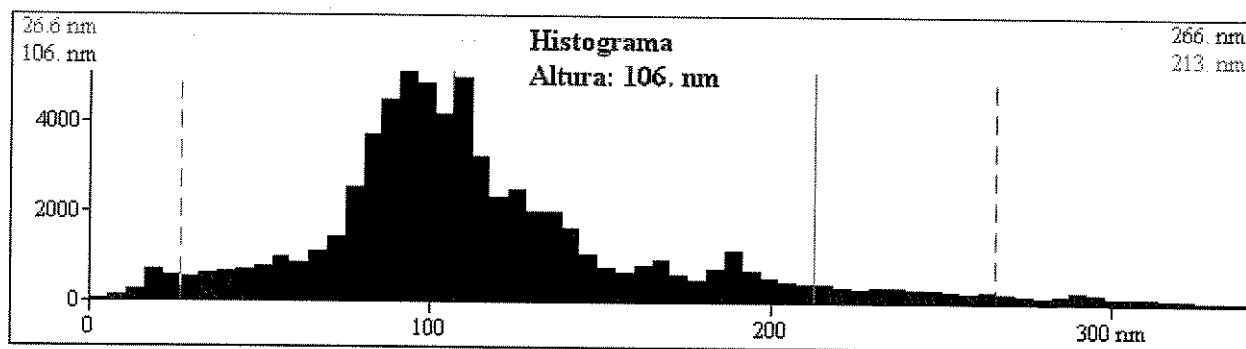
As figuras 4.7.1(E) e 4.7.1(F), ilustram o relevo dos substratos Zn/Co e Zn/Fe revestidos com 5%UPS que, correspondendo as informações oferecidas pelas imagens de topo realizadas em MEV apresenta um recobrimento para Zn/Co menos acidentado que em Zn/Fe.

As figuras 4.7.4(a) e 4.7.4(b), registram a rugosidade média da área avaliada pela MFA para as superfícies de Zn/Co e Zn/Fe recobertas por 5%UPS. Em 4.7.4(a), tem-se a rugosidade média para a amostra de Zn/Co recoberta por UPS menor que Zn/Fe 4.7.4 (b).



Rp-v	Rugosidade Rms	Rugosidade média	Altura Média
224.9 nm	33.53 nm	26.11 nm	64.71 nm

(a)



Rp-v	Rugosidade Rms	Rugosidade média	Altura média
340.2 nm	53.02 nm	38.29 nm	116.1 nm

(b)

Figura 4.7.4–Histograma de altura para as amostras: (a) Zn/Co revestido de 5%UPS pH 8,5 e (b) Zn/Fe revestido 5%UPS pH 8,5.

Capítulo 5

Conclusões e Sugestões para Próximos Trabalhos

Viniltriatoxissilano (VS)

- Os resultados de EIE para o filme de 5%VS aplicado sobre Zn/Co com pH 5,5 e 1 hora de hidrólise, indicam ser o sistema de barreira silano/substrato mais promissor.
- As micrografias indicam homogeneidade do filme de VS aplicado sobre o substrato, provavelmente devido à adesão química, produto da reação de condensação, já que o teor de Silício presente no filme relação Si/Zn fornecido por XPS, foi de 114,92.
- O resultado de ângulo de contato para este sistema revela a natureza hidrofóbica do filme apolar de VS, por apresentar maior ângulo da gota, o filme de VS revela ter menor energia de superfície e conseqüentemente menor molhabilidade, o que poderia explicar o aumento da resistência por barreira da EIE.

Ureidopropiltriethoxissilano (UPS)

- Os resultados de EIE para 5%UPS aplicado sobre Zn/Fe com pH 8,5 e 1 hora de hidrólise, indicam ser o sistema de barreira silano/substrato mais promissor.
- O aumento do tempo de hidrólise para 4 horas apresentou melhora na qualidade dos depósitos dos filmes de UPS sobre os substratos de Zn/Fe e Zn/Co.
- As micrografias ilustram alta rugosidade para os depósitos dos filmes com UPS.
- O resultado de XPS para 5%UPS aplicado sobre o substrato de Zn/Fe indica segundo a relação Si/Zn um maior teor de Silício sobre este substrato se comparado ao de Zn/Co.
- O resultado de ângulo de contato para este sistema revela a natureza hidrofílica do filme polar de UPS, por apresentar menor ângulo de gota, o filme de UPS revela ter maior energia de superfície e conseqüentemente maior molhabilidade, o que poderia explicar o não surgimento do fenômeno de intumescimento nos filmes.
- A aumento no tempo de cura apresentou melhoria nas propriedades de barreira do silano UPS sobre os substratos Zn/Co e Zn/Fe.

Ligas Eletrodepositadas de Zn/Co e Zn/Fe

- Para o substrato de Zn/Co o revestimento contendo 5%VS se mostrou mais eficaz.
- Para o substrato de Zn/Fe o revestimento contendo 5%UPS se mostrou mais eficaz.

Sugestões para Próximos Trabalhos

Proponho um estudo nas diluições: 100% água - 10/90 – 20/80 – 30/70 – 40/60 da solução água/alcool para os sistemas de hidrólise do silano e conferir os ângulos de contato obtidos, verificando o efeito prático do sistema ácido-base, efeito de espalhamento e molhabilidade.

Um estudo de cura com secagem ao ar para os sistemas.

Escolher o mais eficiente e revestir com tinta compatível e verificar a adesão segundo norma adequada.

Verificar a eficiência do sistema passivado com silano versus sistema convencional à base de cromato com tinta compatível.

Verificar a eficiência do conjunto substrato/silano/pintura sobre os substratos estudados na dissertação de mestrado fazendo uso da EIE e outras técnicas específicas segundo as normas da ABNT e Petrobrás, como por exemplo: Câmara Úmida, Q-Fog, Névoa Salina, Aderência, Dureza, Lavabilidade, Abrasão, etc.

Referências Bibliográficas

- **A. Sabata, W.J. van Ooij and R. Kock**, *J. Adhesion Sci. Technol.* **7**, 1153-1170 (1993).
- **Beccaria, A.M.** et al. The effect of pretreatments with siloxanes on the corrosion resistance of aluminum in NaCl solution. *Surface and Coating Technology*, n.111, p. 240-246, 1999.
- **Bittencourt, E.**, *Curso de Adesão - Apostila da Faculdade de Engenharia Química – UNICAMP*, 2004.
- **Bruun, N.K.**, Effect of surface preparation with silanes on corrosion resistance and paint adhesion on aluminum surfaces. *FORCE Instituttet*, p.1-11, Oct. (1999).
- **Conners, K. D. Et al.** Comparison of eletrochemical impedance spectroscopy and eletrochemical noise mesurement of plasma polymerised films as pretreatment for cold rolled steel. *British Corrosion Journal*, Vol. 35, No. 2p 141-144, 2000.
- **E. Gaske**, *Coil Coatings*, FSCT, Philadelphia (1987).
- **EG & G PARC** Application Note AC-1, Basics of Eletrochemical Impedance Spectroscopy (EIS), 1989.
- **E.P. Plueddemann**, “Silane Coupling Agents”, 2nd ed., Plenum Press., New York, 1991.
- **F. Deflorian, L. Fedrizzi, S. Rossi** (Effects of Mechanical Deformation on the Protection Properties of Coil Coating Products) *Corros. Sci.* **42**, 1283 (2000).

- **Franquet, A.; Pen, C.L.; Terryn, H.; Vereecken, J.** Effect of bath concentration and curing time on the structure of non-functional thin organosilane layers on aluminum. *Electrochemistry Acta*, 48, p. 1245-1255, 2003.
- **H.E. Townsend**, "Coated steel sheets for corrosion resistant automobiles", *Materials. Performance*, 30, 60-65,(1991).
- **Hancock, L.F., Fagan, S.M., Ziolo, M.S.** Hydrophilic, semipermeable membranes fabricated with poly (ethylene oxide) – polysulfone block copolymer. *Biomaterials*, v21, p. 725-33, Elsevier Sci, 2000.
- **Ikada, Y., Suzuki, M., Tamada, Y.** Polymer surfaces possessing minimal interactions with blood components. In: **Shalaby, S.W., Hoffman, A.S., Ratner, B.D., Horbett, T.A.** *Polymers as Biomaterials*, P. 135-47, NY, Plenum Press, 1984.
- **J. F. H. van Eijnsbergen** (Duplex Systems; Hot-Dip Galvanizing Plus Painting) Elsevier, Amsterdam, 1994.
- **Kang, I., Kwon, B.K., Lee, H.B.** Immobilizations of proteins on poly (methyl metacrylate) films. *Biomaterials*, v14, p.787-92, 1993.
- **Kim, H.-J., Zhang, J., Yoon, R.-H., Gandour, R.,** *Surface & Coatings Technology*, 188-189 (2004) 762-767.
- **M.R.Horner, F.J. Boerio and H.M. Clearfield**, *J.Adhesion Sci.Technol.* 6,1-22 (1992).
- **Macdonald, J.R.**, *Impedance Spectroscopy* 1.ed., Nova York, John Wiley e Sons, 1987.
- **Metalurgia - ABM**, v.41, out. (1985) e entrevistas **BNDES**, mar.(2000).
- **Montemor, M.F.; Simões, A.M.; Ferreira, M.G.S.; Williams E. H.** The corrosion performance of organosilane based pre-treatments for coatings on galvanized steel. *Progress in Organic Coating*, n. 38 p. 17-26, 2000.

- **Montemor, M.F.; Rosqvist, A.; Fagerholm, H.; Ferreira, M.G.S.**, The early corrosion behaviour of hot dip galvanized steel pre-treated with bis-1,2-(triethoxysilil)ethane. *Progress in Organic Coating*, n.51 p.188-194, 2004.
- **Niemantsverdriet, J.W.**; “Spectroscopy in Catalysis: An Introduction”, VCH Publishers, New York, 1995.
- **P. Puomi e H.M. Fagerholm**, *J. Adhesion Sci. Technol.*, Vol. 15, N°.5, pp. 509-533 (2001a).
- **P. Puomi e H.M. Fagerholm**, *J. Adhesion Sci. Technol.*, Vol. 15, N°.8, pp. 869-888 (2001b).
- **P. Walker**, *J. Coating Technol.* N° 670, 49-61 (1980)
- **P. Walker**, *J. Oil Colour Chem. Assoc.* **65**, 415-423 (1982).
- **P. Walker**, *J. Adhesion Sci. Technol.* **4**, 279-305 (1991).
- **Queiroz, A.A.A.**, São Paulo: Instituto de Pesquisas em Energia Nuclear, Universidade de São Paulo. 157p. 1993 Tese (Doutoramento).
- **Ratner, B.D.**, Biomedical applications of synthetic polymers. In: Allen, G., Bebington, J. *Comprehensive Polymer Science*, v7, p.201-47, Pergamon Press, 1989.
- **S. E. Hornstrom. J. Karlsson, W.J. van Ooij, N. Tang and H. Klang**, *J. Adhesion Sci. Technol.* **10**, 883-904 (1996).
- **Subramaniam. V; van Ooij. W.J.**; Corrosion,in press.
- **Zhu, D.; Ooij, W.J. van**; Corrosiona protection of AA 2024-T3 by bis-[3-(triethoxysili)propyltetrasulfide in sodium chloride solution. Part 2: Mechanism for Corrosion Protection. *Corrosion Science*, n. 45 p. 2177-2197, 2003.
- **Zucchi, F.; Grassi V.; Frignani A.; Trabanelli G.**; Inibition of cooper corrosion by silane coatings. *Corrosion Science*, n. 46 p. 2853-2865, 2004.

- **W.J. van Ooij, A. Sabata and T.H. Yoon**, *Electrochem. Soc. Proc.* 89-13, 109-120 (1989).
- **W. J. van Ooij, B.C. Zhang, K.D. Conners and S.E. Hornstrom**, in: *Organic Coating, AIP Conf. Proc. 354*, pp. 305-323. American Institute of Physics, Woodbury, New York (1996).
- **W.J. van Ooij and T. Child**, *CHEMTECH* **28** (2), 26-35 (1998).
- **W. Yuan and W.J. van Ooij**, *J. Colloid Interface Sci.* **185**, 197-209 (1997).
- **W.J. van Ooij**, *Personal communication*, 16 March 2000.

Anexo I

Gráficos de EIE

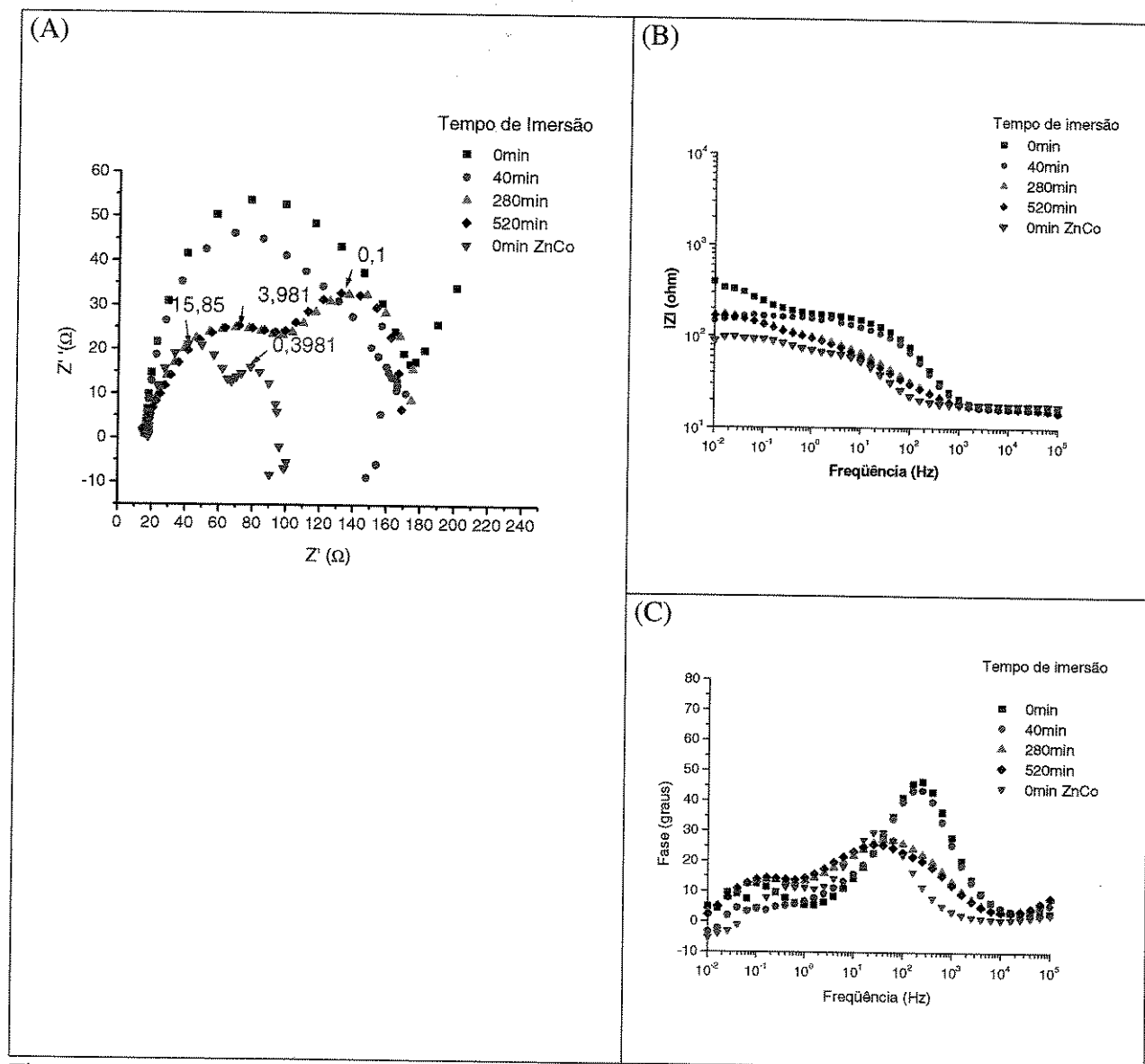


Figura AI-1: Diagramas de EIE para 2%VS aplicado sobre Zn/Co em NaCl 0,1M. (Solução de silano: pH5,5 e 1 hora de hidrólise) e cura de 20min 80°C. (A) Diagrama de Nyquist, (B) Diagrama de Bode $|Z|$ e (C) Diagrama de Fase.

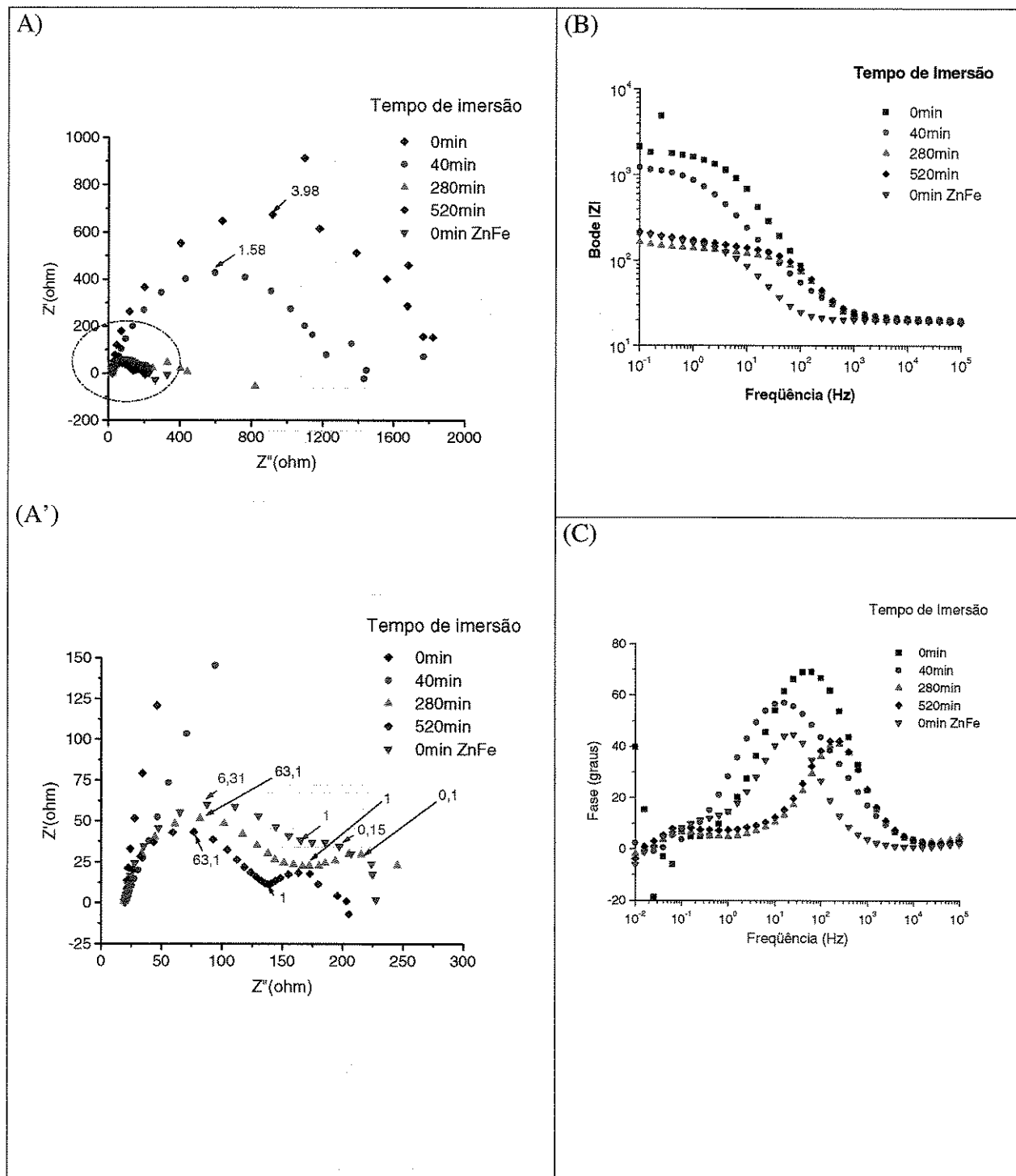


Figura AI-2: Diagramas de EIE para 2%VS aplicado sobre Zn/Fe em NaCl 0,1M. (Solução de silano: pH 5,5 e hidrólise de 1 hora) e cura de 20min a 80°C (A) Diagrama de Nyquist, (B) Diagrama de Bode $|Z|$ e (C) Gráfico de Fase.

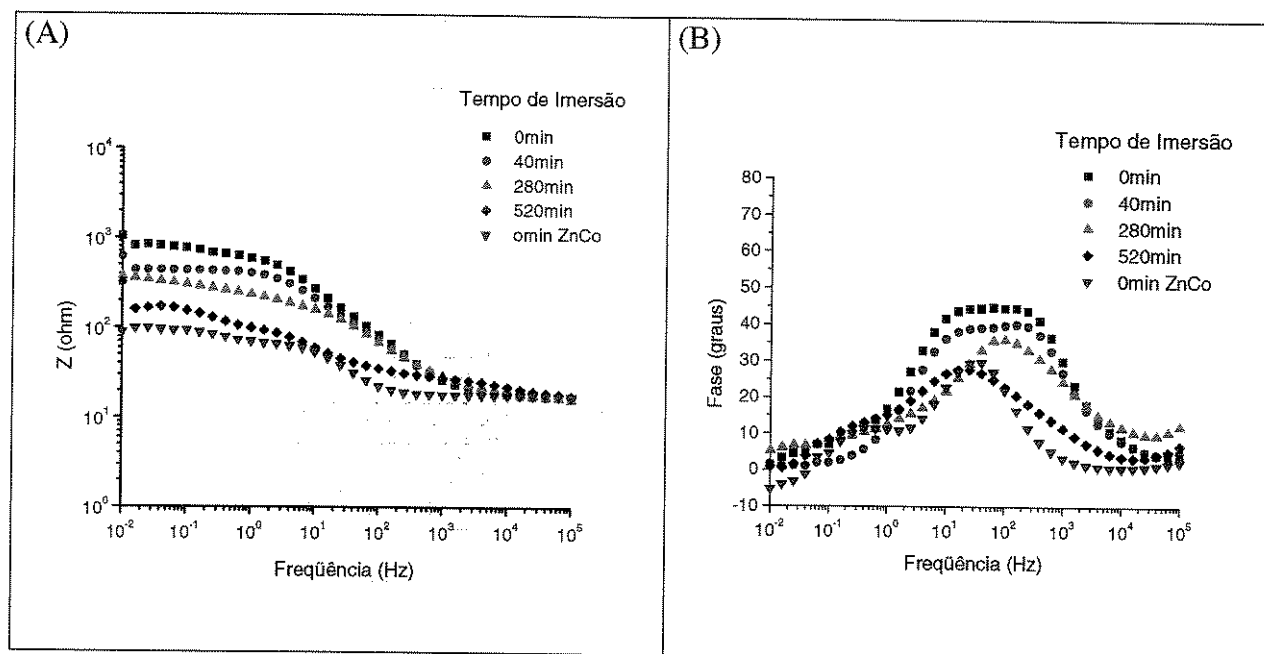


Figura AI-3: Diagramas de EIE para 2%VS aplicado sobre Zn/Co em NaCl 0,1M. (Solução de silano: pH 7,0 e hidrólise de 1 hora) e cura de 20min 80°C. (A) Diagrama de Bode $|Z|$ e (B) Diagrama de Fase.

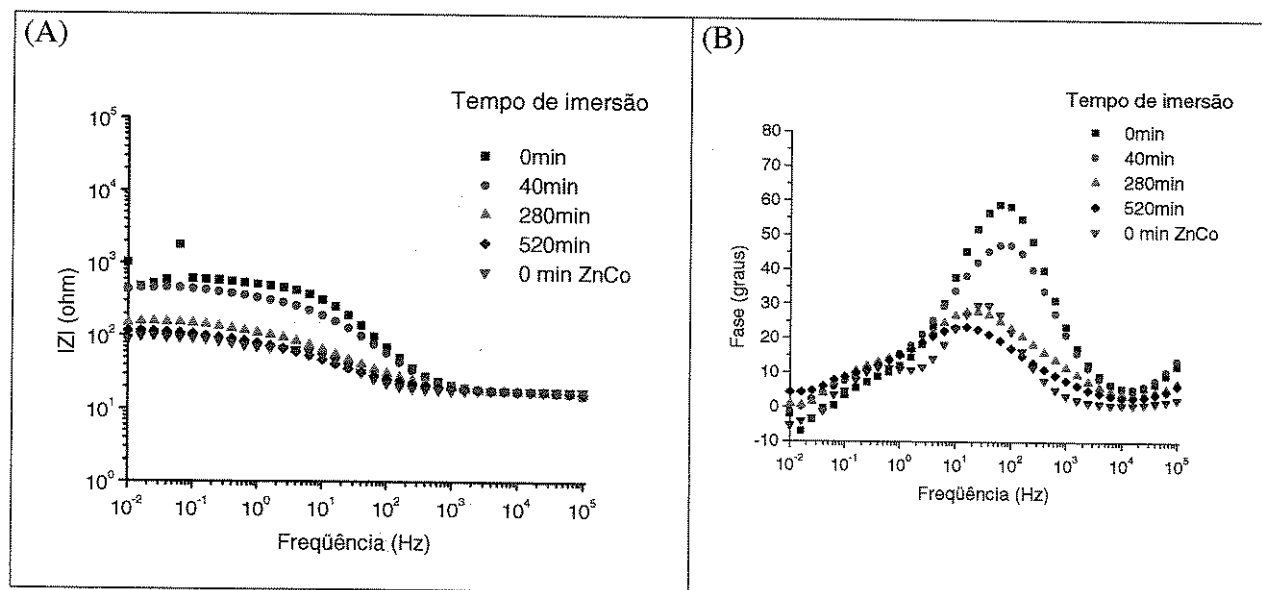


Figura AI-4: Diagramas de EIE para 5%VS aplicado sobre Zn/Co em NaCl 0,1M. (Solução de silano: pH 7,0 e 1 hora de hidrólise) e cura de 20min a 80°C. (A) Diagrama de Bode $|Z|$ e (B) Diagrama de Fase.

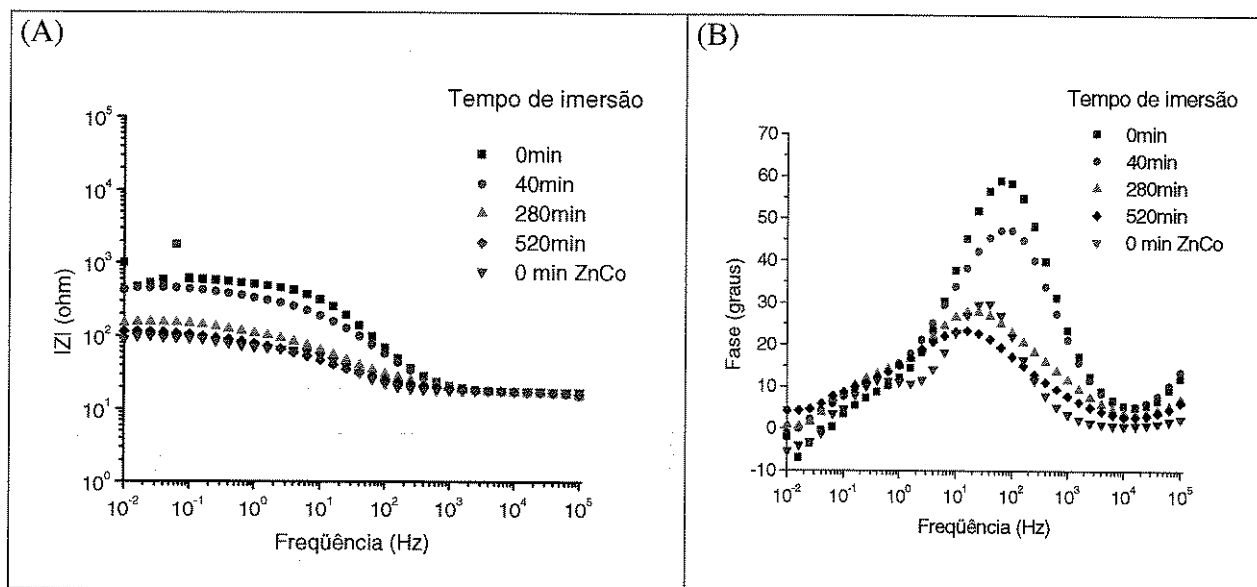


Figura AI-5: Diagramas de EIE para 5%VS aplicado sobre Zn/Co em NaCl 0,1M. (Solução de silano: pH 7,0 e 1 hora de hidrólise) e cura de 20min a 80°C. (A) Diagrama de Bode $|Z|$ e (B) Diagrama de Fase.

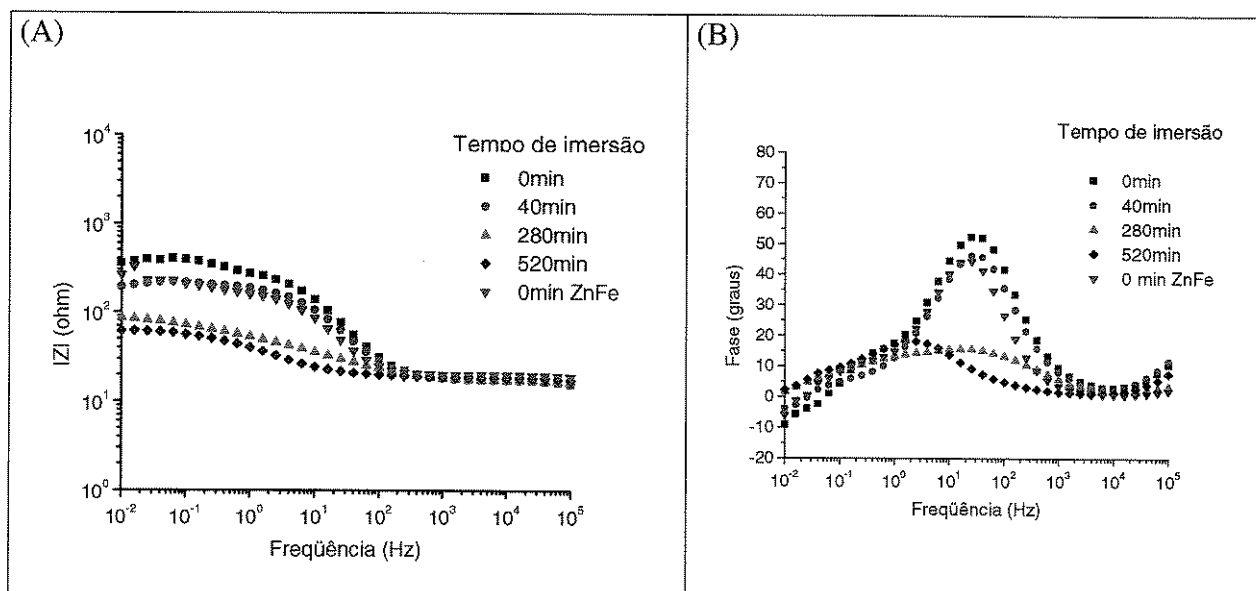


Figura AI-6: Diagramas de EIE para 5%VS aplicado sobre Zn/Fe em NaCl 0,1M. (Solução de silano pH 7,0 e 1 hora de hidrólise). (A) Diagrama de Bode $|Z|$ e (B) Diagrama de Bode Fase.

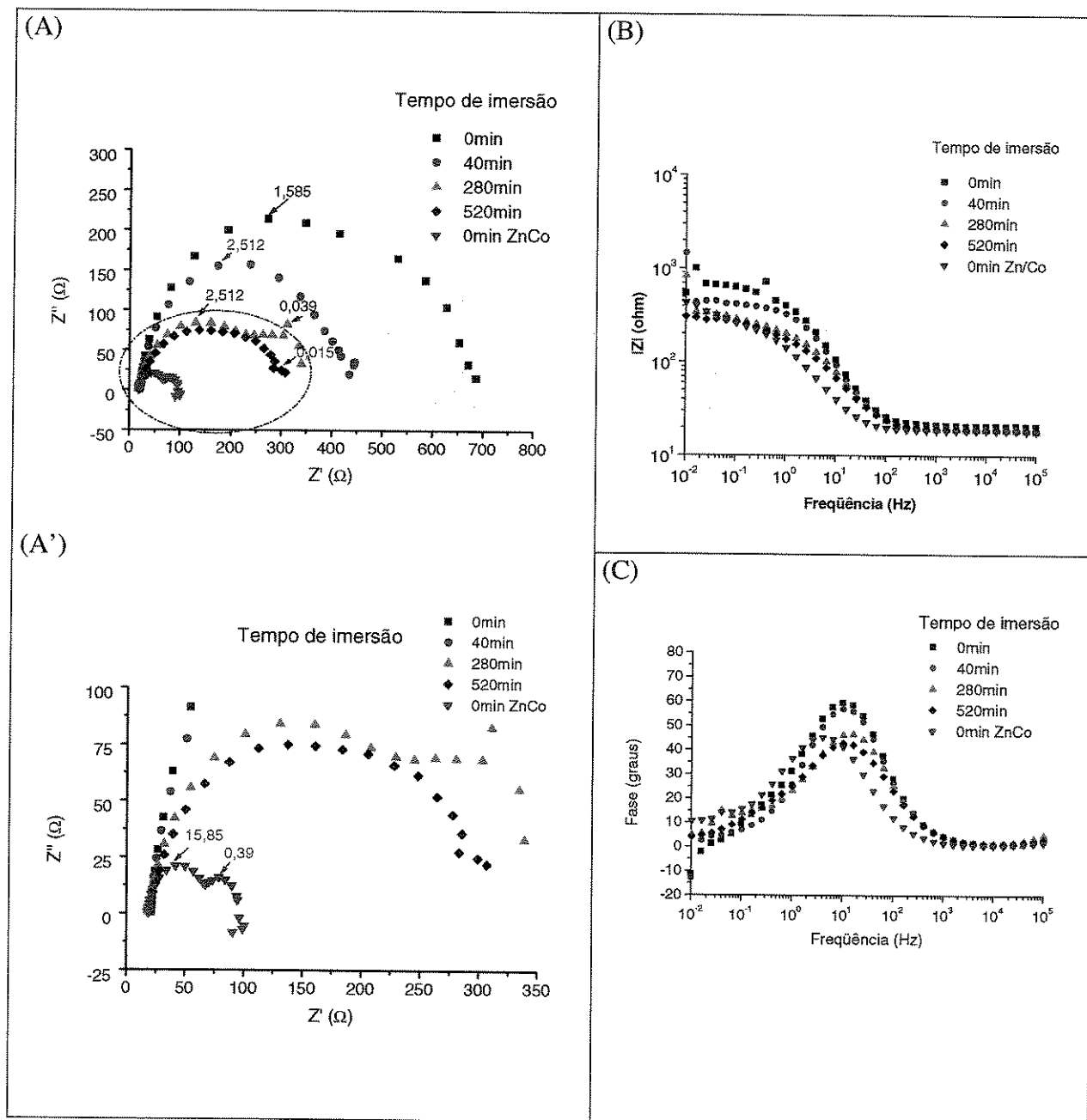


Figura AI-7: Diagramas de EIE para 2%UPS aplicado sobre Zn/Co em NaCl 0,1M. (Solução de silano: pH 12 e hidrólise de 24 horas) e cura de 20min 80°C. (A) Diagrama de Nyquist, (B) Diagrama de Bode $|Z|$ e (C) Diagrama de Bode Fase.

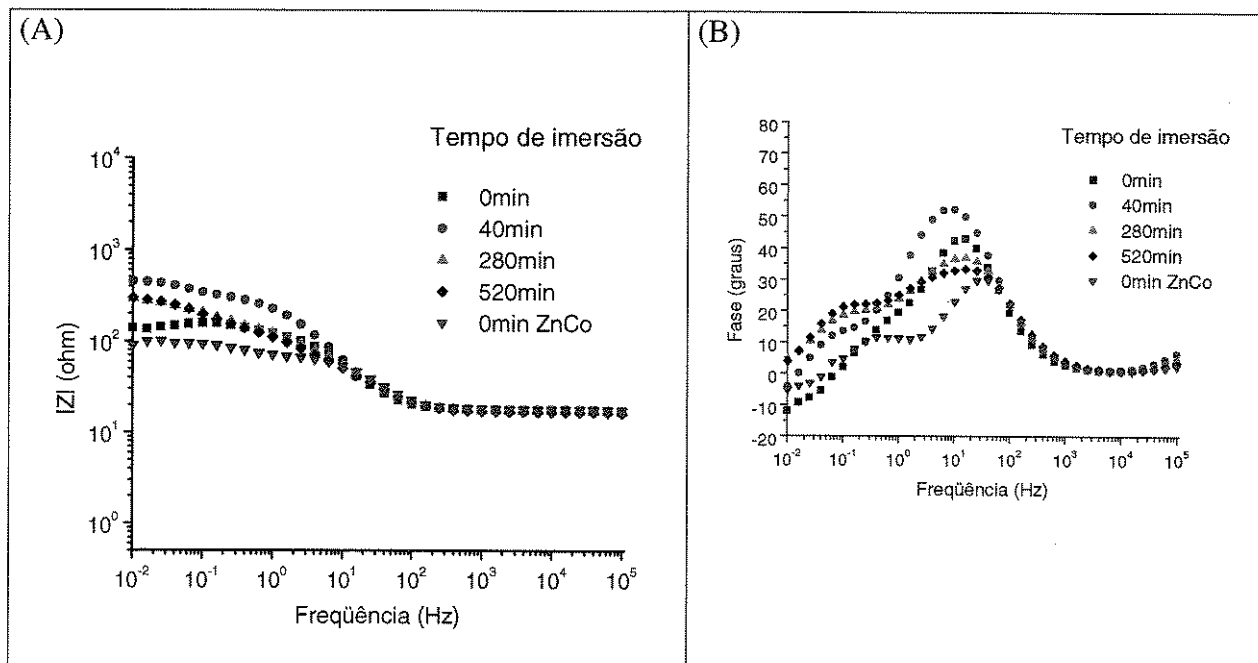


Figura AI-8: Diagramas de EIE para 5%UPS aplicado sobre Zn/Co em NaCl 0,1M. (Solução de silano: pH 8,5 e 1 hora de hidrólise) e cura de 20min 80°C (A) Diagrama de Bode $|Z|$ e (B) Diagrama de Fase.

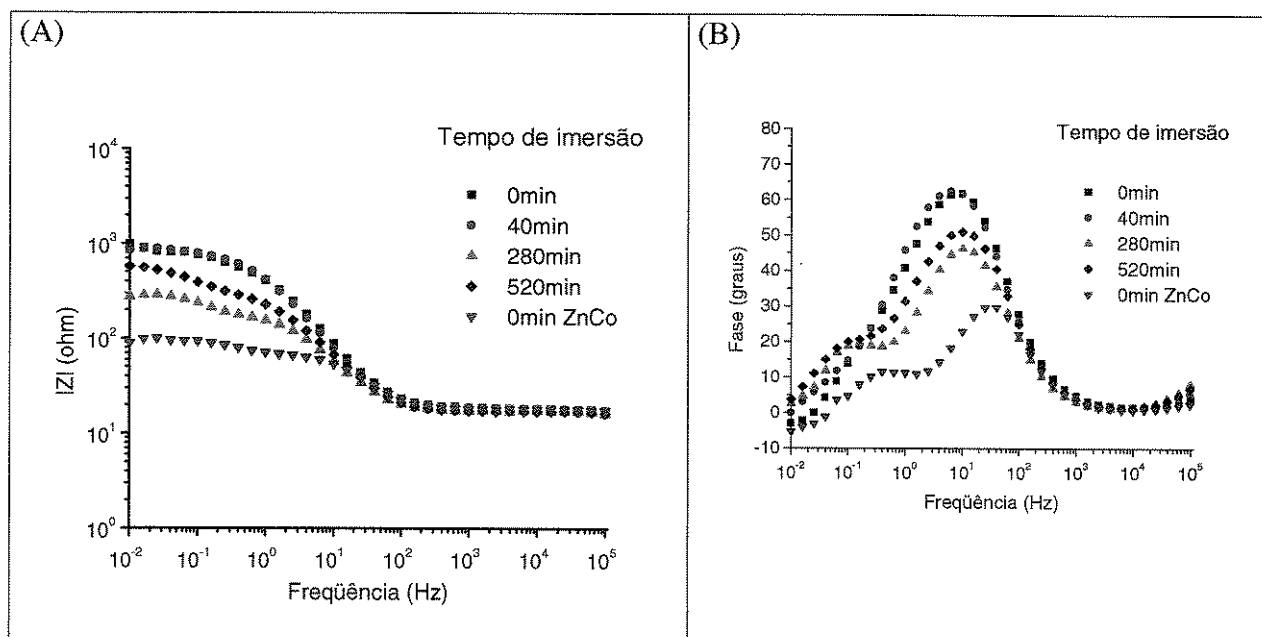


Figura AI-9: Diagramas de EIE para 5%UPS aplicado sobre Zn/Co em NaCl 0,1M. (Solução de silano: pH 8,5 e 4 horas de hidrólise) e cura de 20min a 80°C. (A) Diagrama de Bode $|Z|$ e (B) Diagrama de Fase.

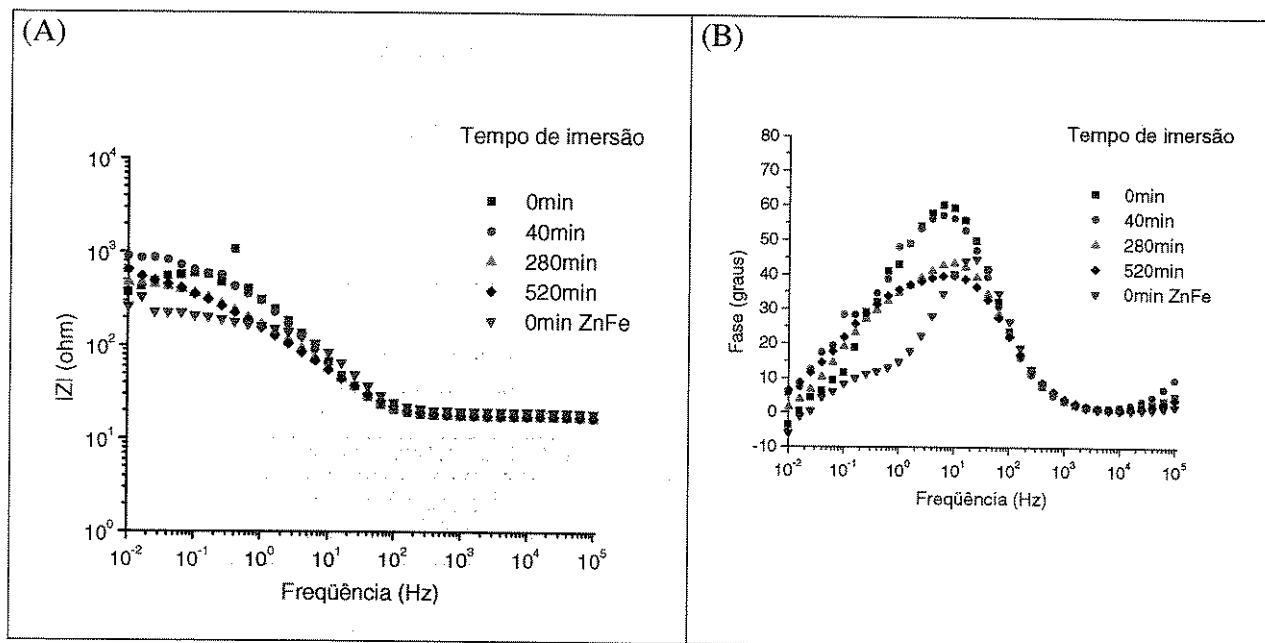


Figura AI-10: Diagramas de EIE para 5%UPS aplicado sobre Zn/Fe em NaCl 0,1M. (Solução de silano: pH 8,5 e 1 hora de hidrólise) e cura de 20min a 80°C. (A) Diagrama de Bode $|Z|$ e (B) Diagrama de Fase.

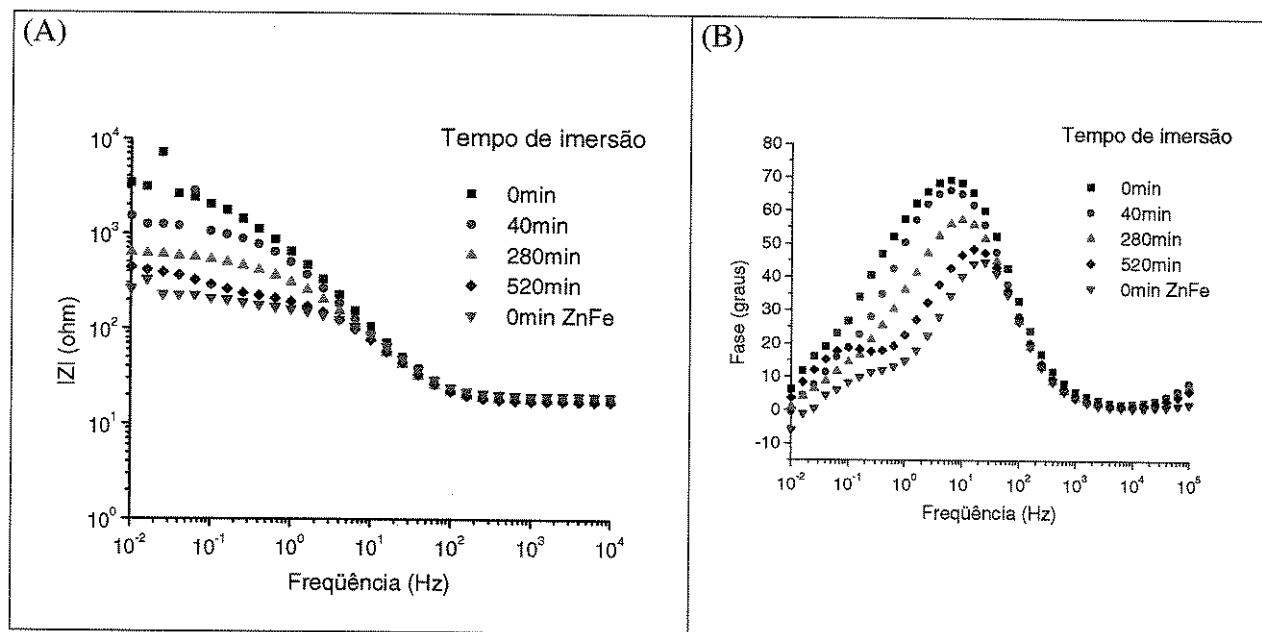


Figura AI-11: Diagramas de EIE para 5%UPS aplicado sobre Zn/Fe em NaCl 0,1M. (Solução de silano: pH 8,5 e 4 horas hidrólise) e cura de 20min a 80°C. (A) Diagrama de Bode $|Z|$ e (B) Diagrama de Fase.

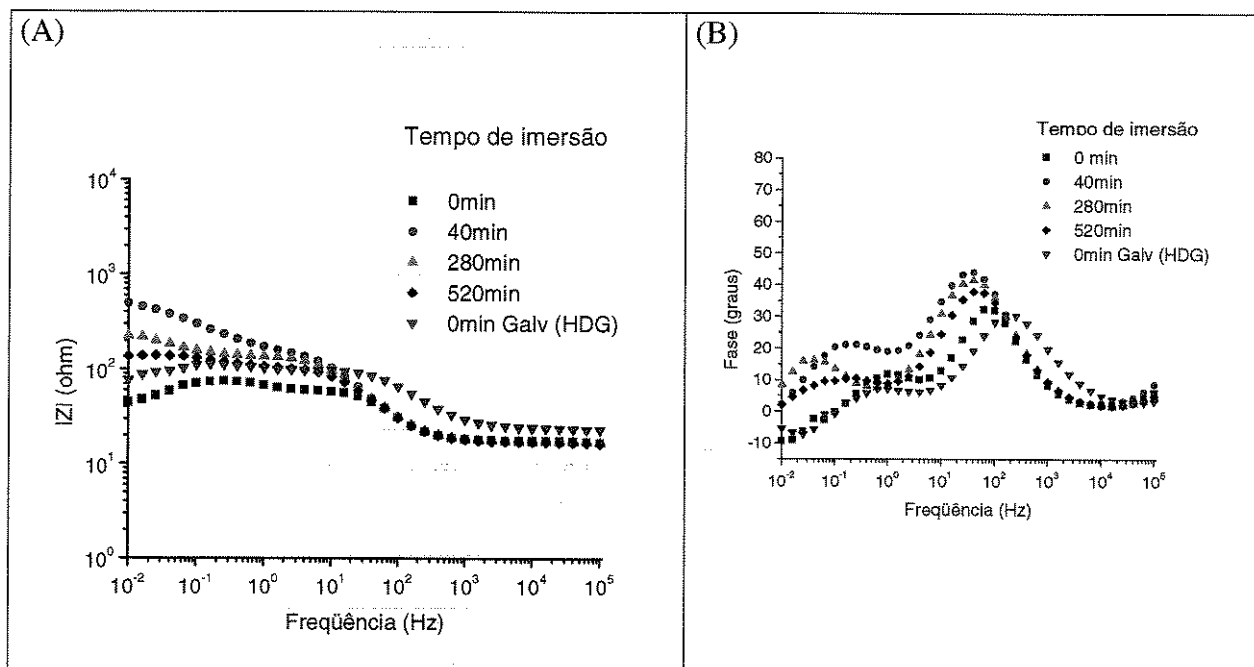


Figura AI-12: Diagramas de EIE para 5%UPS aplicado sobre Galvanizado em NaCl 0,1M. (Solução de silano: pH 8,5 e 1 hora de hidrólise) e cura de 20min a 80°C(A) Diagrama de Bode |Z| e (B) Diagrama de Fase.

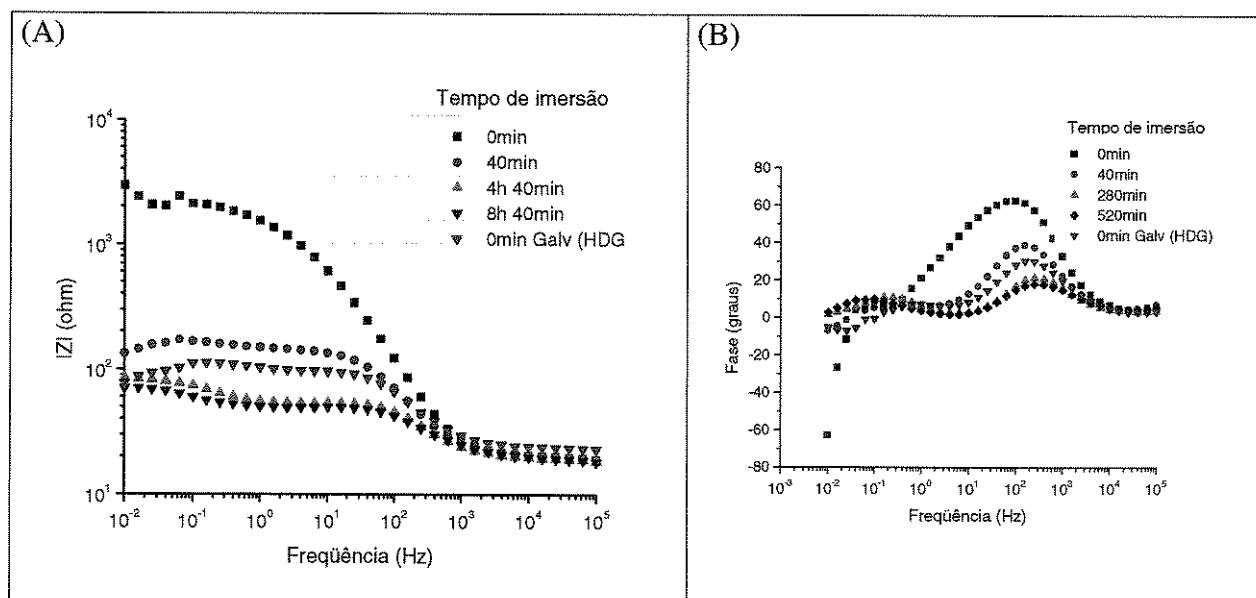


Figura AI-13: Diagramas de EIE para 2%VS aplicado sobre Galvanizado (HDG) em NaCl 0,1M (Solução de silano: pH 5,5 e hidrólise de 1 hora) e cura de 20min a 80°C. (A) Diagrama de Bode |Z| e (B) Diagrama de Bode Fase.

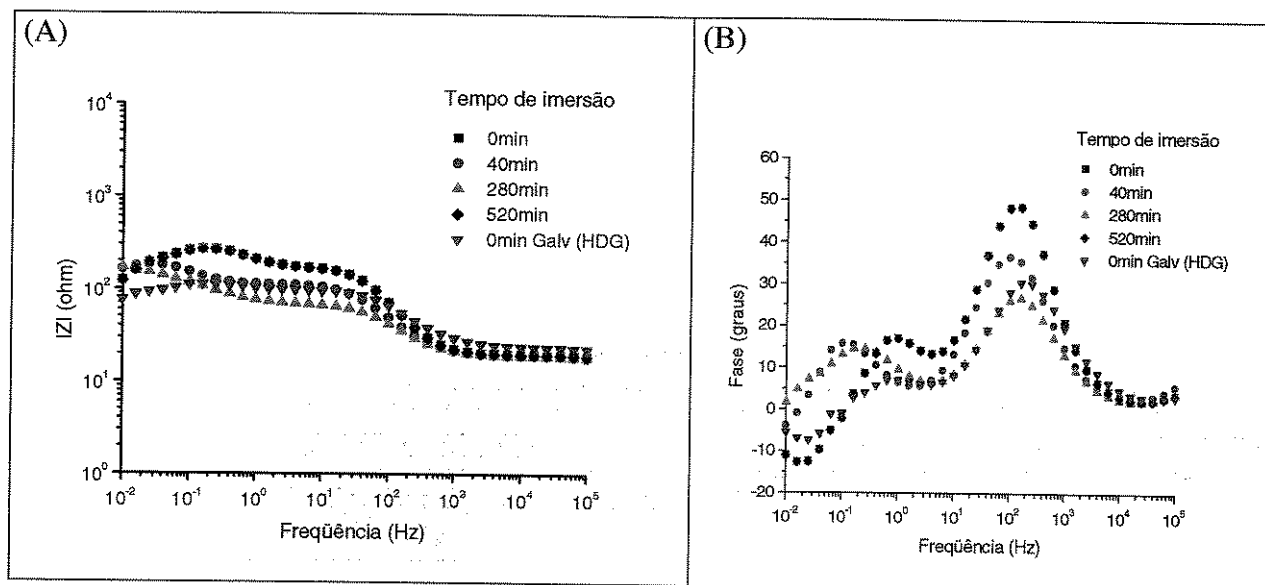


Figura AI-14: Diagramas de EIE para 2%VS aplicado sobre Galvanizado (HDG) em NaCl 0,1M. (Solução de silano: pH 7,0 e 1 hora de hidrólise) e cura de 20min a 80°C. (A) Diagrama de Bode |Z| e (B) Diagrama de Bode Fase.

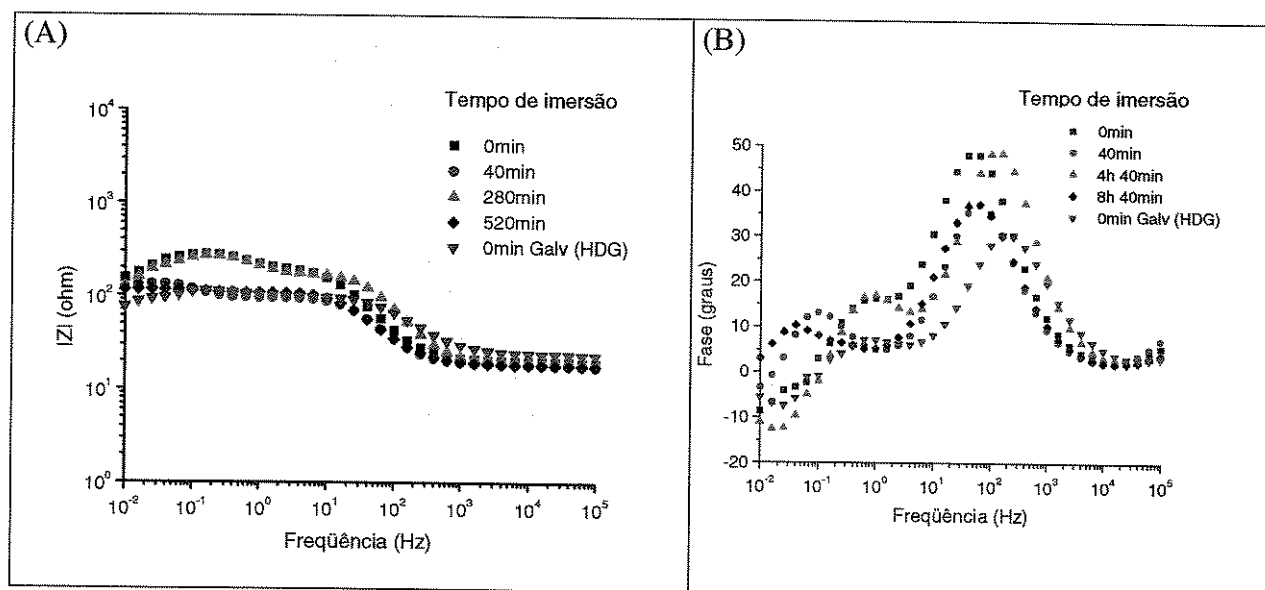


Figura AI-15: Diagramas de EIE para 2%UPS aplicado sobre Galvanizado em NaCl 0,1M. (Solução de silano: pH 8,5 e 1 hora de hidrólise) e cura de 20min a 80°C. (A) Diagrama de Bode |Z| e (B) Diagrama de Fase.

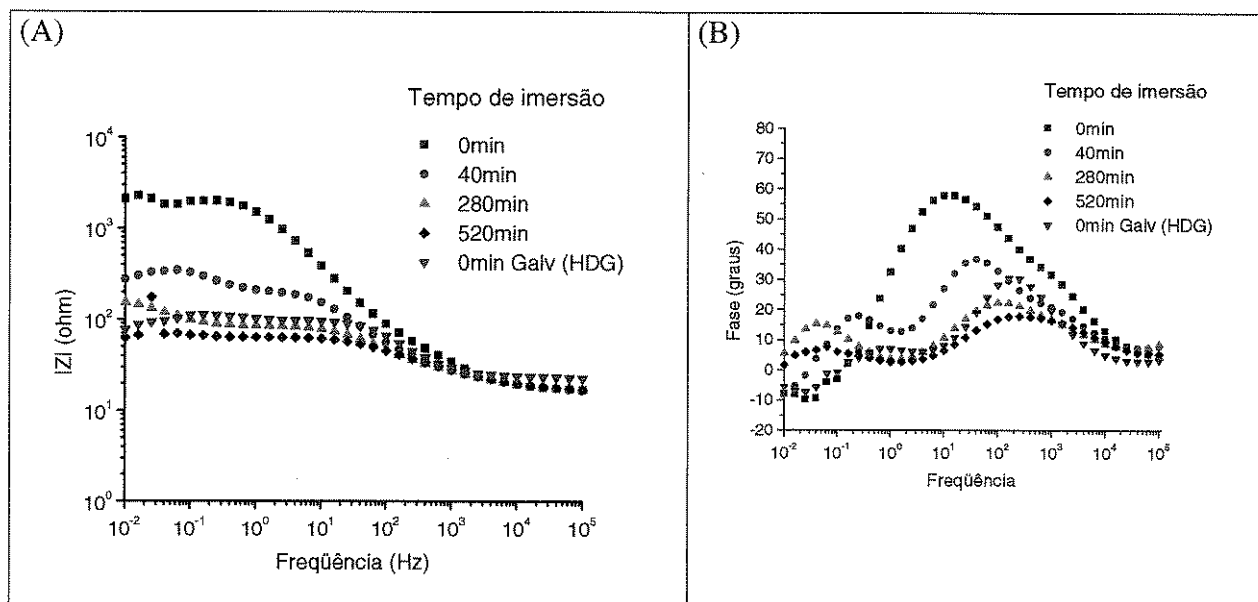


Figura AI-16: Diagramas de EIE para 5% VS aplicado sobre Galvanizado em NaCl 0,1M (Solução de silano: pH 5,5 e 1 hora de hidrólise) e cura de 2h e 20min. (A) Diagrama de Bode $|Z|$ e (B) Diagrama de Bode Fase.

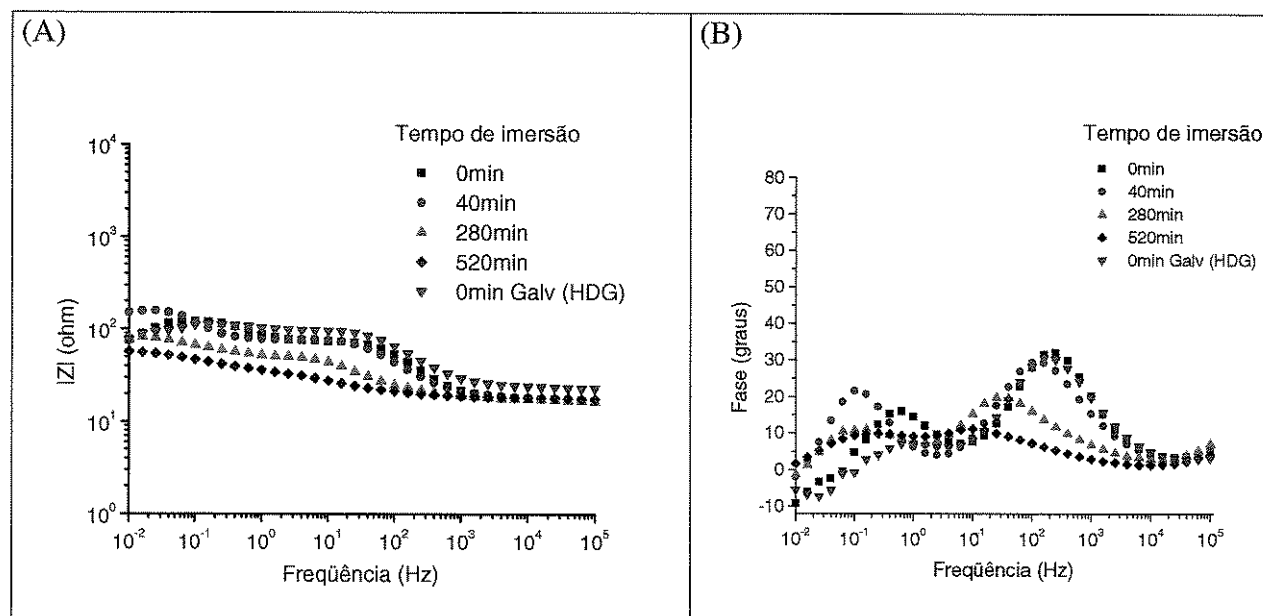


Figura AI-17: Diagramas de EIE para 5% VS aplicado sobre Galvanizado em NaCl 0,1M. (Solução de silano: pH 7,0 e 1 hora de hidrólise) e cura de 2h e 20min. Diagrama de Bode $|Z|$ e (B) Diagrama de Bode Fase.

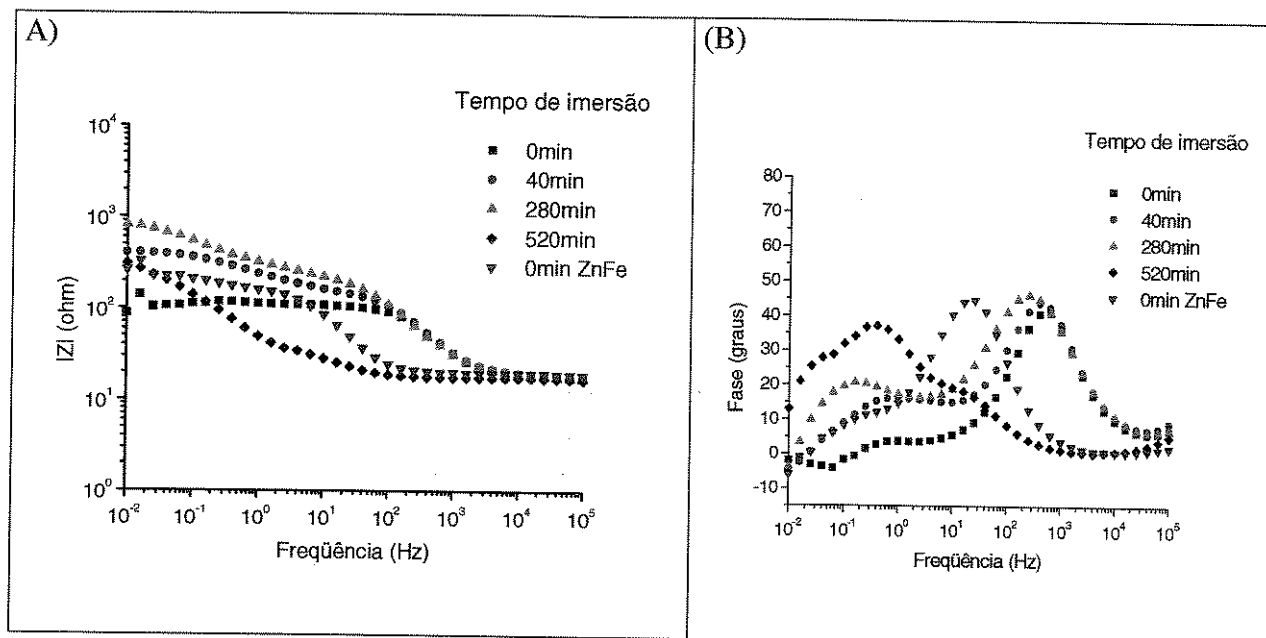


Figura AI-18 : Diagramas de EIE para 5%VS aplicado sobre Zn/Fe em NaCl 0,1M. (Solução de silano: pH5,5 e 1 horas hidrólise) e cura de 2 horas e 20min. (A) Diagrama de Bode $|Z|$ e (B) Diagrama de Bode Fase.

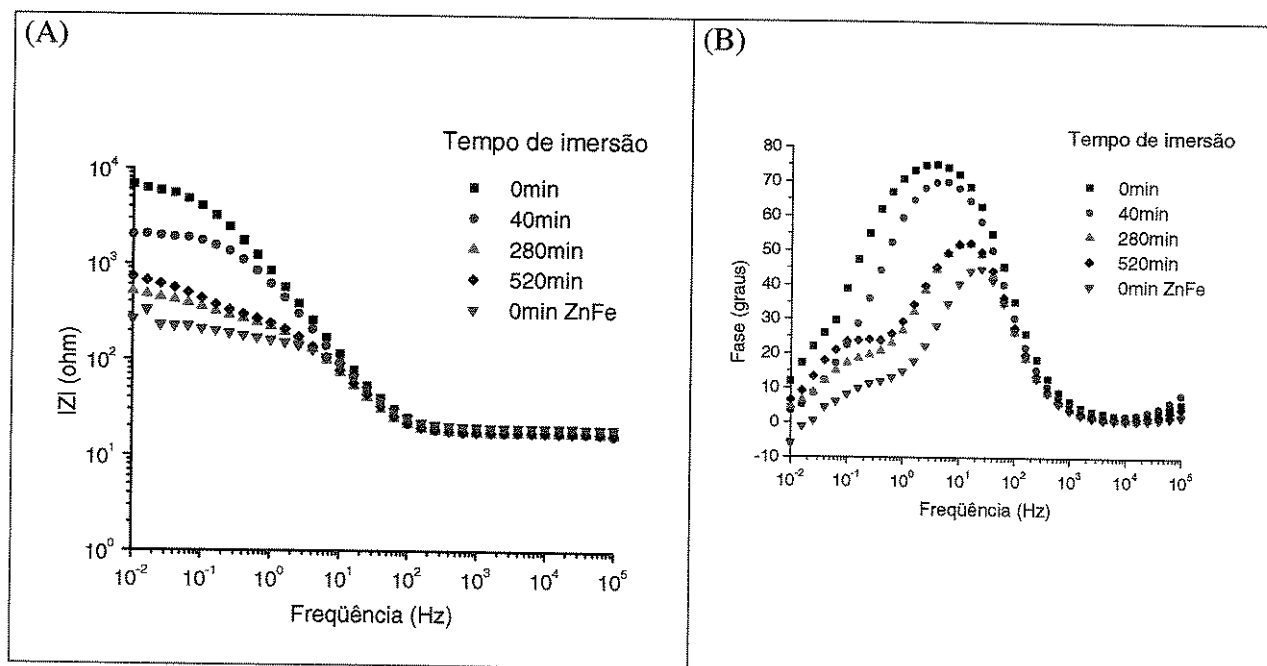


Figura AI-19 : Diagramas de EIE para 5%UPS aplicado sobre Zn/Fe em NaCl 0,1M. (Solução de silano: pH 8,5 e 1 horas hidrólise) e cura de 2h e 20min (A) Diagrama de Bode $|Z|$ e (B) Diagrama de Fase.

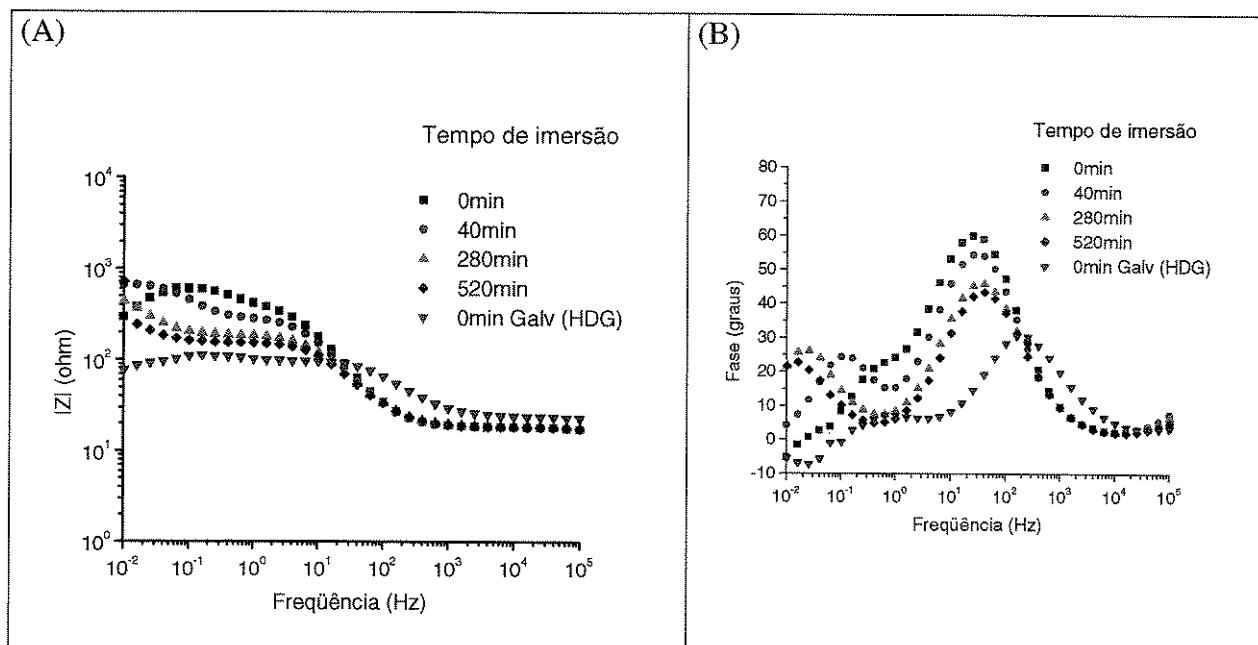


Figura AI-20: Diagramas de EIE para 5% UPS aplicado sobre Galvanizado em NaCl 0,1M. (Solução de silano: pH 8,5 e hidrólise de 1 hora) e cura de 2 horas e 20 min a 80°C. (A) Diagrama de Bode $|Z|$ e (B) Diagrama de Bode Fase.

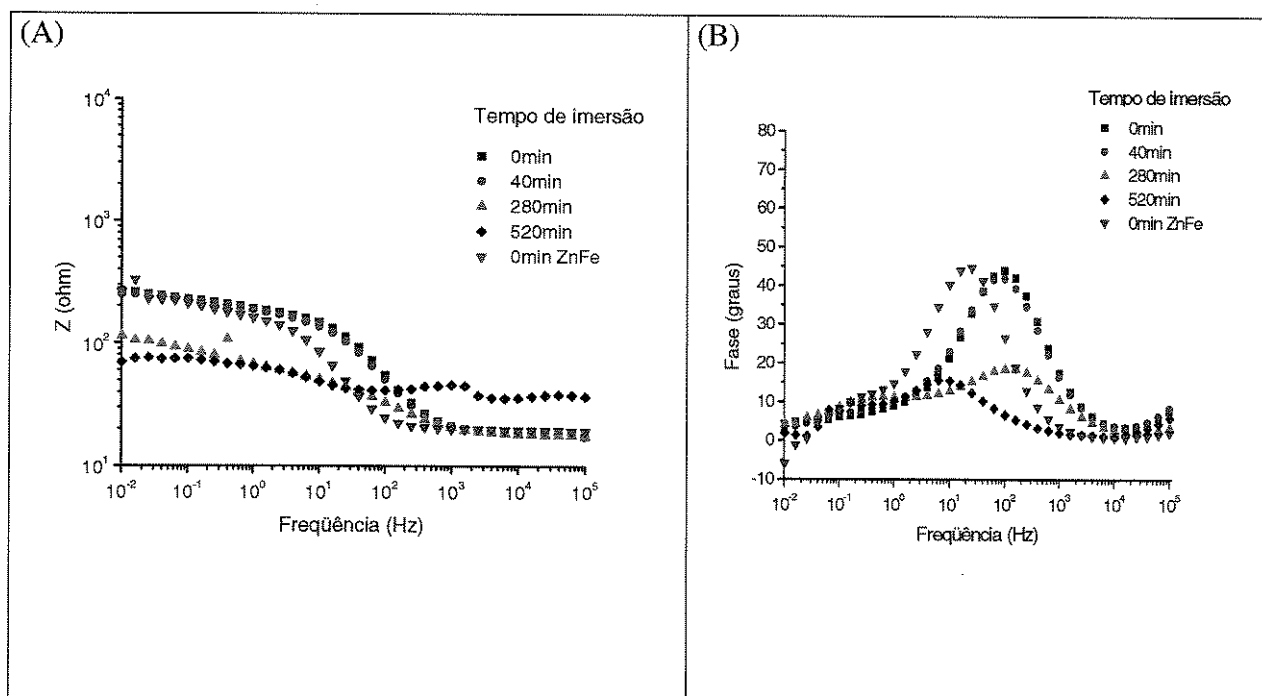


Figura AI-21: Diagramas de EIE para 2% de VS aplicado sobre Zn/Fe em NaCl 0,1M. (Solução de silano: pH 7,0 e 1 hora de hidrólise) e cura de 20min a 80°C. (A) Diagrama de Bode Fase e (B) Diagrama de Bode $|Z|$.

Anexo II

Gráficos de Análises Térmicas

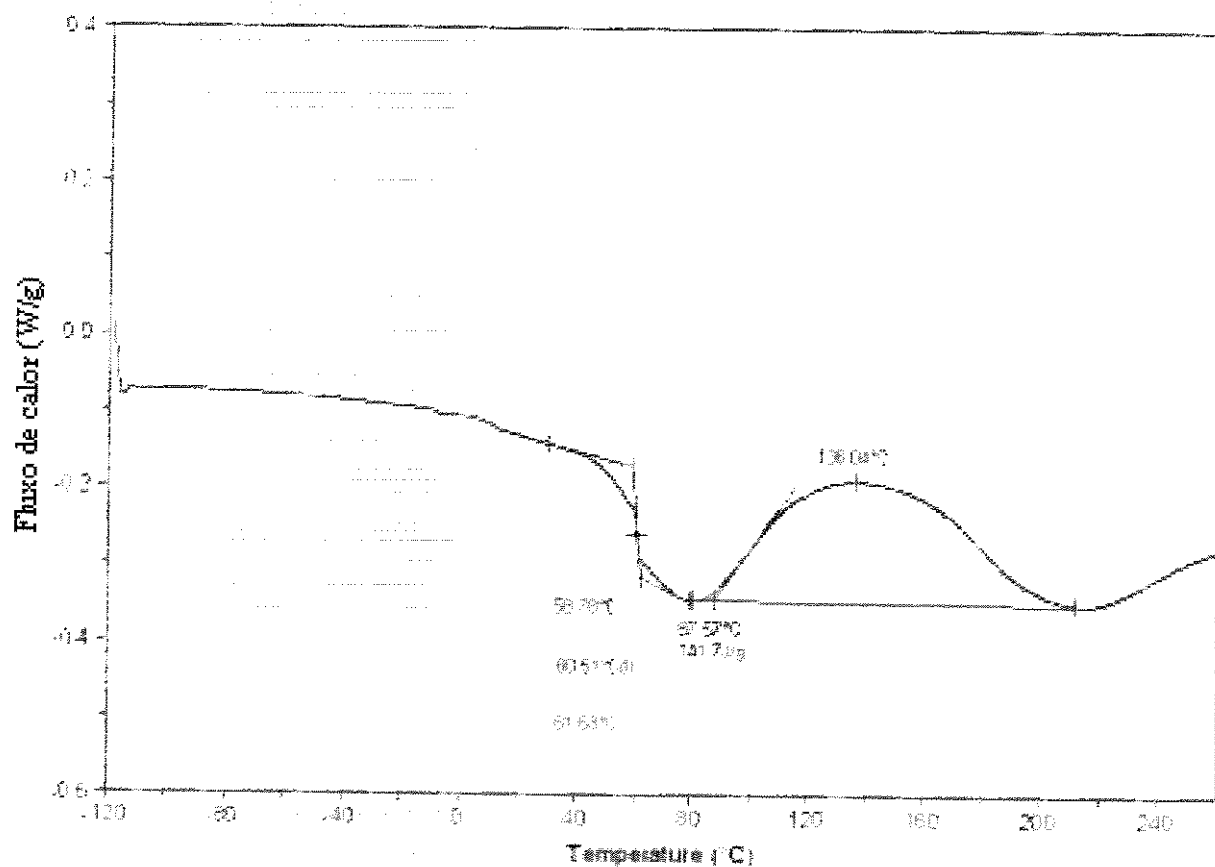


Figura AII-1: Curva de análise térmica (DSC) para a amostra de 5%UPS hidrolisada por 1 hora e pH 8,5 com secagem ambiente por 2 dias sobre placa de teflon.

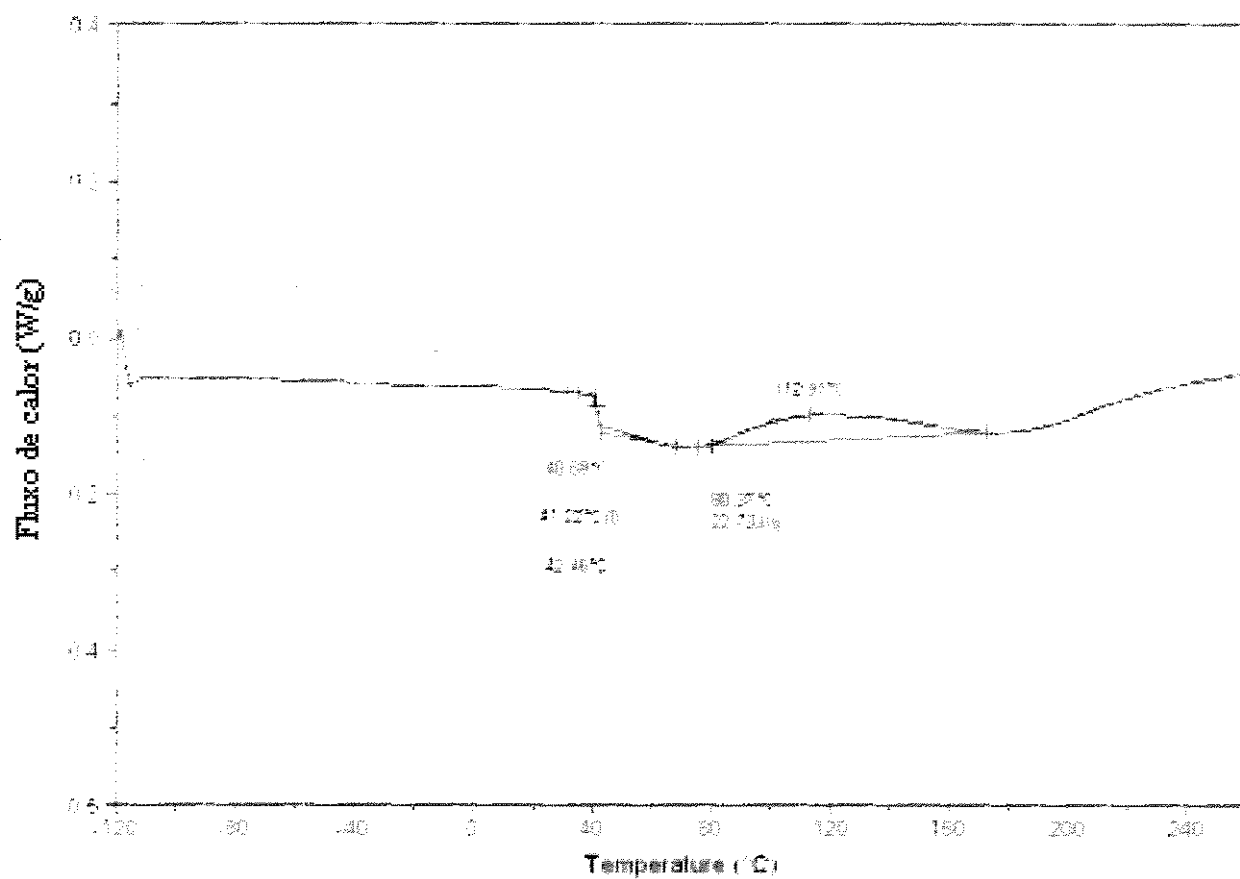
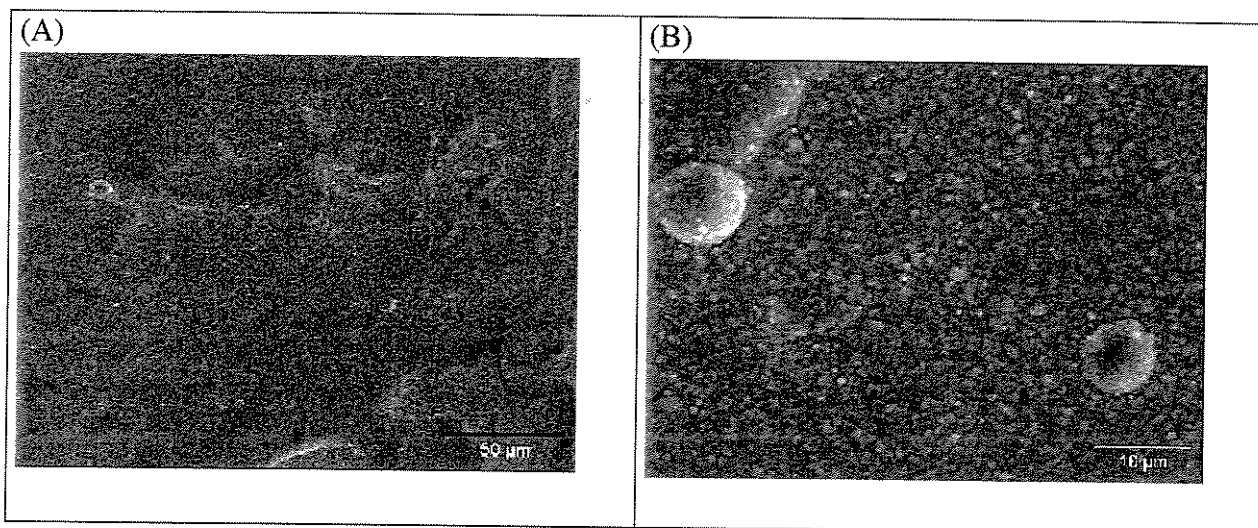


Figura AII-2: Curva de análise térmica (DSC) para 5%VS hidrolisado por 1 hora pH 5,5 com secagem ambiente por 2 dias sobre placa de teflon.

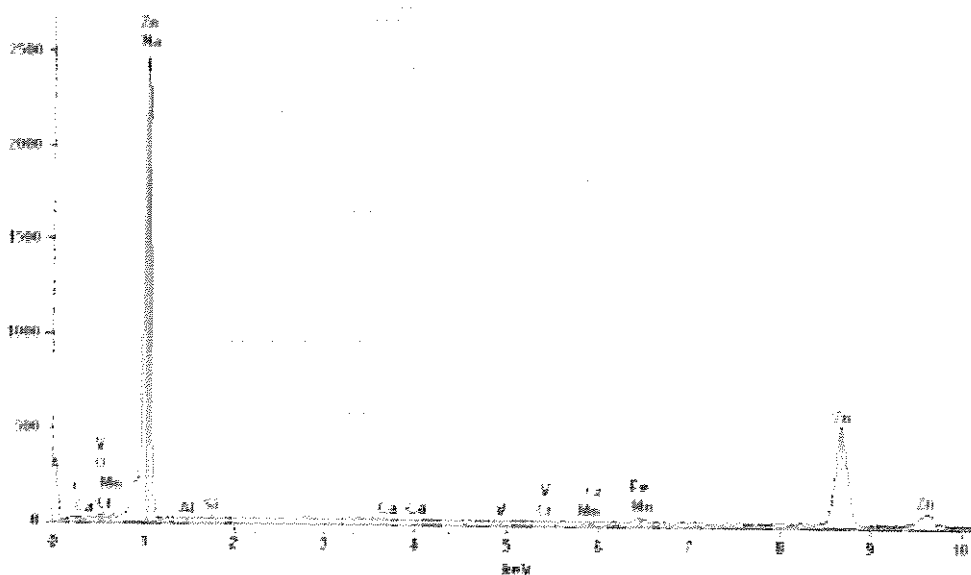
Anexo III

Substrato de Zn/Fe



AIII-1: Imagem de MEV do substrato de Zn/Fe. (A) 500x (B) 2000x

Contagem da escala 2496

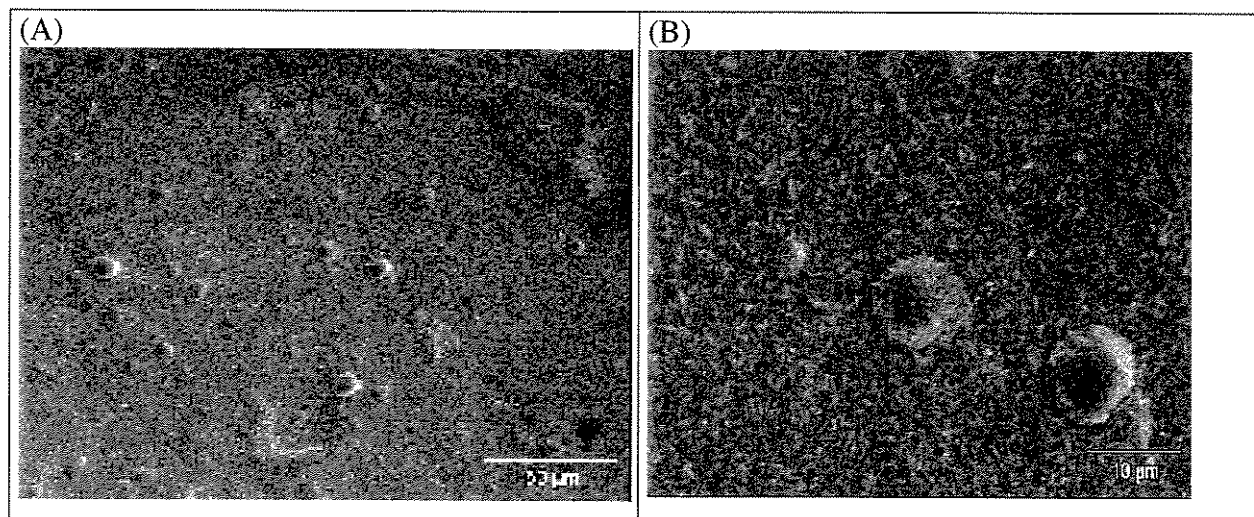


AIII-2: Espectro de EDS do substrato Zn/Fe

Tabela III -1: Análise de EDS Concentração Atômica (%)

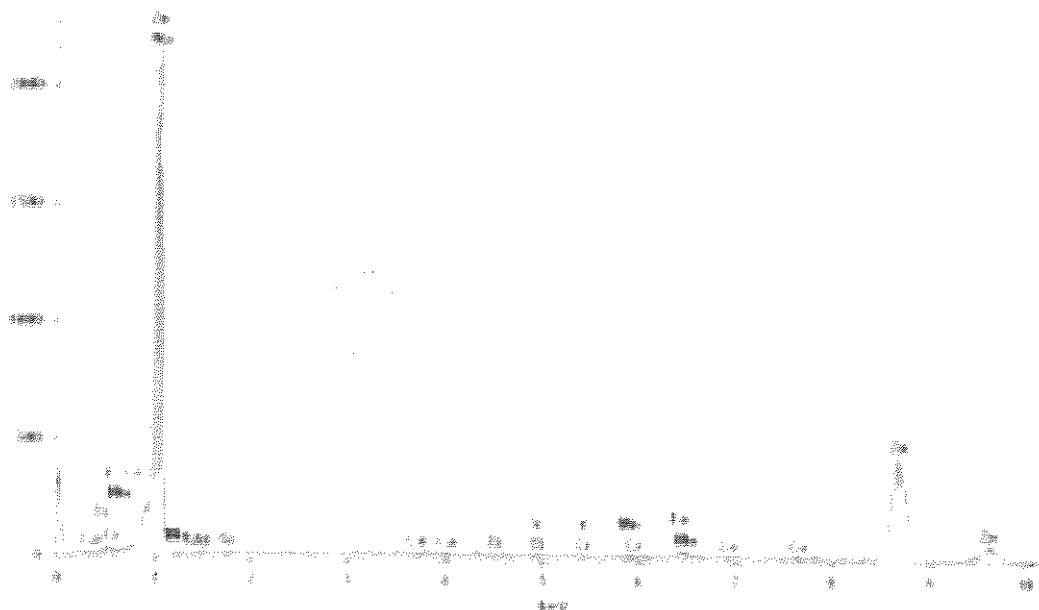
<i>Linha do Elementos</i>	<i>Quantidade</i>	<i>%Conc. Peso</i>	<i>Erro%Peso</i>	<i>%Conc. Atomica</i>	<i>Erro% Atom.</i>
<i>Na K</i>	0	0.00	---	0.00	+/- 0.00
<i>Al K</i>	0	0.00	---	0.00	+/- 0.00
<i>Si K</i>	43	0.17	+/-0.10	0.39	+/- 0.23
<i>Ca K</i>	0	0.00	---	0.00	+/- 0.00
<i>V K</i>	3	0.01	+/-0.12	0.01	+/- 0.16
<i>Cr K</i>	5	0.02	+/-0.13	0.02	+/- 0.17
<i>Mn K</i>	11	0.05	+/-0.17	0.06	+/- 0.20
<i>Fe K</i>	455	1.96	+/-0.38	2.29	+/- 0.44
<i>Zn K</i>	9492	97.79	+/-1.93	97.23	+/- 1.92
<i>Total</i>		100.00		100.00	

Substrato de Zn/Co



AIII-3: Imagem de MEV do substrato de Zn/Co (A) 500x (B)2000x

Contagem da escala



AIII-4: Espectro de EDS do substrato Zn/Fe

Tabela III -2: Análise de EDS Concentração Atômica (%)

<i>Linha do Elemento</i>	<i>Quantidade</i>	<i>Conc. %Peso</i>	<i>Erro %Peso</i>	<i>Conc. %Atomica</i>	<i>Erro % Atom.</i>
<i>Na K</i>	0	0.00	---	0.00	+/- 0.00
<i>Mg K</i>	15	0.13	+/-0.22	0.35	+/- 0.58
<i>Al K</i>	0	0.00	---	0.00	+/- 0.00
<i>Si K</i>	28	0.14	+/-0.12	0.31	+/- 0.27
<i>Ca K</i>	0	0.00	---	0.00	+/- 0.00
<i>Ti K</i>	0	0.00	---	0.00	+/- 0.00
<i>V K</i>	0	0.00	---	0.00	+/- 0.00
<i>Cr K</i>	9	0.04	+/-0.13	0.05	+/- 0.17
<i>Mn K</i>	3	0.01	+/-0.15	0.02	+/- 0.17
<i>Fe K</i>	262	1.37	+/-0.22	1.59	+/- 0.26
<i>Co K</i>	35	0.20	+/-0.21	0.22	+/- 0.23
<i>Zn K</i>	7872	98.11	+/-2.14	97.46	+/- 2.13
<i>Total</i>		100.00		100.00	

Anexo V

Espectros de XPS

Ligações Presentes Energias de Ligação (eV)

C-C / C-H	284,6
C-O/ C-N	286,5
C=O/ O=C-N	288,8
C-O-Si	102,1
O-Si/ Si-O-Si	532,2

Tabela V – 1—Tabela de energia de ligação dos grupos químicos presentes nas amostras analisadas.

Energia de Ligação (eV)

	O1s		Zn2p	N1s	C1s			Fe2p	Si2p
	1	2			1	2	3		
Zn/Co UPS	530.3* (2.3)** [11]***	532,1 (2,3) [89]	1022.0 (2,5)	399.0 (2,5)	284.6 (2,1) [94]	286,8 (2,1) [4]	288,5 (2,1) [2]		102.5 (2,4)
Zn/Co VS		532,4 (2,1)	1022.1 (2,5)		284.6 (1,9) [94]	286.2 (2,3) [6]			102,9 (2,3)
Zn/Fe UPS		532,2 (2,3)	1022.3 (2,5)	400.0 (2,3)	284,6 (2,1) [81]	286,3 (2,1) [12]	288,8 (2,0) [7]	711.1 (5,3)	102,6 (2,3)
Zn/Fe VS	530,5 (2,1) [11]	532,2 (2,1) [89]	1022.5 (2,3)		284,6 (2,2) [95]	287,0 (2,2) [5]		711.0 (5,0)	102,6 (2,4)

* Energia de ligação (eV)

** Largura a meia altura em eV

*** Áreas Relativas

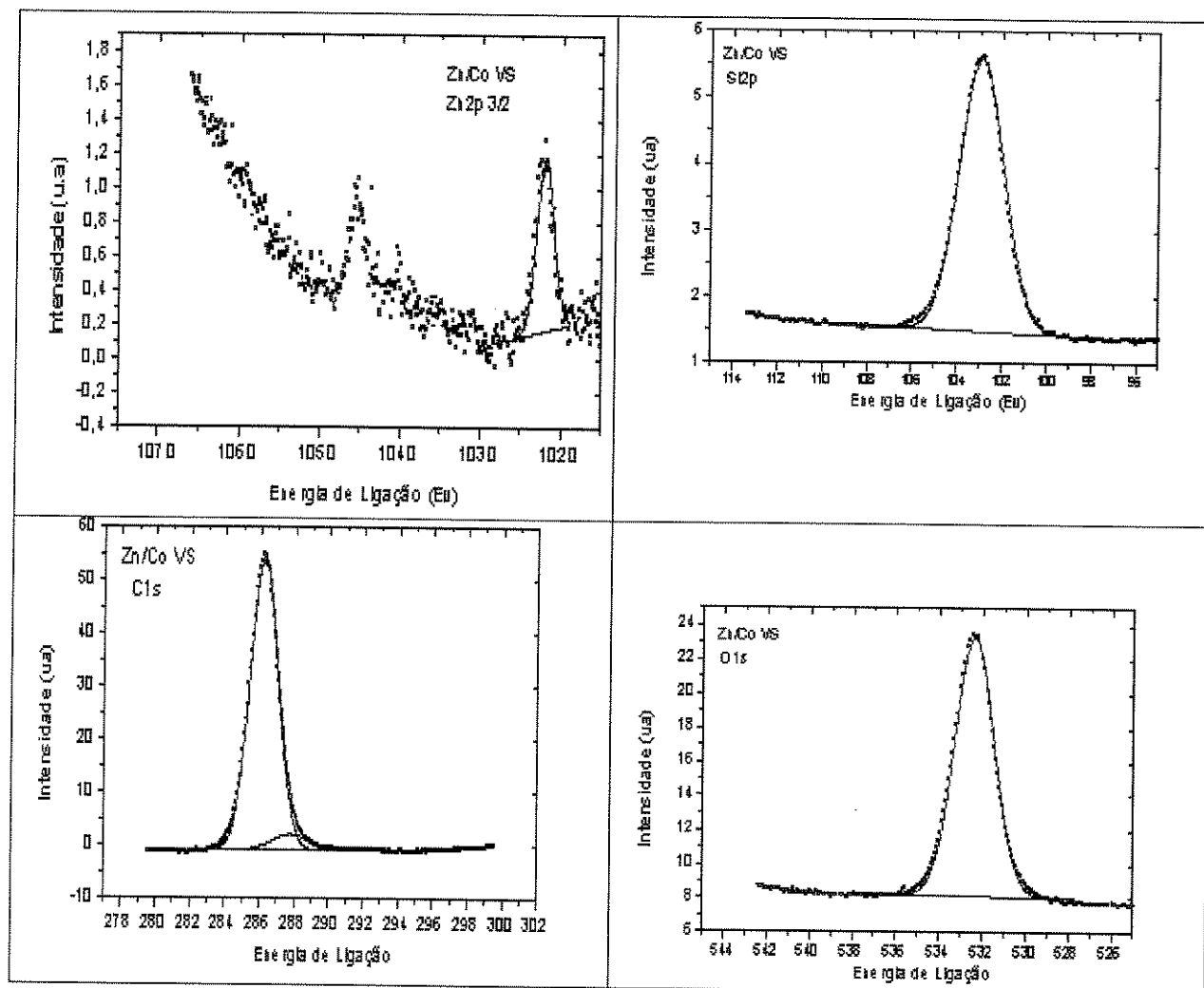


Figura V-1: Espectro de XPS para os elementos Si 2p, Zn 2p, O 1s e C 1s do filme de 5%VS aplicado sobre Zn/Co.

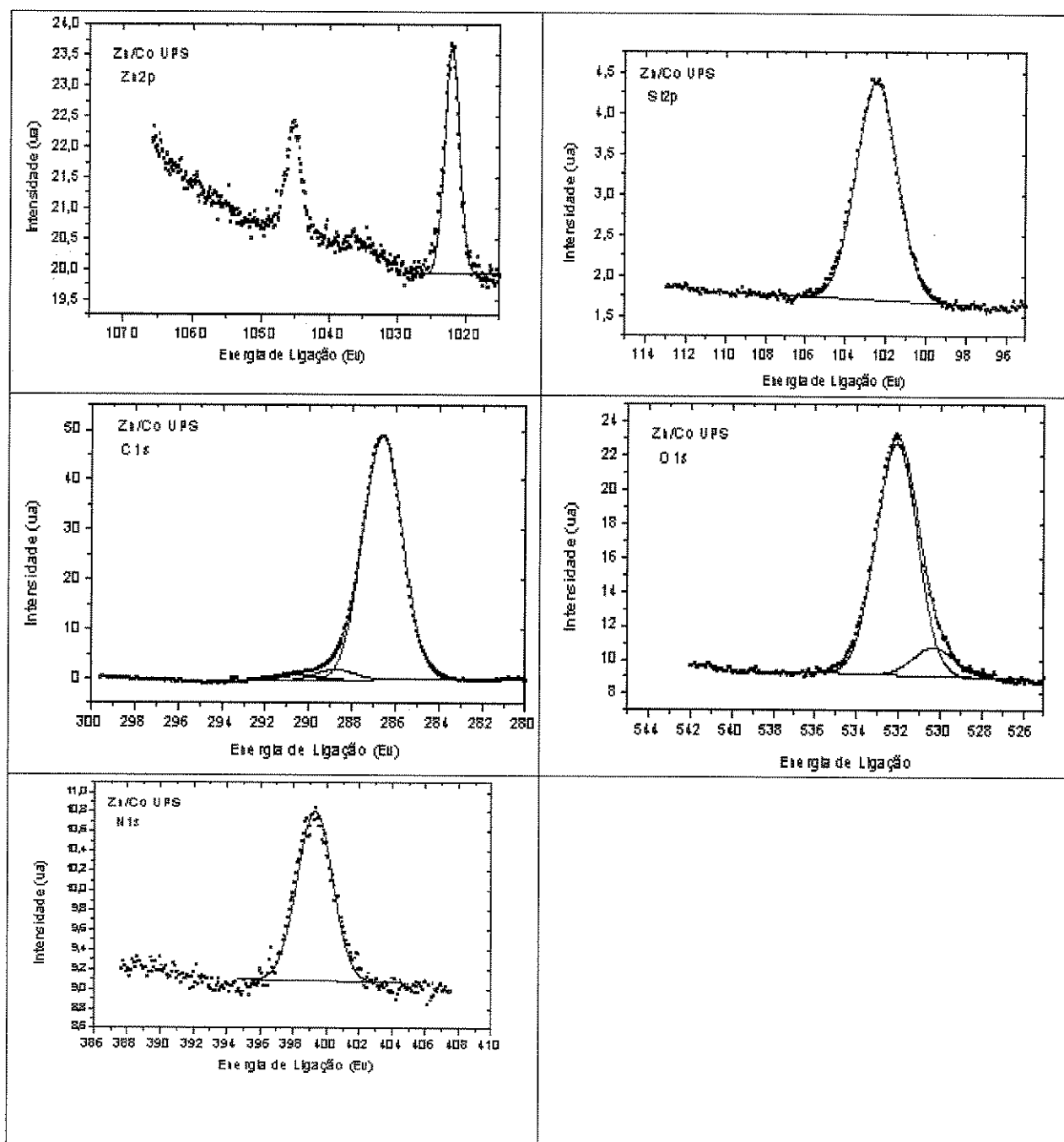


Figura V-2: Espectro de XPS para os elementos Si 2p, Zn 2p, O 1s, C 1s e N 1s do filme de 5%UPS aplicado sobre Zn/Co.

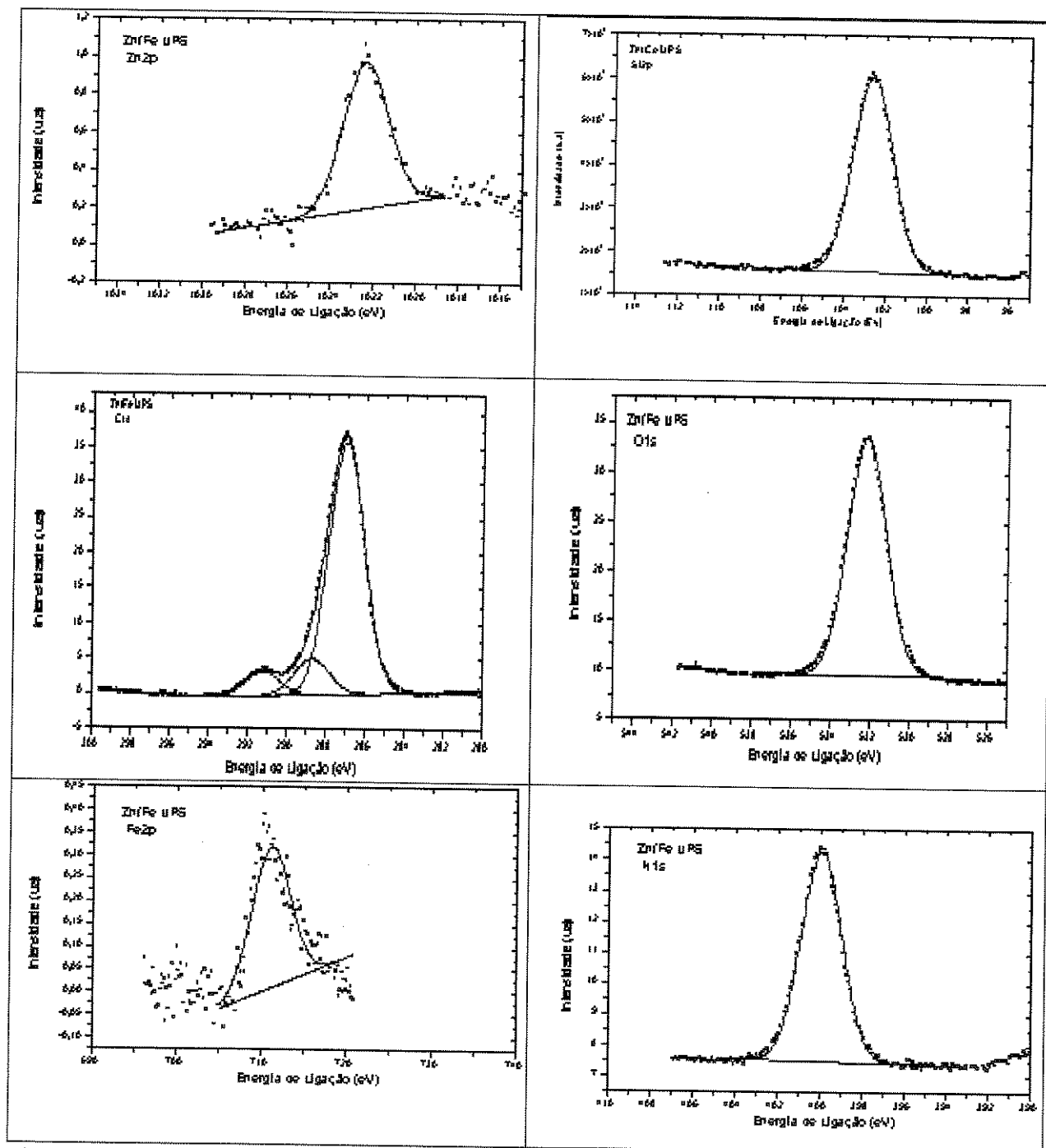


Figura V-3: Espectro de XPS para os elementos Si 2p, Zn 2p, O 1s, C 1s e N 1s do filme de 5%UPS aplicado sobre Zn/Fe.

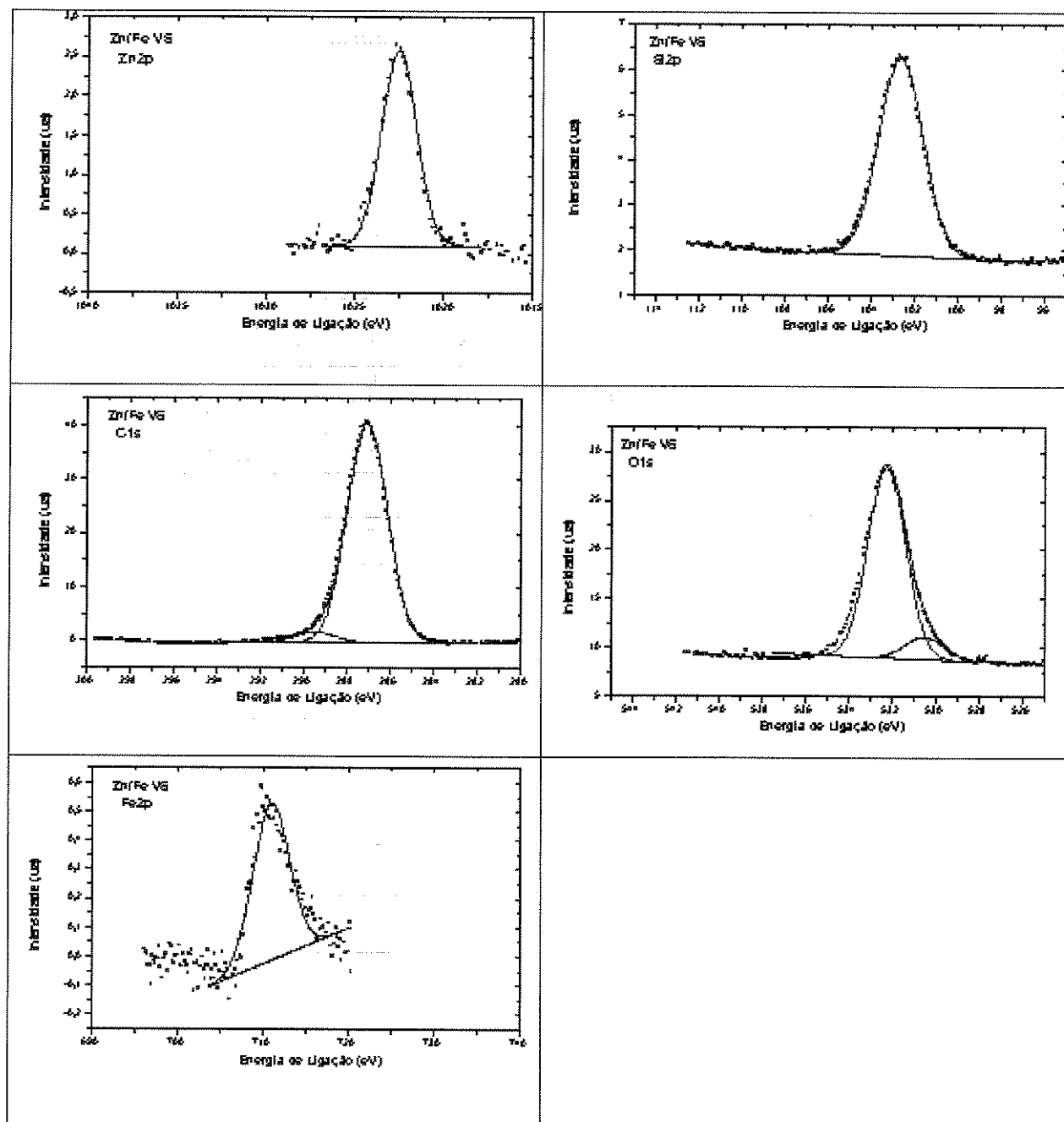


Figura V-4: Espectro de XPS para os elementos Si 2p, Zn 2p, O 1s e C 1s do filme de 5%VS aplicado sobre Zn/Fe.