

**UNIVERSIDADE DE CAXIAS DO SUL
ÁREA DO CONHECIMENTO DE CIÊNCIAS EXATAS E ENGENHARIAS
ENGENHARIA QUÍMICA
TRABALHO DE CONCLUSÃO DE CURSO II**

OSCAR DE ALMEIDA NEUWALD

**AVALIAÇÃO DO COMPORTAMENTO DA SUPERFÍCIE DO AÇO CARBONO E
DO AÇO GALVANIZADO APÓS APLICAÇÃO DE FILMES DE SILANO**

**CAXIAS DO SUL
2018**

OSCAR DE ALMEIDA NEUWALD

**AVALIAÇÃO DO COMPORTAMENTO DA SUPERFÍCIE DO AÇO CARBONO E
DO AÇO GALVANIZADO APÓS APLICAÇÃO DE FILMES DE SILANO**

Trabalho de Conclusão de Curso
apresentado ao curso de Engenharia
Química, da Universidade de Caxias do sul,
como requisito parcial à aprovação na
disciplina Trabalho de Conclusão de Curso.

Orientador(a): Prof. Dr Matheus Poletto.

CAXIAS DO SUL

2018

OSCAR DE ALMEIDA NEUWALD

**AVALIAÇÃO DO COMPORTAMENTO DA SUPERFÍCIE DO AÇO CARBONO E
DO AÇO GALVANIZADO APÓS APLICAÇÃO DE FILMES DE SILANO**

Este Trabalho de Conclusão de Curso foi julgado adequado para aprovação na disciplina de Trabalho de Conclusão de Curso II – Engenharia Química, e aprovado em sua forma final, pelo Orientador e pela Banca Examinadora do Curso de Graduação em Engenharia Química em 22 de novembro de 2018.

Orientador:

Prof. Dr. Matheus Poletto

Banca Examinadora:

Prof. Dr. Cesar Aguzzoli

Prof. Dr^a. Jadna Catafesta

RESUMO

Os revestimentos para aplicação em substratos metálicos são bastante estudados quanto a sua capacidade de proteção contra a corrosão. Porém, outras propriedades tão importantes quanto à proteção contra o efeito corrosivo também devem ser avaliadas, como o comportamento da superfície desses revestimentos. Existem diversos revestimentos que são aplicados como pré-tratamentos de metais sendo os mais comuns a fosfatização e a cromatização, entretanto o processo de aplicação desses pré-tratamentos convencionais resulta em resíduos tóxicos para o meio ambiente por isso vem se estudando diferentes tipos de revestimentos. Uma dessas alternativas é a aplicação de filmes de silano sobre o substrato devido a menor toxicidade dos silanos em relação a fosfatização e a cromatização. Com isso o presente estudo tem o objetivo de avaliar a superfície de três diferentes revestimentos híbridos, aplicados sobre o aço carbono 1010 e o aço galvanizado ZAR 230 através dos ensaios de perfilometria, ângulo de contato com a água destilada e em uma solução utilizada em ensaios de corrosão e microscopia eletrônica de varredura por emissão de campo (MEV-FEG). Os silanos que foram utilizados para a formação do revestimento híbrido são o Bis 1,2-trietoxisilietano (BTSE), o 3-glicidoxipropilmetoxisilano (GPTMS), tetraetoxisilano (TEOS) e o 3-(trimetoxisilil) propil metacrilato (MAP). A preparação das amostras ocorreu a partir do processo de lixamento para o aço carbono e posterior imersão dos dois substratos em uma solução de NaOH 0,1 mol/L. As soluções de silano foram aplicadas pelo método *dip-coating* nos substratos. Realizou-se a análise de perfilometria onde se observou um perfil de rugosidade mais homogêneo para os filmes aplicados no aço carbono, já para o aço galvanizado não se teve uma mudança nessa característica. O ângulo de contato das amostras com água destilada mostrou que no aço carbono os filmes BTSE e GPMTS deixaram o material com caráter mais hidrofóbico, porém o revestimento com TEOS não apresentou modificação em relação ao metal. Os filmes aplicados no aço galvanizado não modificaram a molhabilidade da superfície do metal. Ao se utilizar uma solução de NaCl 0,5% M como fluído do ângulo de contato o comportamento da superfície dos dois metais apresentou uma menor molhabilidade em relação aos filmes aplicados. A análise de MEV-FEG mostrou que a utilização de GPTMS acarretou na formação de um filme mais consistente que os demais. Com isso, verificou-se que os revestimentos de silano alteram o perfil de rugosidade e a molhabilidade do aço carbono, no entanto estes não modificam a rugosidade e a molhabilidade com água do aço galvanizado, porém mudaram a molhabilidade de um fluído corrosivo depositado sobre o metal.

Palavras-chave: revestimentos, silanos, superfície, aços

AGRADECIMENTOS

Agradeço primeiramente aos meus pais Tânia C. de Almeida Neuwald e Roberval José Neuwald, a minha avó Bentinha Inácio de Almeida e a minha cachorra, pois sem o apoio recebido por eles não teria conseguido chegar a este momento.

Ao meu orientador prof. Dr. Matheus Poletto pela ótima orientação devido a sua paciência e dedicação ao me ajudar a desenvolver este trabalho. Aos professores Dr. Cesar Aguzzoli e a Dr^a. Jadna Catafesta por se disponibilizarem a corrigir este trabalho.

Deixo aqui também meu agradecimento ao prof. Dr. Ademir José Zattera o qual me disponibilizou durante o período da graduação um vasto aprendizado através do trabalho em suas pesquisas. E um agradecimento a Universidade de Caxias do Sul pelos laboratórios e os técnicos, os quais sempre quando solicitados contribuíram com o auxílio nas minhas dúvidas.

E não posso esquecer-me de agradecer ao pessoal que de maneira direta ou indiretamente contribuíram com o desenvolvimento deste trabalho. Aos colegas de graduação Lucas Fantinel, Gabriel Gonem de Lima, Micaela Dani Ferrari, Caroline Borba de Mesquita, Patricia Ló Bertele. Ao mestrando Henrique Carvalho de Oliveira e as doutorandas Bruna Rossi Fenner e Marielen Longhi. Além de um agradecimento especial a Dr^a. Lilian Vanessa Rossa Beltrami que me ajudou com diversas dúvidas durante a elaboração do estudo.

“A educação é a arma mais poderosa que você pode usar para mudar o mundo.”

Nelson Mandela

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 - Microestrutura do aço galvanizado com as fase gama(1), delta(2) e zeta(3).	18
Figura 2 - Estruturas do tetrametilsilano (A) e do hexametildisiloxano (B).	20
Figura 3 - Estrutura molecular do mono silano (a) e do bis-silano (b).	21
Figura 4 - Taxa de reação de hidrólise e condensação em relação ao pH da solução.	23
Figura 5 - Etapas do processo de aplicação por dip-coating do revestimento.	24
Figura 6 - Etapas da obtenção e aplicação do filme de silano.	25
Figura 7 - Equação elaborada por Thomas Young para obtenção do ângulo de contato.	27
Figura 8 - Tensão entre as interfaces sólido-líquido-vapor.....	27
Figura 9 - Uma gota de água sobre uma superfície superhidrofóbica.	28
Figura 10 - Modelos de Wenzel (A) e Cassie-Baxter (B) para o ângulo de contato. .	29
Figura 11 - Modelo de como o software Surtens 3.0 realiza a medição do ângulo de contato das amostras.	32
Figura 12 - Gráfico do ângulo de contato com água destilada para as amostras do aço galvanizado.	36
Figura 13 - Gráfico do ângulo de contato com água destilada para as amostras do aço carbono.....	37
Figura 14 - Gráfico do ângulo de contato com cloreto de sódio para as amostras do aço galvanizado.	38
Figura 15 - Gráfico do ângulo de contato com cloreto de sódio para as amostras do aço carbono.....	39
Figura 16 - Micrografias do aço carbono (a), e os filmes BTSE-MAP (b), GPTMS-MAP (c) e TEOS-MAP (d) aplicados sobre o substrato.....	41
Figura 17 - Micrografias do aço galvanizado (a), e os filmes BTSE-MAP (b), GPTMS-MAP (c) e TEOS-MAP (d) aplicados sobre o substrato.....	42
Figura 18 - Micrografias com medidas de espessura do GPTMS-MAP sobre o aço carbono (a) e o aço galvanizado (b).	43

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 - Temperatura de cura dos silanos.....	31
Tabela 2 - Rugosidade média (Ra) das amostras.....	34

LISTA DE QUADROS

Quadro 1 - Elementos de liga e seus efeitos no aço carbono.	15
Quadro 2 - Exemplos de mono e bis silanos utilizados como revestimentos de substrato metálico.	20

SUMÁRIO

1 INTRODUÇÃO	12
1.1 OBJETIVO GERAL	13
1.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS.....	13
2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	14
2.1 AÇO.....	14
2.1.1 Aço carbono	14
2.1.2 Aço galvanizado	16
2.1.3 Proteção da Superfície do Aço	18
2.2 SILANOS.....	19
2.2.1 Obtenção de filmes de silano.....	21
2.2.2 Aplicação do Filme de Silano	23
2.2.2.1 Parâmetros da aplicação do filme	25
2.3 MOLHABILIDADE	26
2.3.1 Ângulo de Contato	26
3 MATERIAIS E MÉTODOS	30
3.1 MATERIAIS	30
3.2 MÉTODOS	30
3.2.1 Preparação do substrato metálico.....	30
3.2.2 Preparação das soluções de silano.....	30
3.2.3 Aplicação do silano.....	31
3.2.4 Ensaios de Caracterização	31
3.2.4.1 Ângulo de Contato.....	31
3.2.4.2 Perfilometria	32
3.2.4.3 Microscopia eletrônica de varredura por emissão de campo	33

4 RESULTADOS E DISCUSSÃO	34
4.1 Perfilometria	34
4.2 Ângulo de Contato.....	35
4.2.1 Água Destilada	35
4.2.2 Cloreto de Sódio.....	38
4.3 Micrografia eletrônica de varredura por emissão de campo.....	40
5 CONCLUSÃO	44
6 SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS	45
REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....	46

1 INTRODUÇÃO

O aço é um dos materiais mais utilizados na engenharia devido às suas propriedades de ductilidade, maleabilidade e condutibilidade térmica e elétrica. Esta liga metálica é dividida conforme as características de sua estrutura como o aço carbono, galvanizado, inoxidável entre outros (CHIAVERINI, 1996; SOUZA, 1989).

Apesar de suas boas propriedades o principal problema no seu uso é a corrosão, que danifica o material. Existem diversas maneiras de se proteger o aço dos meios corrosivos, uma dessas é a utilização de tratamentos superficiais, sendo os mais comuns na indústria atualmente a fosfatização e a cromatização. Estes dois tratamentos protegem eficientemente o substrato, entretanto eles acabam gerando resíduos tóxicos ao meio ambiente. Uma alternativa para esses processos é a utilização de filmes contendo silano, por causa da sua baixa toxicidade (GENTIL, 2011; MENEZES, 2015; SILVA, 2013).

Os silanos são compostos constituídos de silício que se assemelham aos alcanos. Quando se tem na estrutura a presença de carbono eles passam a ser nomeados de organo silanos, sendo estes os mais empregados como revestimentos de superfícies metálicas por proporcionarem boa proteção à corrosão e servirem como excelentes agentes de acoplamento entre o substrato metálico e um posterior revestimento orgânico (MENEZES, 2015). A obtenção destes filmes é realizada pelo processo sol-gel que se baseia nas reações de hidrólise e condensação do silano. Estas duas reações ocorrem simultaneamente, porém se deve favorecer a hidrólise para se obter boa adesão no substrato. Existem diferentes modos de aplicação, porém o mais empregado é o *dip-coating*, pois tem uma fácil execução. Este processo consiste em imergir o substrato metálico em uma solução de silano e após um período imerso retira-se da solução com uma velocidade constante, em seguida a amostra passa pelo processo de cura para que seja obtido um filme de silano aderente a superfície (CIOBOTARU et al, 2016).

Diversos estudos analisaram e comprovaram a eficiência no desempenho de proteção a corrosão dos filmes de organo-silanos aplicados em substrato metálico, contudo não se tem uma vasta quantidade de trabalhos verificando as propriedades morfológicas destes revestimentos. Em razão disto, o presente trabalho tem a

finalidade de analisar as características de três diferentes filmes de silano aplicados em aço carbono e aço galvanizado.

1.1 OBJETIVO GERAL

Analisar as características morfológicas de três diferentes revestimentos de silano obtidos pelo método sol-gel e aplicados sobre o aço carbono 1010 e o aço galvanizado por *dip-coating*.

1.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS

Obtenção de três diferentes filmes de silano através do método *sol-gel*;

Determinar a rugosidade dos revestimentos e dos substratos pelo ensaio de perfilometria;

Avaliar a molhabilidade dos filmes através do ensaio de ângulo de contato com água destilada e uma solução de cloreto de sódio;

Verificar a espessura de camada e a estrutura das amostras através de microscopia eletrônica de varredura.

2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2.1 AÇO

O ferro é um minério encontrado na natureza na sua forma de óxidos, dos quais ele é extraído através do calor, onde o óxido de ferro é reduzido e acaba formando uma liga ferrosa que depois podem ser refinadas para servirem como matéria-prima de diferentes produtos como, por exemplo, o aço (FAZENDA, 1995).

As ligas ferrosas são uma das mais utilizadas entre as diversas ligas metálicas na engenharia, devido ao seu fácil processamento e a abundância do ferro na crosta terrestre, além disso, pode se utilizar diferentes elementos metálicos ou não metálicos em sua estrutura para aprimorar as suas propriedades (CHIAVERINI, 1996).

O aço pode ser submetido a diferentes tipos de processamentos e de tratamentos térmicos que são realizados conforme a necessidade de sua posterior utilização e assim, através de suas características obtidas podem ser classificados como o aço carbono, aço inoxidável, aço galvanizado entre outros (CHIAVERINI, 1996).

O ferro é o principal componente tendo a maior porcentagem em peso na liga. Um dos elementos principais que compõem uma liga de aço junto com o ferro é o carbono. A quantidade deste elemento influencia diretamente na estrutura e com isso altera as propriedades do material (SOUZA, 1989).

Os outros elementos presentes podem ser residuais como o enxofre e o fósforo resultantes do processo de obtenção do aço ou adicionados para que se obtenham determinadas características como propriedades magnéticas e elétricas ou mecânicas no produto sendo os mais usados o níquel, o manganês e o cromo (CHIAVERINI, 1996; SOUZA, 1989).

2.1.1 Aço carbono

Um aço carbono possui o ferro e carbono como elementos principais e os outros quatro elementos residuais que normalmente se encontram em ligas ferrosas, o manganês, o enxofre, o silício e o fósforo. Para que a liga ferrosa seja considerada como aço carbono a quantidade de carbono tem um valor máximo de 2% em massa

na liga já os outros elementos não podem conter mais do que as seguintes porcentagens: 1,65% de Mn, 0,05% de S, 0,8% de Si e 0,04% de P. Alguns elementos podem ser adicionados ao aço carbono para gerar diferentes propriedades, no Quadro 1 é apresentado alguns desses elementos e a propriedade que eles alteram ao serem inseridos no aço carbono (SILVA, 2013; SOUZA, 1989).

Quadro 1 - Elementos de liga e seus efeitos no aço carbono.

Elementos	Efeito na composição do aço carbono
Cromo (Cr)	Aumento da resistência mecânica e a corrosão. Aprimora o desempenho do aço em temperaturas elevadas. Baixa a soldabilidade do material.
Níquel (Ni)	Eleva a resistência mecânica, tenacidade e a resistência à corrosão.
Alumínio (Al)	Atua como anti-oxidante.
Boro (B)	Aumenta da dureza e resistência mecânica.
Cobre (Cu)	Melhora a resistência à corrosão atmosférica, resistência à fadiga. Reduz soldabilidade, forja e resistência em temperaturas elevadas.
Silício (Si)	É utilizado como anti-oxidante, favorecendo a resistência mecânica e a resistência à corrosão, diminuindo, porém a soldabilidade.
Manganês (Mn)	Aumento da dureza, resistência mecânica e tenacidade do aço, diminui o efeito nocivo do enxofre.
Fósforo (P)	Aumenta o limite de resistência, favorece a resistência à corrosão e a dureza. Diminui a ductilidade, soldabilidade e resistência a impacto.
Enxofre (S)	Prejudicial aos aços. Diminui a ductilidade e soldabilidade.
Molibdênio (Mo)	Aumenta a resistência mecânica.
Nióbio (Nb)	Aumenta a resistência à tração e tenacidade.

Fonte: Silva (2013)

O aço carbono pode ser nomeado quanto a sua composição, sendo esta feita normalmente através do teor de carbono existente na liga. A nomeação conforme a *American Iron and Steel Institute* (AISI) pode variar entre o aço carbono 1005 (0,05% de C em média) ao aço carbono 1095 (0,95% de C) significando os dois últimos números a porcentagem média de carbono na liga. Quando se ultrapassa o valor de 1% de C em média se necessita adicionar mais um número na nomenclatura. Os dois primeiros algarismos diferenciam o aço carbono dos demais tipos de aços (CHIAVERINI, 1996; SILVA, 2013; SOUZA, 1989).

Existem diferentes modos de se classificar a variedade de aço carbono, mas todas elas utilizam a porcentagem de carbono na liga para fazer a especificação. Uma destas classificações se divide em aços de baixo carbono (0,10 a 0,30% de C),

aços de médio carbono (0,30 a 0,85%) e aços de alto carbono (0,85 a 1,5%). Os aços de baixo carbono são usados para produção de produtos laminados. Aços com teor médio de carbono não tem boa soldabilidade, porém apresentam melhor combinação das propriedades de tenacidade, ductilidade, resistência mecânica e dureza do que os demais, já os de alta presença de carbono são utilizados para materiais que necessitam alta resistência mecânica, entretanto possuem baixa soldabilidade (SILVA, 2013; SOUZA, 1989).

Outra divisão bastante utilizada classifica aço carbono conforme a influência do carbono na dureza da liga, sendo dividida em aço extra doce (menos de 0,15% de C), aço doce (0,15 a 0,3%), aços meio duro (0,3 a 0,5%), aço duro (0,5 a 1,4%) e o aço extra duro (acima de 1,5% de C) (CHIAVERINI, 1996; SOUZA, 1989).

As propriedades do aço carbono são diretamente relacionadas com a sua composição química e a condição de como ele é fabricado. A liga pode ser produzida por fundição, laminado e encruado. A fundição do aço é feita quando se quer peças com formatos mais específicos, já pelo modo laminado na maioria dos casos são fabricadas as chapas finas. O material obtido pelo encruamento tem um aumento na resistência mecânica e na dureza e uma diminuição da ductilidade em relação aos outros procedimentos de obtenção do aço (CHIAVERINI, 1996; SOUZA, 1989).

A utilização do aço carbono na engenharia possui diversas aplicações, porém ele depende das situações as quais será submetido, o material possui algumas limitações quando se necessita de propriedades de resistência específicas como em temperaturas elevadas ou em meios corrosivos (CHIAVERINI, 1996; SOUZA, 1989).

As vantagens da utilização do aço carbono estão relacionadas principalmente ao seu baixo custo de aquisição e a facilidade com que se consegue produzir esta liga (CHIAVERINI, 1996).

2.1.2 Aço galvanizado

A utilização de camadas de zinco sobre o aço pode ser realizada por diferentes maneiras podendo ser por eletrodeposição, imersão a quente e aspensão térmica. Estes métodos citados acabam gerando diferentes estruturas e propriedades para o substrato de aço (DELLA ROVERE et al, 2013).

O processo de galvanização serve para melhorar a resistência à corrosão do substrato metálico através da proteção por barreira galvânica. Na proteção por barreira o zinco será oxidado pelo meio corrosivo antes que o aço venha sofrer a ação corrosiva. Já na proteção galvânica o zinco por ser menos nobre que o ferro atua como metal de sacrifício, protegendo o aço mesmo se houver falhas no revestimento galvânico (CHIAVERINI, 1996; DELLA ROVERE et al, 2013).

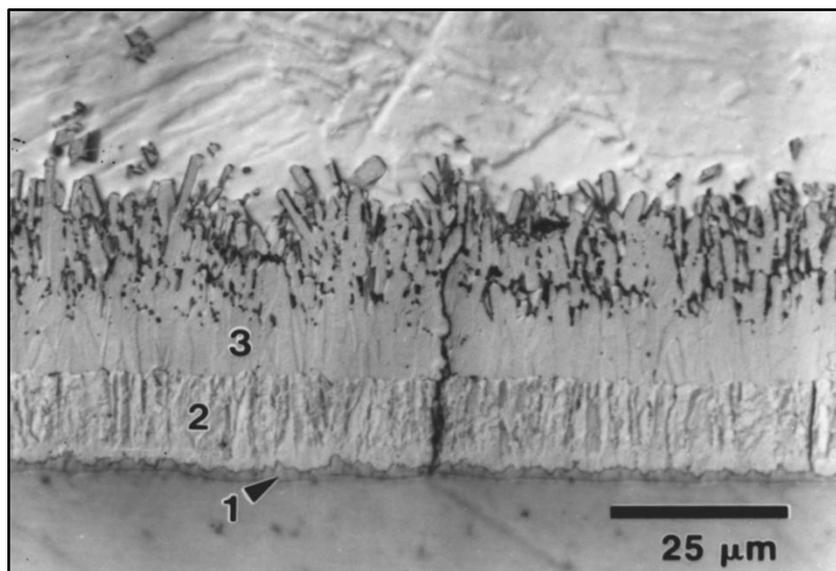
A imersão a quente dentre os processos citados acima é o mais utilizado para a aplicação de revestimentos de zinco sobre o aço podendo ser realizada de maneira contínua ou por batelada. O processo contínuo é mais favorável a produção de tubos e arames, já em batelada para produtos em grande quantidade (MARDER, 2000).

A estrutura da galvanização obtida por este modo consiste de uma camada de zinco externa onde se tem uma mínima quantidade de ferro, uma zona intermediária onde ocorre a ligação entre o ferro e o zinco além da base que é o substrato de aço. Essas regiões do aço galvanizado dependem do tempo e da temperatura do banho além da composição química do substrato como do banho. A formação da camada é mais rápida em altas temperaturas e sua espessura depende do tempo de permanência do aço no banho de zinco (GENTIL, 2011; MARDER, 2000).

A região onde ocorrem as interações entre o Fe e o Zn é subdividida em quatro fases que são as regiões eta, zeta, delta e gama. A região eta consiste na camada de zinco que fica na parte externa do material e tem em sua constituição uma pequena presença do ferro. A fase zeta possui aproximadamente entre 5 e 6% de ferro em peso na sua composição e sua estrutura atômica contém um átomo de ferro e um de zinco circundados por 12 átomos de zinco nos vértices. A parte delta possui em torno de 7 a 11,5% de ferro em sua composição apresentando uma estrutura hexagonal. A fase gama tem em porcentagem de ferro maior quantidade que as anteriores devido a estar mais próxima do substrato do aço podendo alcançar valores de até 28% (DELLA ROVERE et al., 2013; GENTIL, 2011).

A Figura 1 apresenta um corte transversal de um aço galvanizado onde pode se distinguir as fases gama, delta e zeta que se formam devido ao processo de imersão (MARDER, 2000).

Figura 1 - Microestrutura do aço galvanizado com as fase gama(1), delta(2) e zeta(3).



Fonte: Marder (2000).

2.1.3 Proteção da Superfície do Aço

A corrosão é um dos principais problemas para o aço, diferente de outros materiais metálicos como, por exemplo, o alumínio onde o óxido formado acaba protegendo o metal da corrosão, no aço essa formação degrada a estrutura e reduz a eficiência da sua utilização. A partir disso se tem a necessidade de realizar uma proteção sobre a superfície do mesmo para que se tenha uma maior vida útil do material (GENTIL, 2011).

Uma das formas mais eficientes de proteger o substrato metálico é utilizando tintas. As tintas protegem os substratos através de três mecanismos: a proteção por barreira, inibição anódica e proteção catódica (FAZENDA, 1995).

Os revestimentos orgânicos são os mais utilizados, pois possui fácil aplicação e manutenção, porém em muitos casos para se obter uma adesão da tinta sobre o metal precisa-se realizar a limpeza correta do substrato metálico e aplicar um pré-tratamento na superfície afim de se ter uma excelente adesão da tinta no metal (GENTIL, 2011).

Atualmente os pré-tratamentos mais utilizados na indústria são a fosfatização e a cromatização. Estes dois processos são eficientes em proteger o aço contra a corrosão e aprimorar a adesão de um revestimento orgânico sobre o substrato metálico. Na maioria dos processos de pintura do aço a fosfatização é mais utilizada

para a primeira camada sobre o substrato, sendo alguns exemplos onde se utiliza este método nas pinturas de eletrodomésticos e equipamentos agrícolas (FAZENDA, 1995; MENEZES, 2015).

Entretanto, estes dois pré-tratamentos citados geram uma grande quantidade de resíduos tóxicos ao meio ambiente e ao ser humano, principalmente a cromatização devido ao cromo hexavalente ser cancerígeno. Por causa disto vem se buscando alternativas para os pré-tratamentos dos substratos metálicos que não afete a natureza (MENEZES, 2015; SILVA, 2013).

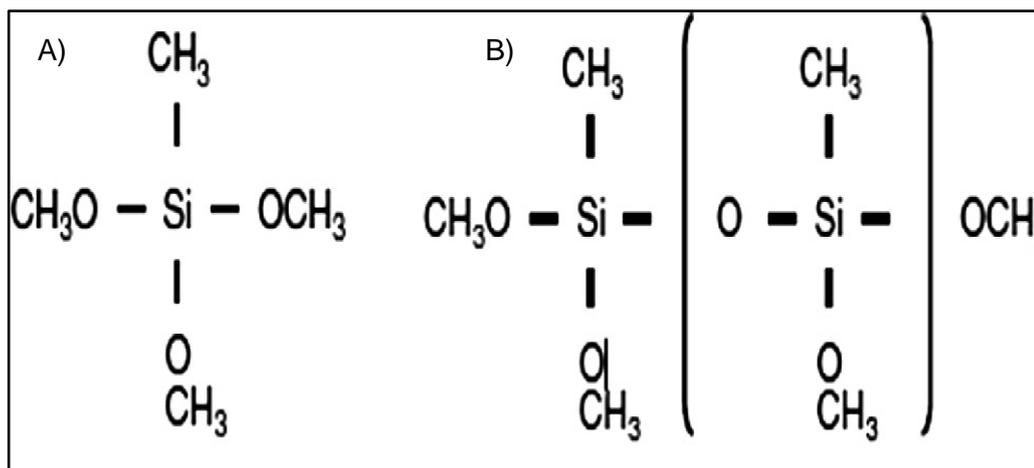
Uma alternativa para se utilizar como pré-tratamento para o aço é a aplicação de filmes de silano sobre a superfície. Seré et al (2015) verificou que a presença de um filme de silano aprimorou a aderência de um posterior revestimento orgânico além de melhorar a proteção contra a corrosão do aço galvanizado, já Su et al (2016) observou que a presença do filme de silano sobre o aço galvanizado tem um efeito positivo na proteção a corrosão do substrato metálico.

O estudo de Bagherzadeh, Daneshvar, e Shariatpanahi (2012) repararam que no aço carbono o efeito do filme de silano melhora a adesão e não compromete as propriedades de proteção a corrosão que uma tinta epóxi proporciona ao substrato metálico. Marcolin et al. (2016) também averiguou que o silano não interfere na aderência de uma de tinta poliéster aplicada sobre o aço carbono e este sistema teve a mesma eficiência que o pré-tratamento de fosfatização nas propriedades mecânicas e na proteção a corrosão do metal.

2.2 SILANOS

Os silanos são compostos obtidos através do átomo de silício similares aos alcanos, possuindo diversas classificações como silanol onde se tem um grupo hidroxila (OH) presente na estrutura ou siloxano no qual existe o oxigênio ligado a dois silícios. Dentre as classificações de silano, o grupo dos organo silanos que constitui moléculas onde ocorre a ligação silício-carbono são os mais utilizados como revestimento devido a serem bons agentes de acoplamento entre um substrato metálico e um posterior revestimento orgânico, pois em sua estrutura molecular apresentam características tanto orgânicas quanto inorgânicas. A Figura 2 mostra estruturas básicas de um silano o tetrametilsilano e de um siloxano o hexametildisiloxano (MENEZES, 2015; PAN et al., 2017).

Figura 2 - Estruturas do tetrametilsilano (A) e do hexametildisiloxano (B).



Fonte: Pan et al. (2017).

Os organo silanos podem ser separados por suas estruturas moleculares em duas classes, uma onde se contém apenas um silício na molécula conhecida como mono silano, e a outra onde apresenta dois Si na estrutura a qual é chamada de bis-silano. A principal diferença entre essas duas classificações está que os bis-silanos possuem maior quantidade de grupos hidrolisáveis. No Quadro 2 é mostrado alguns dos silanos mais utilizados como revestimentos de substratos metálico e suas classificações como mono ou bis silano (KUNST, 2011; PALANIVEL; ZHU; VAN OOIJ, 2003; ZHU; VAN OOIJ, 2003).

Quadro 2 - Exemplos de mono e bis silanos utilizados como revestimentos de substrato metálico.

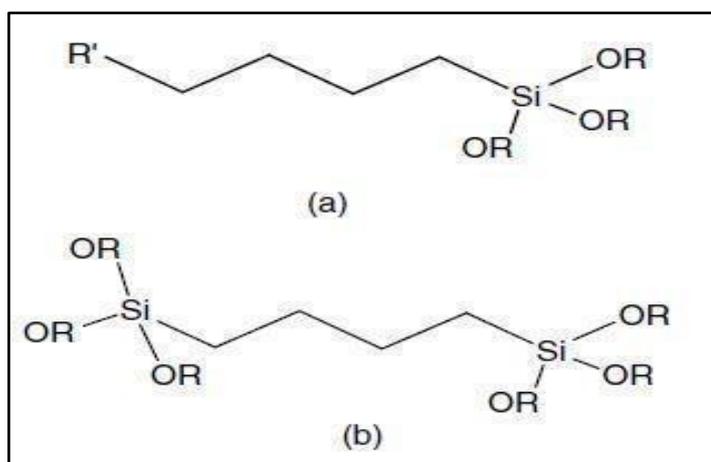
Nome do silano (abreviação)	Estrutura química
Mono-silanos	
Viniltrietóxisilano (VS ou VTES)	$\text{CH}_2=\text{CH}-\text{Si}-(\text{OC}_2\text{H}_5)_3$
γ -ureidopropiltrietoxisilano (γ -UPS)	$\text{N}_2\text{H}-\text{CO}-\text{NH}-(\text{CH}_2)_3-\text{Si}-(\text{OC}_2\text{H}_5)_3$
Tetraetóxisilano (TEOS)	$\text{Si}-(\text{OC}_2\text{H}_5)_4$
3-(trimetóxisililpropil)metacrilato (MAP)	$\text{Si}-(\text{OC}_2\text{H}_4)_5$
Bis-silanos	
Bis-1,2-[trietóxisilil]etano (BTSE)	$(\text{C}_2\text{H}_5\text{O})_3-\text{Si}-(\text{CH}_2)_2-\text{Si}-(\text{OC}_2\text{H}_5)_3$
Bis-[γ -trietoxisililpropil]tetrasulfano (BTESPT)	$(\text{C}_2\text{H}_5\text{O})_3-\text{Si}-(\text{CH}_2)_3-\text{S}_4-(\text{CH}_2)_3-\text{Si}-(\text{OC}_2\text{H}_5)_3$
Bis-[trimetoxisililpropil]amina (BTSPA)	$(\text{CH}_3\text{O})_3-\text{Si}-(\text{CH}_2)_3-\text{NH}-(\text{CH}_2)_3-\text{Si}-(\text{OCH}_3)_3$

Fonte: Kunst (2011).

Na molécula de um mono silano existem apenas três grupos hidrolisáveis ligados ao silício, já na estrutura do bis silano a quantidade dobra devido aos dois átomos de silício presente. Esta maior quantidade de silício e grupos hidrolisáveis torna os bis-silano mais aderentes à superfície metálica do que o mono silano, porém estudos indicaram que a presença dos dois tipos de silanos juntos tem melhor desempenho do que se eles forem utilizados separadamente (PALANIVEL; ZHU; VAN OOIJ, 2003; VAN OOIJ et al., 2005).

A Figura 3 mostra a estrutura molecular do mono e do bis-silano onde pode se notar a diferença na proporção dos grupos hidrolisáveis que são representados na figura por OR, o símbolo R' representa um grupo orgânico (ZHU; VAN OOIJ, 2003).

Figura 3 - Estrutura molecular do mono silano (a) e do bis-silano (b).



Fonte: Zhu; Van Ooij (2003).

2.2.1 Obtenção de filmes de silano

A obtenção de filmes para utilização como pré-tratamento de aço contendo silano pode ser efetuada através do modo sol-gel que consiste nas reações de hidrólise e condensação do silano para formação de uma solução que será posteriormente aplicada no substrato. A hidrólise é fundamental para a formação dos grupos silanóis (Si-OH) através dos grupos alcóxi presentes na molécula (CIOBOTARU et al., 2016).

Na solução de silano além da hidrólise ocorre simultaneamente a reação de condensação onde se forma as ligações Si-O-Si. A proporção de cada uma das reações pode ser controlada através de alguns fatores como o pH da solução, a

concentração de silano e a temperatura. O controle destas variáveis deve favorecer a hidrólise do silano, pois o grupo silanol formado é o responsável pela interação do filme com os óxidos presentes na superfície do substrato metálico (CIOBOTARU et al., 2016).

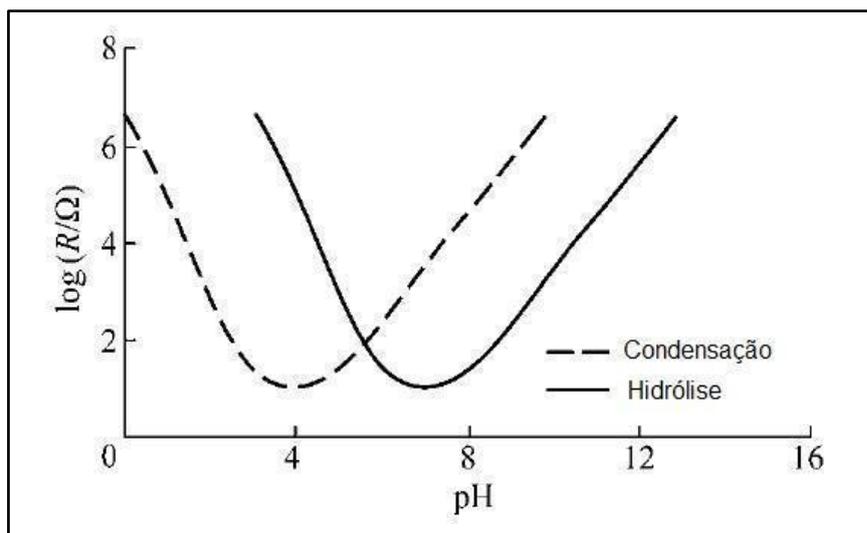
O tempo para que ocorra a hidrólise é um dos parâmetros importantes a fim de se obter um filme que tenha uma excelente adesão ao substrato metálico. Os silanos que conseguem reagir com a água possuem um tempo de hidrólise entre 15 a 60 minutos. Em situações onde o silano é hidrofóbico a solução necessita da presença de outro solvente além da água sendo normalmente utilizado um álcool assim o tempo da etapa de hidrólise pode levar até 48 horas. Caso o filme não for aplicado no substrato logo após estes períodos o aumento do tempo da solução acaba reduzindo a sua vida útil, pois ocorrerá a condensação formando as ligações do siloxano o que prejudica na adesão do filme ao substrato (BAGGIO, 2011; VAN OOIJ et al., 2005).

Ciobotaru et al. (2016) utilizando a condutividade do silanol formado na hidrólise como parâmetro para o tempo ideal desta reação observou que existe uma dependência entre o tempo e a concentração do silano na solução. O tetraetoxissilano (TEOS) e o bis-1,2-(trietoxissilil) etano (BTSE) apresentaram neste estudo uma redução no tempo em que se atinge o máximo de produção do silanol através da hidrólise com o aumento de suas concentrações em solução de 2% para 5% em volume.

Uma maneira de se avaliar a qualidade da solução obtida é observando se ela continua transparente, pois em caso de turbidez ou separação de fases mostra que não se tem estabilidade devido à condensação dos grupos silanóis tornando a solução inapropriada para a aplicação (MENEZES, 2015).

O pH da solução entre os fatores citados é o mais importante de se controlar para que a hidrólise seja favorecida em relação a condensação do silano. A taxa de cada uma dessas reações varia conforme o pH da solução. Na Figura 4 se observa que o valor de pH para que se tenha uma taxa de hidrólise mais rápida e a de condensação seja lenta favorecendo assim uma melhor solução para posterior aplicação sobre o substrato metálico fica próximo de 4. Na região onde o pH se aproxima do neutro as duas reações tem suas taxas relativamente baixas, porém fora dessa faixa elas ocorrem em velocidade mais elevadas (VAN OOIJ et al., 2005).

Figura 4 - Taxa de reação de hidrólise e condensação em relação ao pH da solução.



Fonte: Van Ooij et al. (2005)

A concentração da solução interfere também nas reações de hidrólise e condensação, porém a principal interferência está na espessura do filme quanto maior a presença de silano na solução maior será a espessura do filme (MENEZES, 2015).

Normalmente está concentração para os silanos que serviram como pré-tratamento do aço fica próximo de 2% em volume, mas ela pode variar entre 1% até um limite de 10% dependendo do tipo de silano que se utiliza e qual a função que ele exercerá no substrato. Além da concentração de silano, outro fator que será discutido posteriormente que altera a espessura do filme aplicado é velocidade de retirada da imersão (VAN OOIJ et al., 2005).

As vantagens de se utilizar esse método de obtenção do filme de silano está no fato de que pode ser realizado em baixas temperaturas o processo, podendo ser feito em temperatura ambiente, além de se produzir filmes com camadas finas e eficientes sem necessitar de um processo posterior. Além disso, o processo sol-gel gera um filme protetor a corrosão do substrato metálico tão eficiente quanto os tratamentos tradicionais de fosfatização e cromatização (WANG; BIERWAGEN, 2009).

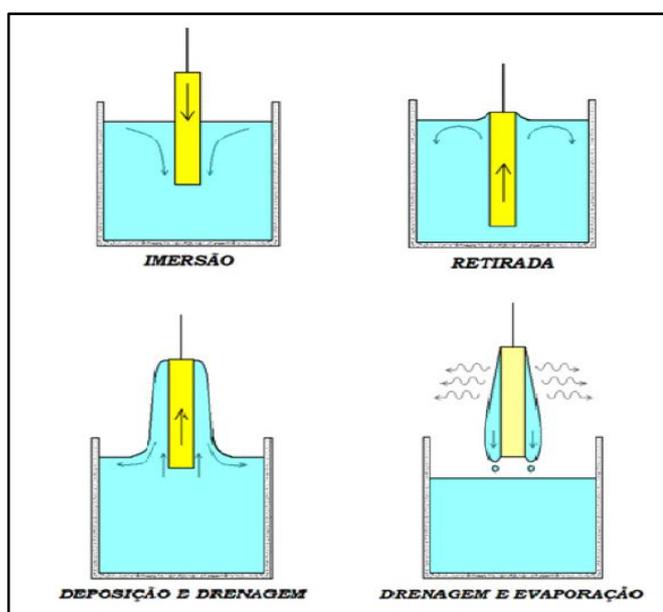
2.2.2 Aplicação do Filme de Silano

A aplicação do revestimento de silano sobre o aço pode ser feita de três diferentes modos o *dip-coating*, *spin-coating* ou *spray coating*. Entre esses o primeiro

é a maneira mais utilizada por ser o processo mais fácil devido a homogeneidade da solução, baixa viscosidade e o de menor custo (MENEZES, 2015; SILVA, 2013; WANG; BIERWAGEN, 2009).

O *dip-coating* é realizado em quatro etapas. A primeira consiste na imersão do substrato na solução onde logo ocorre a interação do metal com o silano, seguindo pela retirada que é feita em velocidade constante e controlada, a deposição do silano sobre todo o substrato, posteriormente a drenagem do excesso de solução sobre a amostra e por último a evaporação do solvente utilizado na hidrólise do silano. A Figura 5 mostra o desenvolvimento deste processo seguindo as etapas citadas anteriormente (KUNST, 2011).

Figura 5 - Etapas do processo de aplicação por dip-coating do revestimento.



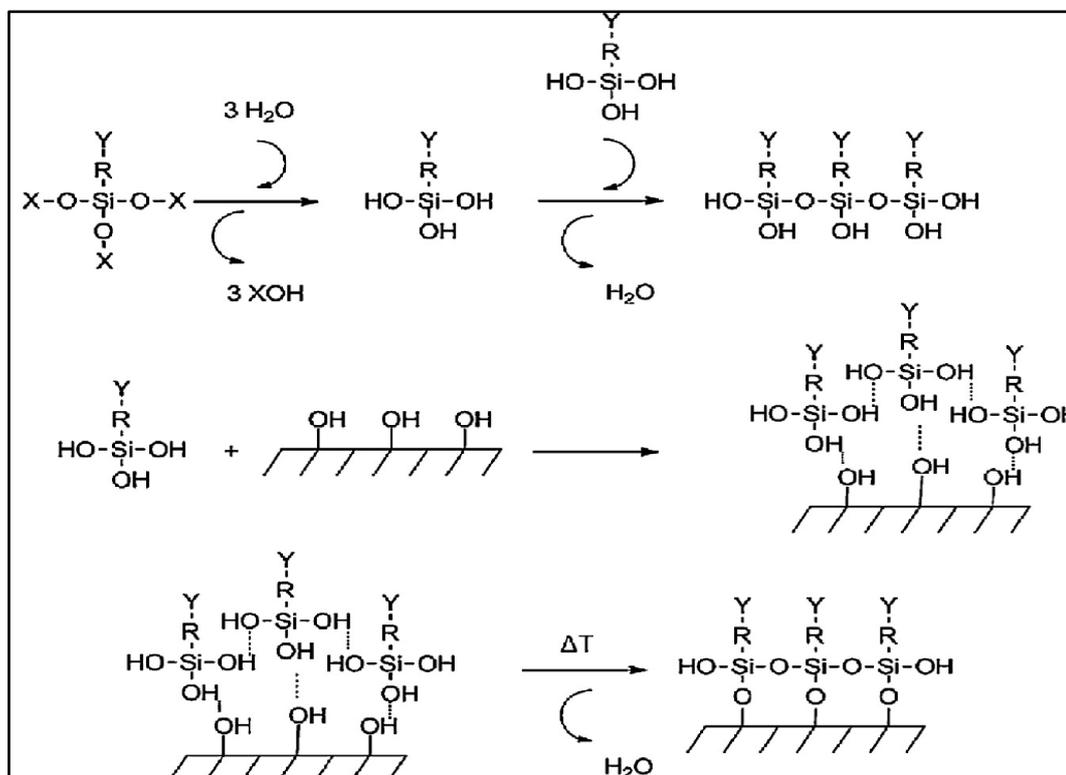
Fonte: Kunst (2011)

O substrato metálico imediatamente ao ser imerso na solução forma por meio da ligação de hidrogênio uma camada de silano, isto ocorre na interação entre os grupos silanóis do filme e os grupos hidroxila presentes na superfície do metal. Após a retirada da solução começa a ocorrer a etapa de evaporação da água em seguida o processo de cura é iniciado onde se tem a condensação do revestimento formando as ligações siloxano-metal (Si-O-Me) além da reticulação do filme através da ligação do siloxano (GHOSH et al., 2015; VAN OOIJ et al., 2005).

A Figura 6 apresenta como ocorre o processo de formação do revestimento de silano desde a obtenção com as reações que ocorrem na solução, à hidrólise do silano formando o grupo silanol e a reação simultânea de condensação que gera a ligação Si-O-Si até a aplicação do filme obtido sobre o substrato metálico,

apresentando as etapas onde ocorrem as ligações de hidrogênio entre a solução e o metal logo após a imersão formando o filme sobre a superfície, e em seguida o processo de cura que condensa o filme formando as ligações Si-O-Si. (GHOSH et al., 2015)

Figura 6 - Etapas da obtenção e aplicação do filme de silano.



Fonte: Ghosh et al. (2015).

2.2.2.1 Parâmetros da aplicação do filme

O parâmetro para uma cura adequada do filme sobre o substrato varia conforme a combinação do silano com o metal, cada sistema tem o tempo e a temperatura de cura específica. Esta etapa tem por objetivo fazer a reticulação do filme para se obter uma densa camada de ligações de siloxanos, assim a eficiência da proteção por barreira do silano é garantida. A cura pode ser realizada até temperaturas 250°C e um tempo de no máximo 180 minutos, quanto menor a temperatura maior será o tempo para que o processo seja completo (KUNST, 2011; VAN OOIJ et al., 2005).

A espessura do filme depende de diversos fatores a concentração de silano como foi comentada anteriormente e também da velocidade de retirada da solução como também do processo de cura. O tempo de permanência do substrato na

solução não interfere na espessura, pois a adsorção do silano no metal ocorre logo que ele é imerso. O processo de cura acaba reduzindo a espessura da camada devido ao aumento da densidade do filme (MENEZES, 2015; VAN OOIJ et al., 2005).

2.3 MOLHABILIDADE

A molhabilidade de uma superfície metálica é um dos parâmetros importantes na análise de um material. Ela verifica a tendência de um líquido ao tocar a superfície, indicando se ele irá espalhar-se ou não. Esta propriedade é importante para se obter superfícies não contaminantes, autolimpantes ou coletores de umidade. A caracterização desta propriedade é realizada através do ângulo de contato. Ao ser depositado uma gota sobre a superfície o líquido irá se espalhar até um ponto de equilíbrio entre as fases, este ponto indicará a molhabilidade do material (BURKARTER, 2010; GAJEWSKY, 2008).

2.3.1 Ângulo de Contato

O ângulo de contato é definido como o ângulo formado entre as três interfaces obtidas ao se depositar uma gota sobre a superfície, estas interfaces são a de interface líquido-vapor, interface líquido-sólido e a sólido-vapor. A interface onde se encontram o sólido, o líquido e o vapor coexistindo é denominada de linha de contato trifásica, a partir deste ponto é possível se determinar o ângulo de contato (CHINNAM et al., 2015; YUAN; LEE, 2013).

O ângulo é medido pelas tensões entre essas interfaces e pode ser expresso pela equação elaborada pelo físico Thomas Young em 1805 é apresentada na figura 7. A validação desta equação depende que a superfície seja ideal sendo plana, lisa, homogênea e não porosa (CHAU et al., 2009; SCHUSTER; SCHEZOV; ROSENBERGER, 2015).

Figura 7 - Equação elaborada por Thomas Young para obtenção do ângulo de contato.

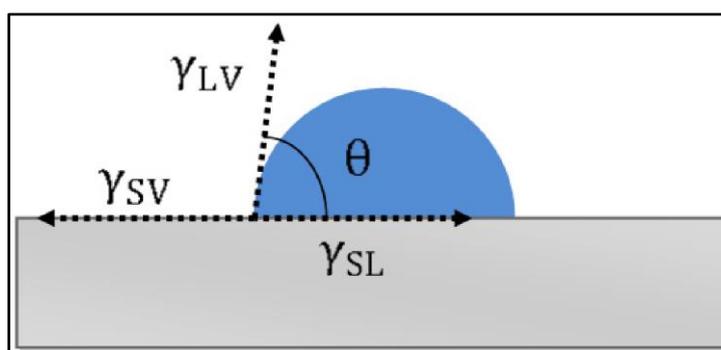
$$\cos \theta = \frac{\gamma^{SV} - \gamma^{SL}}{\gamma^{LV}}$$

Tensão superficial sólido-vapor $\leftarrow \gamma^{SV}$
 γ^{SL} \rightarrow Tensão superficial sólido-líquido
 γ^{LV} \rightarrow Tensão superficial líquido-vapor
 ângulo de contato $\leftarrow \theta$

Fonte: Schuster; Schezov; Rosenberger (2015).

A Figura 8 apresenta a como se calcula tensão superficial (γ) entre todas as interfaces de uma gota ao ser colocada sobre uma superfície metálica além do ângulo de contato (θ) que é formado pela tangente entre as interfaces líquido-vapor e sólido-líquido (SCHUSTER; SCHEZOV; ROSENBERGER, 2015).

Figura 8 - Tensão entre as interfaces sólido-líquido-vapor.



Fonte: Schuster; Schezov; Rosenberger (2015).

Os valores do ângulo de contato podem ser de 0° até 180° . Valores maiores que 90° indicam que a superfície do material é hidrofóbica, onde a gota do líquido possui formato mais compacto, ao alcançar ângulos superiores à 150° o contato da gota com a superfície é mínimo e isso torna o material superhidrofóbico, esta situação também é conhecida como efeito da flor de lótus. As superfícies superhidrofóbicas possuem propriedades autolimpantes e anticontaminantes. A Figura 9 mostra uma gota de água sobre uma superfície superhidrofóbica podendo se observar que o formato da gota é totalmente esférico e quase não tem interação com a superfície (BURKARTER, 2010; YUAN, 2013).

Figura 9 - Uma gota de água sobre uma superfície superhidrofóbica.



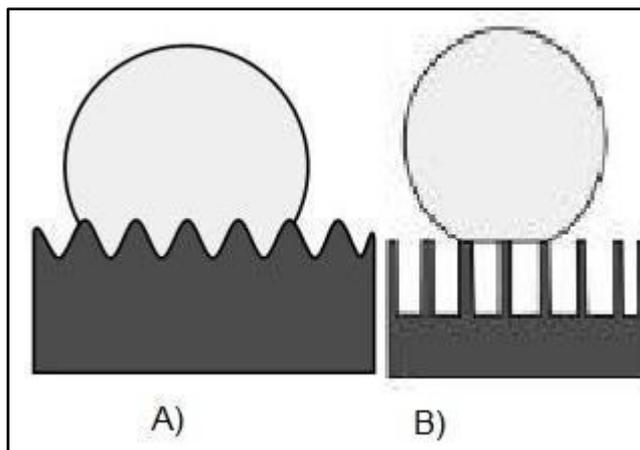
Fonte: Burkarter (2010)

Os ângulos inferiores a 90° mostram que a superfície do material é hidrofílica, ou seja, ocorrendo um espalhamento da gota. Ao se obter o espalhamento total do líquido sobre a superfície, o material é conhecido como superhidrofílico e este ângulo se aproxima de 0° (CHINNAM et al., 2015).

A medição correta do ângulo pode sofrer interferências de diversos fatores como a estrutura química do substrato e do líquido, a rugosidade da superfície, as impurezas que estiverem sobre o metal, o volume da gota tem que ser semelhante entre as medidas. Além disso, o controle do tempo da medida pois pode se perder o líquido através da evaporação, uma diferença pequena de temperatura não interfere na medida do ângulo (SCHUSTER; SCHEZOV; ROSENBERGER, 2015).

Entre esses fatores de interferência citados a rugosidade da superfície é o que mais altera a molhabilidade, através disso se obteve dois modelos para se explicar este efeito que são os modelos de Wenzel e de Cassie-Baxter. O proposto por Wenzel diz que o líquido ao entrar em contato com a superfície preenche todos os espaços das cavidades do metal. Cassie-Baxter propuseram que o líquido não preenche estas cavidades, existindo então a presença de vapor entre a superfície metálica e o líquido. Na Figura 10 apresenta os modelos de Wenzel (A) e Cassie-Baxter (B) para uma gota em uma superfície rugosa (BURKARTER, 2010).

Figura 10 - Modelos de Wenzel (A) e Cassie-Baxter (B) para o ângulo de contato.



Fonte: Burkarter (2010).

A interferência dos filmes de silano sobre o aço galvanizado no ensaio de ângulo de contato foi verificado por alguns autores. Longhi et al (2015) avaliou o tetraetoxissilano, que reduziu os valores do ângulo na superfície do substrato metálico, indicando que a aplicação deste filme torna o material com comportamento mais hidrofílico. Oliveira et al (2016) observou que a presença do silano 3-glicidoxipropiltrimetoxissilano (GPTMS) aumenta a hidrofobicidade do aço galvanizado, além disso o estudo concluiu que maiores concentrações de GPTMS geraram um caráter mais hidrofóbico na superfície do metal.

3 MATERIAIS E MÉTODOS

3.1 MATERIAIS

Os substratos metálicos utilizados foram o aço carbono 1010 e o aço galvanizado ZAR 230 obtido por imersão do zinco. Os silanos os quais aplicou-se sobre os metais foram o Bis 1,2-trietoxisililetano (BTSE), o 3-glicidoxipropilmetoxisilano (GPTMS), o tetraetoxisilano (TEOS) e o 3-(trimetoxisilil) propil metacrilato (MAP), todos estes silanos foram adquiridos da empresa Sigma Aldrich. Outros materiais utilizados na obtenção da solução de silano foram a água destilada e o etanol. Também utilizou-se o reagente NaCl 0,5% M.

3.2 MÉTODOS

3.2.1 Preparação do substrato metálico

Os dois substratos foram cortados com serra fita para se obter corpos de prova de 2 cm de lado. Após cortados o aço carbono passou ao processo de lixar a sua superfície com lixas de diferentes granulometrias (#320, #420 e #600) para que se retirem as possíveis impurezas existentes, já para o aço galvanizado não realizou-se este processo.

3.2.2 Preparação das soluções de silano

As três soluções de silano foram obtidas da mesma maneira, sendo utilizado para a mistura os seguintes reagentes silano (BTSE, GPTMS ou TEOS), MAP, o etanol e a água destilada nas concentrações de 10%, 15%, 60% e 15% em volume respectivamente. Primeiro adicionou em um Becker um dos silanos e o MAP, esta mistura sofreu agitação por 1 minuto. O MAP foi adicionado em todos os sistemas com a finalidade de se obter melhor reticulação do filme, como comentado anteriormente a presença de dois silanos tende a formar melhor proteção à superfície (PALANIVEL; ZHU; VAN OOIJ, 2003; VAN OOIJ et al., 2005). Após acrescentou o etanol e a água destilada, em seguida a solução foi agitada por 15

minutos. Posteriormente a agitação a solução ficou em temperatura ambiente por 24 horas para que ocorresse a hidrólise dos silanos.

3.2.3 Aplicação do silano

Os substratos metálicos foram inicialmente imersos em uma solução de NaOH de concentração 0,1 mol/L durante 1 minuto e após imersas na solução de silano onde permaneceram por 1 minuto. A retirada das amostras foi feita com velocidade constante e controlada, após 30 minutos da retirada ocorrerá o processo de cura dos filmes sobre o substrato todos os sistemas tiveram um período de cura de 1 hora em estufa. A Tabela 1 indica a temperatura de cura dos diferentes silanos que foram ser utilizados.

Tabela 1 - Temperatura de cura dos silanos.

Silano	Temperatura (°C)
TEOS-MAP	90
GPTMS- MAP	120
BTSE-MAP	120

Fonte: Autor (2018).

3.2.4 Ensaios de Caracterização

A caracterização da superfície fez-se através dos seguintes ensaios: ângulo de contato, perfilometria, microscopia eletrônica de varredura por emissão de campo (MEV-FEG) e espectroscopia por dispersão em energia (EDS). Todos os ensaios de caracterização foram realizados em triplicata, e utilizou-se além dos três sistemas aplicados, os substratos metálicos sem nenhum revestimento como forma de comparação.

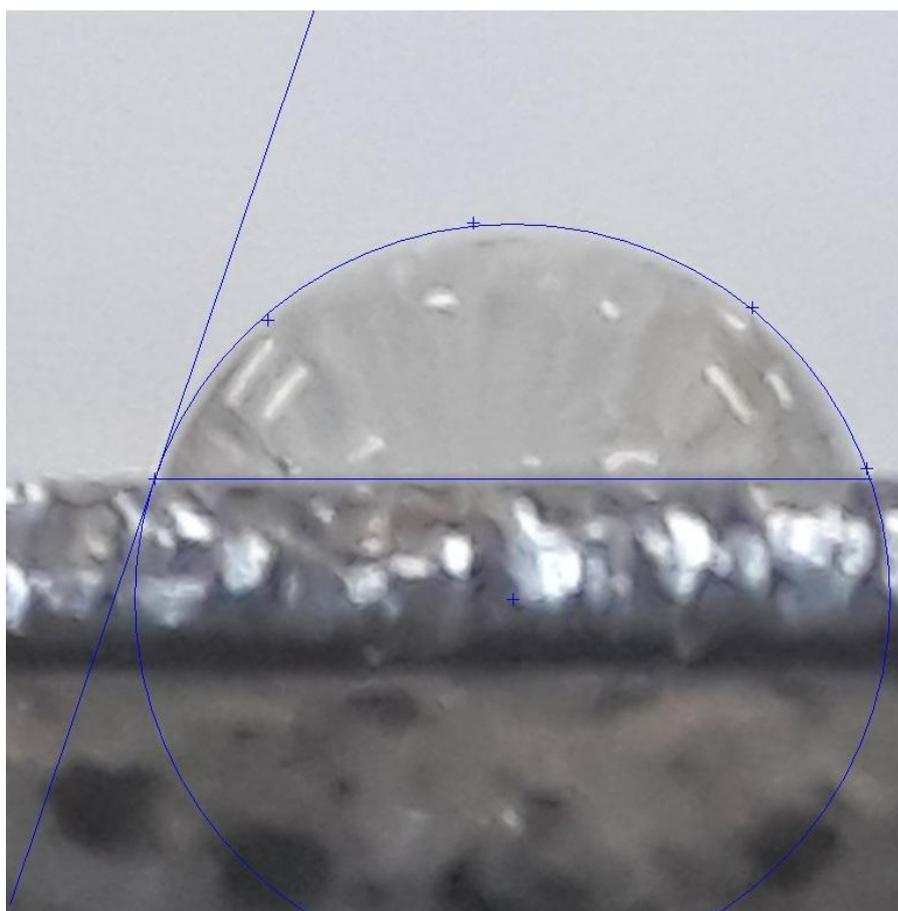
3.2.4.1 Ângulo de Contato

O ângulo de contato foi realizado aplicando uma gota de líquido sobre o substrato com o auxílio de uma seringa, imediatamente obteve-se a imagem desta gota em seguida com auxílio do *software* SurfTens 3.0 verificou-se o ângulo

encontrado. Este ensaio efetuou-se com a água destilada como fluido da gota e também se avaliou o comportamento da superfície na presença de uma gota de NaCl 0,5% M.

Na Figura 11 é apresentado como o *software* realiza a medição do ângulo de contato em uma amostra. O ensaio foi realizado aplicando-se gotas em três pontos diferentes da superfície em quatro amostras, e obtendo-se a imagem com apenas 1 minuto após a gota ser depositada.

Figura 11 - Modelo de como o software Surtens 3.0 realiza a medição do ângulo de contato das amostras.



Fonte: Autor (2018).

3.2.4.2 Perfilometria

A rugosidade da superfície das amostras foi avaliada através do ensaio de perfilometria seguindo a norma ABNT ISO 4287:1997 no laboratório de Novas Tecnologias de Produção da UCS, que se baseia em alguns parâmetros para analisar a característica da amostra. Entre estes parâmetros um dos mais relevantes é a rugosidade média (R_a) calculada através da média aritmética dos valores

absolutos das alturas dos pontos que compõem o perfil. Além deste parâmetro outros dois bastante utilizados são o Ry e o Rz. O Ry consiste na diferença entre o ponto mais alto e o mais baixo, já o Rz utiliza média dos cinco pontos mais altos e os cinco mais baixos para calcular a diferença entre eles (PARRA et al, 2006). Para este trabalho se utilizou apenas a rugosidade média como parâmetro de avaliação do perfil da amostra

3.2.4.3 Microscopia eletrônica de varredura por emissão de campo

A morfologia das amostras foi visualizada através da microscopia eletrônica de varredura por emissão de campo, observando a imagem de topo e as possíveis alterações da superfície dos substratos devido à aplicação dos filmes de silanos, além disso, quando possível foi mensurado a espessura da camada dos revestimentos.

A formação da imagem no MEV-FEG é feita entre a interação de um feixe de elétrons e a superfície. Esta é varrida pelo feixe de elétrons e com o auxílio de sinais secundários origina a intensidade de um tubo de raios catódicos que é modulada, originando a imagem da amostra. A energia dos elétrons que chega a amostra acaba gerando além dos elétrons para formação da imagem, raios X que são característicos de cada elemento presente (MANNHEIMER, 2002).

Estas análises foram realizadas no Laboratório Central de Microscopia na Universidade de Caxias do Sul (UCS). Este laboratório irá utilizar um microscópio eletrônico de varredura por emissão de campo, que possui equipamento de análise de EDS acoplado, será necessário que as amostras sejam condutoras para que se possa realizar a varredura das imagens, por isso depositou-se uma camada de ouro sobre as amostras.

4 RESULTADOS E DISCUSSÃO

4.1 Perfilometria

Os resultados da rugosidade média dos substratos metálicos com ou sem revestimento de silano são apresentados na Tabela 2. Onde deve ser levada em consideração a modificação da superfície do aço carbono através do processo de limpeza envolver a realização de um lixamento do material.

Tabela 2 - Rugosidade média (Ra) das amostras.

	Aço Carbono		Aço Galvanizado	
	Ra (μm)	Desvio Padrão	Ra (μm)	Desvio Padrão
Sem revestimento	1,34	0,12	1,19	0,06
BTSE-MAP	0,40	0,04	1,12	0,11
GPTMS-MAP	0,26	0,1	1,05	0,07
TEOS-MAP	0,23	0,09	1,24	0,07

Fonte: Autor (2018).

Os revestimentos de silano não modificaram a rugosidade do aço galvanizado, pois se comparando os valores de Ra entre as amostras não se observa uma diferença relativa entre elas. A rugosidade média dos filmes BTSE-MAP, GPTMS-MAP e TEOS-MAP foi de 1,12 μm , 1,05 μm e 1,24 μm respectivamente, valores muito próximos ao 1,19 μm do metal.

Menezes (2015) observou em seu estudo este mesmo comportamento do filme de BTSE que com 5 minutos de imersão sobre o aço galvanizado apresentou um Ra de 1,25 μm . Indicando que os filmes apenas contornam a rugosidade da superfície do metal não criando uma camada homogênea que possa diminuir a rugosidade do material.

O aço carbono teve uma rugosidade média de 1,34 μm sendo mais elevada do que em relação aos revestimentos que foram aplicados sobre este substrato, à presença dos silanos deixou o perfil do material mais homogêneo. Comparando-se entre eles os sistemas GPTMS-MAP com 0,26 μm e TEOS-MAP com 0,23 μm apresentaram perfis mais homogêneos em relação ao BTSE-MAP que mostrou uma rugosidade de 0,4 μm .

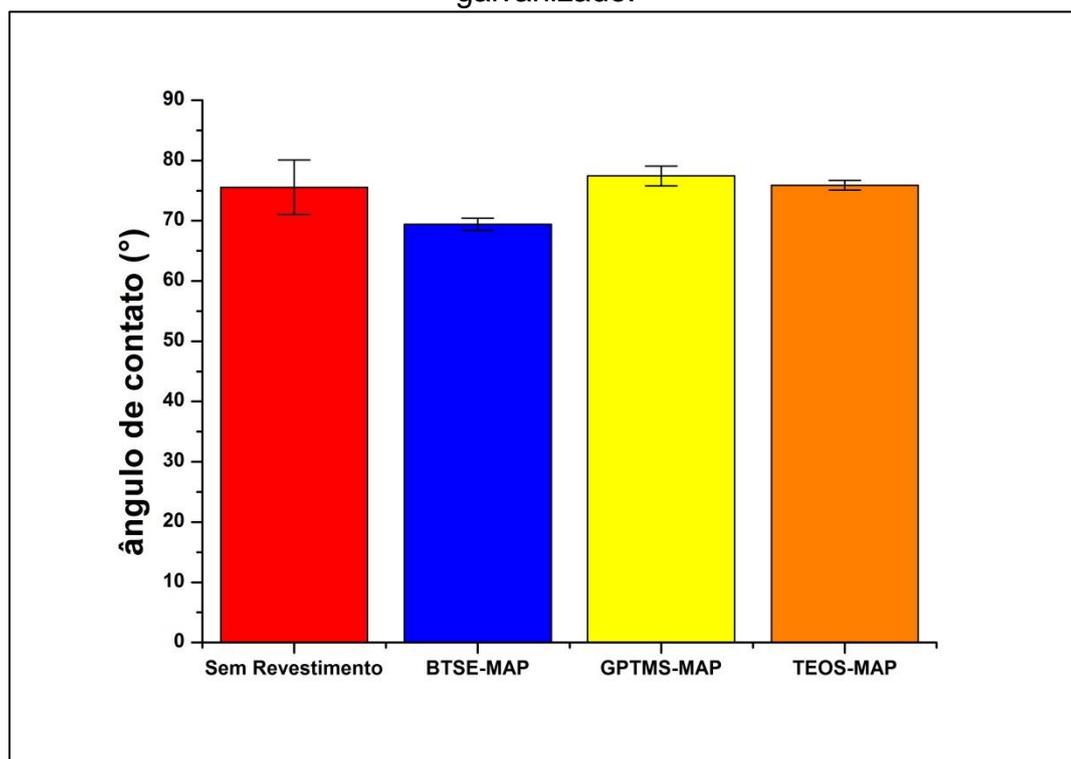
A diminuição da rugosidade no aço carbono também foi observada por Marcolin et al. (2016). O sistema TEOS-MAP, com tempo de imersão de 1 minuto e temperatura de cura de 90°C, para esse estudo apresentou um valor de rugosidade de 0,30 μm próximo aos 0,23 μm deste trabalho, essa diminuição segundo a autora ocorreu devido ao processo de reticulação do filme com o substrato e assim diminuindo a rugosidade da superfície.

4.2 Ângulo de Contato

4.2.1 Água Destilada

A molhabilidade das amostras utilizando a água destilada como fluido é demonstrada nas Figuras 12 e 13, onde foi observado que o aço galvanizado tem um caráter mais hidrofóbico em comparação ao aço carbono, entretanto nenhum destes materiais pode ser considerado hidrofóbico devido ao ângulo ser inferior ao que se encontra na literatura como determinação dessa característica ângulos menores de 90°. Pantoja et al. (2016) indicou que o aço galvanizado tendo uma natureza hidrofílica ou seja não tendo ângulo de contato superior a 90° fornece uma melhor interação com os grupos silanóis dos revestimentos de silano.

Figura 12 - Ângulo de contato com água destilada para as amostras do aço galvanizado.



Fonte: Autor (2018).

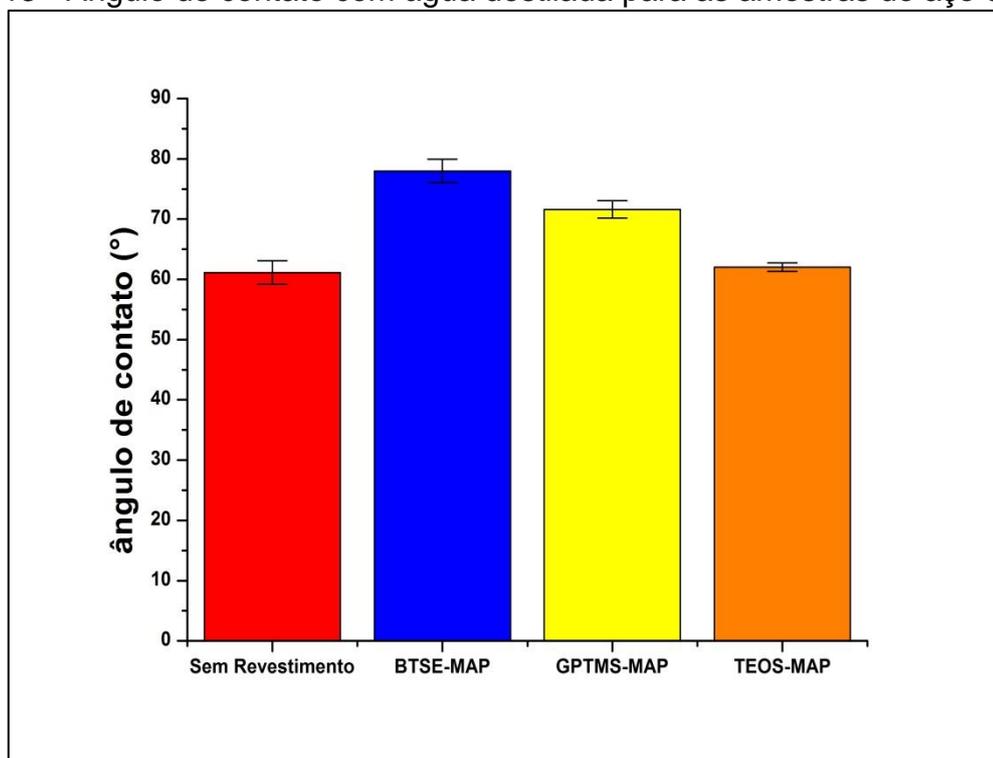
Apesar de o sistema BTSE-MAP com um ângulo de $69,3^\circ \pm 1,0$ ter uma diferença de 5° em relação ao aço galvanizado essa variação não é tão elevada, pois o desvio padrão do metal foi semelhante a essa diferença ($75,5^\circ \pm 4,5$) podendo assim, se considerar com o mesmo caráter hidrofílico. Os filmes com GPTMS e TEOS apresentaram ângulos de contato de $77,4^\circ$ e $75,9^\circ$ respectivamente sendo muito próximos ao $75,5^\circ$ do aço galvanizado não modificando a sua propriedade de molhabilidade. Dessa forma, pode-se constatar que tanto a molhabilidade como a rugosidade do aço galvanizado não sofreram alteração com a presença dos filmes de silano.

No estudo de Pantoja et al (2016) o ângulo de contato do aço galvanizado foi similar ao deste trabalho, com valor de $72,07^\circ$, entretanto ele verificou que com um tempo de imersão de 10 minutos do substrato na solução e controlando o pH em 4 o filme de MAP obtém ângulos com valores maiores alterando a característica do material podendo torná-lo em uma superfície hidrofóbica, já com o pH da solução de silano em 6 o ângulo de contato fica em $75,46^\circ$.

Kim et al (2004) verificou que o BTSE por ser um bis-silano e formar maior quantidade de grupos silanóis modifica a superfície do aço galvanizado, o qual foi

imerso por um minuto na solução de silano, tornando-a hidrofóbica com o valor de 109° . Neste mesmo estudo também constatou que ao ser misturado o BTSE com um mono-silano o material se torna hidrofílico devido a reação em solução dos reagentes de silano provavelmente produzirem espécies que não adsorvem no aço galvanizado. Isto pode ser o motivo de neste trabalho o sistema BTSE-MAP ter um ângulo inferior ao do metal.

Figura 13 - Ângulo de contato com água destilada para as amostras do aço carbono.



Fonte: Autor (2018).

Porém, em relação ao outro substrato metálico estudado o BTSE-MAP e o GPTMS-MAP mostraram ângulos de contato de $77,9^\circ$ e $71,6^\circ$ respectivamente, sendo superiores ao metal isso pode estar relacionado com um perfil de rugosidade mais homogêneo destas superfícies. Entretanto, o TEOS-MAP mesmo com uma rugosidade média similar ao GPTMS-MAP não modificou a hidrofobicidade deste aço, tendo um ângulo de 62° muito próximo ao do aço carbono que foi de $61,1^\circ$.

Sang et al (2017) observou em seu estudo um valor de ângulo de contato próximo ao obtido neste trabalho para o aço carbono, porém o filme contendo apenas GPTMS reduziu a molhabilidade da superfície metálica pois segundo os autores o grupo epóxi presente na estrutura do silano altera a superfície aumentando seu caráter hidrofílico. Entretanto, Balan et al (2016) verificou que a aplicação do GPTMS aumentou o ângulo do aço carbono. O autor concluiu que a formação de

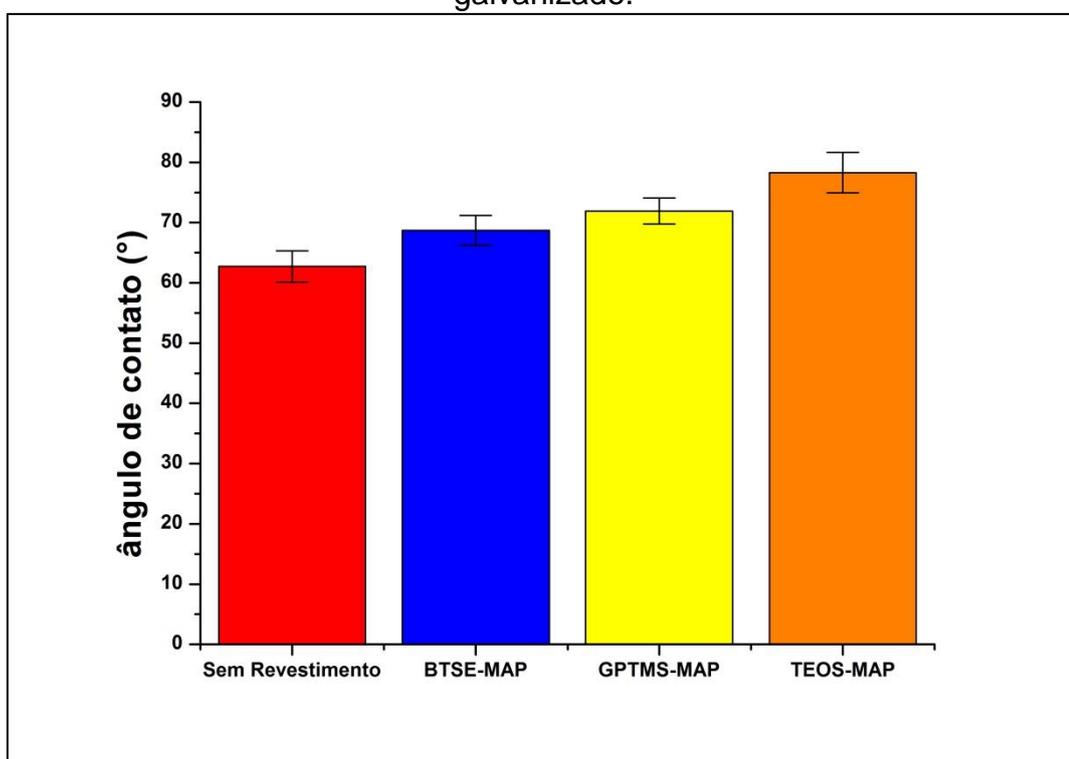
siloxanos do filme torna a superfície do material mais hidrofóbica, como ocorreu neste trabalho, devido ao aumento de quase 10° do GPTMS-MAP em relação ao aço carbono.

4.2.2 Cloreto de Sódio

O ângulo de contato das amostras para a solução de NaCl 0,5% M é apresentado nas Figuras 14 e 15. Esta solução é bastante utilizada em ensaios eletroquímicos, porém não se encontra estudos de como ela molha a superfície dos materiais.

Os dois substratos metálicos apresentaram ângulos inferiores que as amostras com filme de silano, mostrando que a molhabilidade da solução é reduzida ao se aplicar os revestimentos. Esse comportamento pode favorecer o fato de que em diversos estudos os filmes de silano terem aprimorado a proteção à corrosão dos metais, pois um ângulo de contato maior indica que a superfície do material tende a repulsar o fluido que está sobre ela.

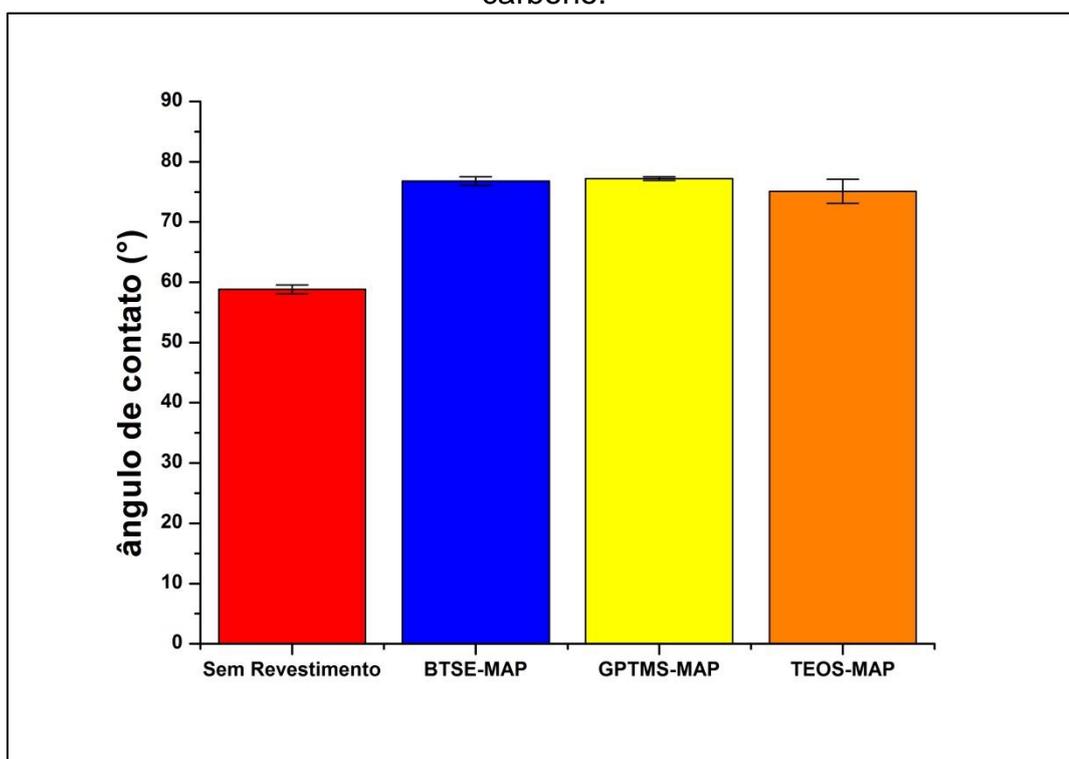
Figura 14 - Ângulo de contato com cloreto de sódio para as amostras do aço galvanizado.



Fonte: Autor (2018).

Analisando o comportamento dos filmes sobre o aço galvanizado se percebe um comportamento diferente do ângulo de contato para cada um dos sistemas estudados, porém todos os sistemas reduziram a molhabilidade do metal. Sendo que o sistema TEOS-MAP com um ângulo de $78,3^\circ$ foi o que mais alterou a superfície do material, já o GPTMS-MAP com $71,9^\circ$ e o BTSE-MAP com $68,7^\circ$ também diminuíram a molhabilidade do aço galvanizado que apresentou um ângulo de $62,7^\circ$.

Figura 15 - Ângulo de contato com cloreto de sódio para as amostras do aço carbono.



Fonte: Autor (2018).

O aço carbono foi o que apresentou maior molhabilidade da solução de NaCl com um ângulo de $58,8^\circ$, este valor de ângulo foi semelhante ao da água destilada indicando que os dois fluídos interagem com a superfície do metal de modo similar. Já os sistemas ao serem aplicados sobre esse substrato apresentaram comportamento parecido entre eles tendo ângulos de $76,8^\circ$ para o BTSE-MAP, $77,2^\circ$ para o GPTMS-MAP e $75,1^\circ$ do TEOS-MAP.

O resultado do BTSE-MAP foi muito próximo ao obtido no ensaio com a água destilada, já o GPTMS-MAP teve um aumento no ângulo ao se alterar o fluído do ensaio. O TEOS-MAP teve um comportamento muito diferente em relação ao ensaio com a água destilada sendo uma diferença de aproximadamente 13° indicando que

a presença dos íons na solução de NaCl tem menor interação com a camada de superfície do TEOS-MAP do que a água destilada.

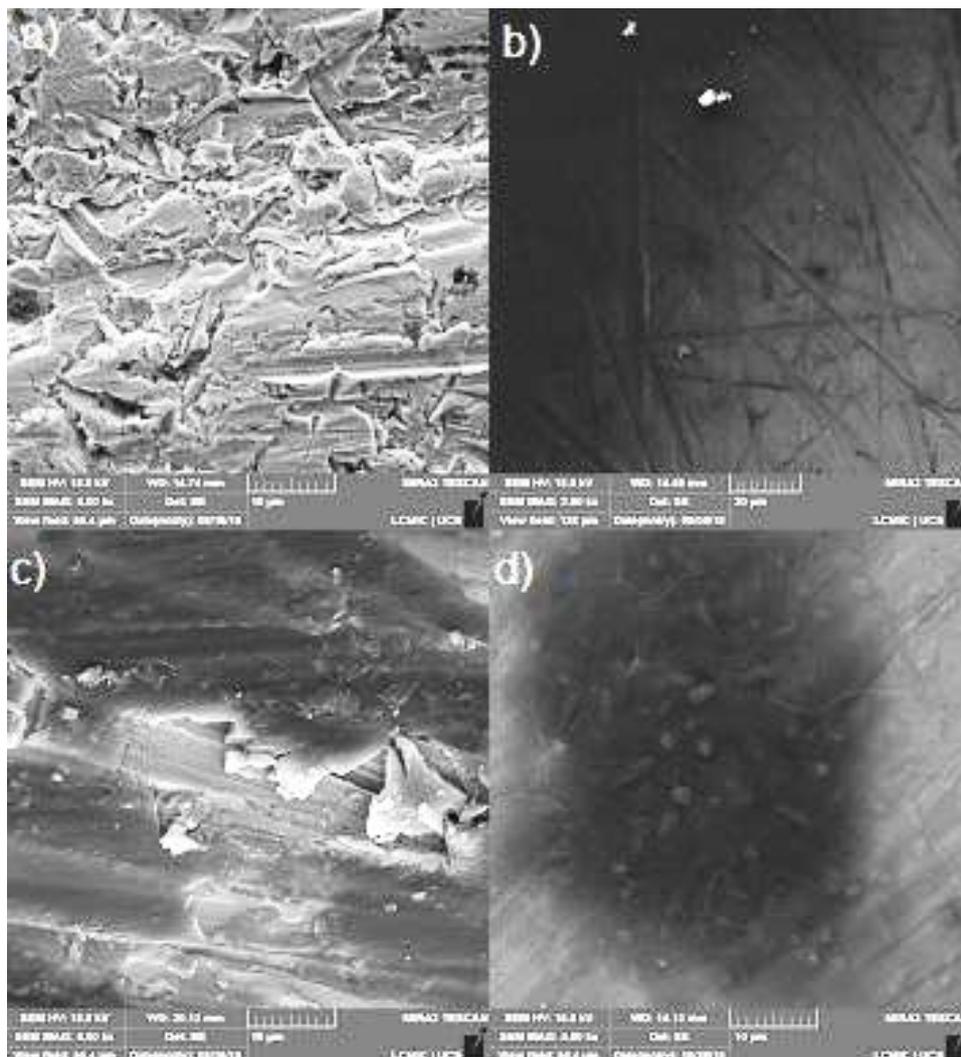
4.3 Micrografia eletrônica de varredura por emissão de campo

A Figura 12 mostra as micrografias de topo das estruturas do aço carbono e dos filmes que foram aplicados sobre este substrato. Na Figura 12 (a) é apresentada a estrutura do aço carbono sem revestimento podendo se verificar a morfologia do material após o lixamento de sua superfície. Os filmes de silano apresentaram uma camada sobre o metal com algumas falhas no revestimento.

O BTSE-MAP na Figura 12 (b) mostrou uma camada fina sobre o metal, contudo apareceram espaços onde o filme recobriu apenas as falhas presentes na superfície. Apesar dessas falhas a fina camada conseguiu alterar as propriedades do aço carbono e deixar a superfície mais homogênea. O GPTMS-MAP na Figura 12 (c) indicou um filme mais consistente que os demais, no entanto, se observa falhas no revestimento, estes defeitos não atrapalharam o desempenho do filme nos demais ensaios.

A Figura 12 (d) do TEOS-MAP apresentou maior quantidade de metal não recoberto. Provavelmente, isto seja o motivo que no ensaio de ângulo de contato com a água destilada, a propriedade não tenha sido alterada em relação ao metal, mas nos demais a presença do filme na superfície mesmo com defeitos alterou a propriedade do substrato.

Figura 16 - Micrografias do aço carbono (a), e os filmes BTSE-MAP (b), GPTMS-MAP (c) e TEOS-MAP (d) aplicados sobre o substrato.



Fonte: Autor (2018).

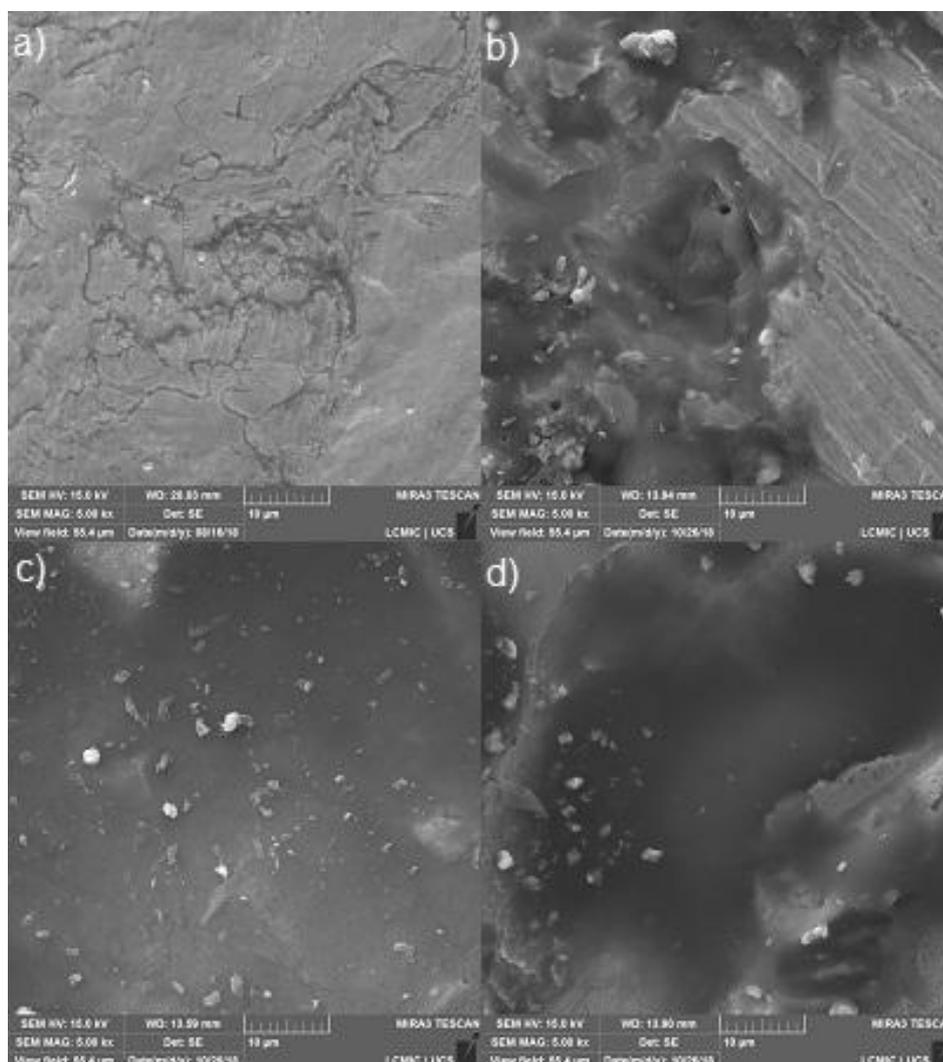
Na Figura 13 são apresentadas as micrografias de topo das estruturas do aço galvanizado e os filmes de silano que foram aplicados sobre o substrato. A Figura 13 (a) exibe a estrutura morfológica do substrato metálico sem a presença dos revestimentos.

A aplicação do filme BTSE-MAP no aço galvanizado apresentou espaços sem revestimento, indicando uma baixa adesão no substrato como mostrado na Figura 13 (b). Essa menor adesão do revestimento explica o fato de a rugosidade média da superfície vista na perfilometria tenha ficado próxima ao aço galvanizado.

Os outros dois sistemas estudados o GPTMS-MAP e o TEOS-MAP nas Figuras 13 (c) e (d) indicaram comportamento morfológico semelhante recobrando

toda a superfície do substrato com poucas falhas, porém apresentaram a formação de flocos dispersos sobre o revestimento.

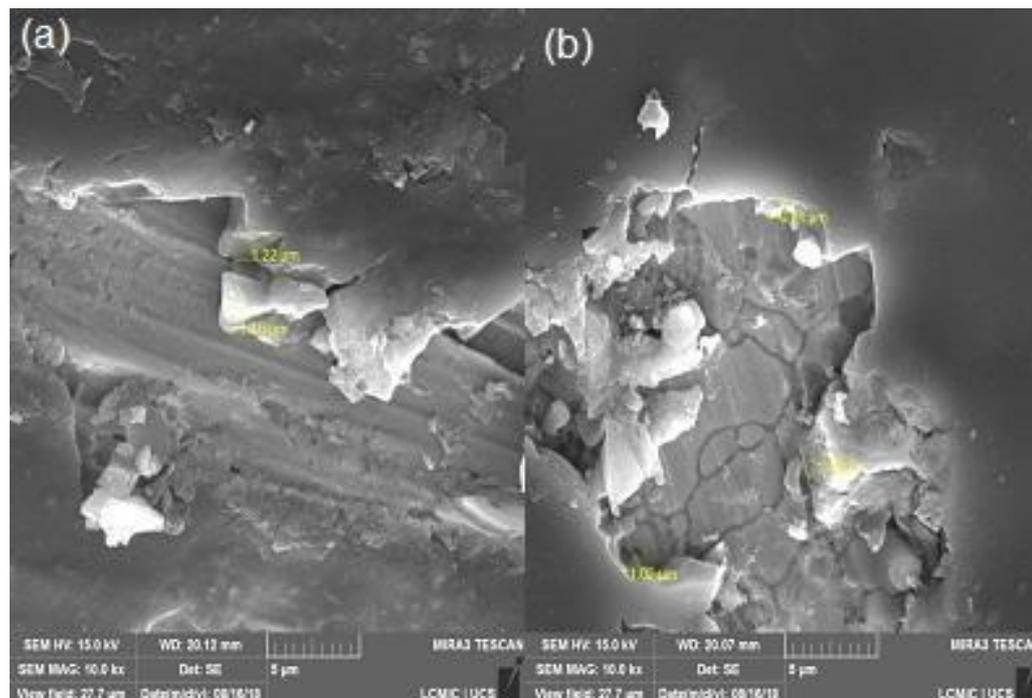
Figura 17 - Micrografias do aço galvanizado (a), e os filmes BTSE-MAP (b), GPTMS-MAP (c) e TEOS-MAP (d) aplicados sobre o substrato.



Fonte: Autor (2018)

Os filmes de BTSE-MAP e TEOS-MAP não apresentaram uma camada espessa sobre os dois substratos utilizados, por isso não foi possível estimar a espessura desses filmes através das imagens do MEV. O sistema GPTMS-MAP aplicado no aço carbono apresentou uma espessura estimada numa média de 1,34 μm como mostrada na Figura 14(a), já ao ser aplicado sobre o aço galvanizado à espessura média estimada do revestimento foi de 1,12 μm conforme indica a Figura 14(b).

Figura 18 - Micrografias com medidas de espessura do GPTMS-MAP sobre o aço carbono (a) e o aço galvanizado (b).



Fonte: Autor (2018).

As espessuras observadas no MEV-FEG são apenas estimativas para se obter um conhecimento da sua dimensão. Elas não podem ser consideradas as espessuras dos filmes devido ao fato das medidas serem em uma condição onde as amostras permaneceram inclinadas, pois isto pode apresentar um erro considerável na medição de todo o filme sobre o metal.

5 CONCLUSÃO

Tendo em vista os resultados obtidos pode-se concluir que os três revestimentos de silano alteraram a morfologia dos dois substratos metálicos estudados. A superfície do aço carbono tornou-se menos rugosa após a aplicação dos filmes. Os revestimentos GPTMS-MAP e TEOS-MAP mostraram um perfil mais homogêneo comparando-se com o BTSE-MAP, apesar disso, este filme também tornou a superfície do metal mais homogênea. No entanto, estes mesmos filmes ao serem aplicados no aço galvanizado não modificaram o comportamento do perfil da rugosidade de superfície.

A molhabilidade dos materiais em relação a água destilada apresentou comportamento diferente em relação ao substrato metálico que se estava avaliando. O aço carbono mostrou-se mais hidrofílico que o aço galvanizado. Os filmes BTSE-MAP e GPTMS-MAP deixaram a superfície do aço carbono mais hidrofóbica, no entanto o TEOS-MAP não alterou esta característica. Como ocorreu no ensaio de perfilometria os filmes de silano também não modificaram a molhabilidade da água no aço galvanizado. O comportamento das superfícies das amostras ao serem molhadas com uma gota de cloreto de sódio indicou que os três revestimentos diminuiram a molhabilidade desse fluido nos dois substratos metálicos.

A morfologia observada no MEV-FEG indicou que os metais foram recobertos de modos diferentes pelos três filmes estudados. Ao se aplicar o BTSE-MAP sobre os dois substratos se observou uma camada fina e com falhas de adesão sobre a superfície metálica. O TEOS-MAP mostrou comportamento similar ao BTSE-MAP tendo uma camada fina sobre os metais, porém no aço galvanizado apresentou formação de flocos sobre o filme. O uso de GPTMS-MAP gerou uma camada mais espessa que os demais silanos testados, mesmo com falhas na adesão, sendo possível medir a sua espessura.

A partir disso, conclui-se que o filme de GPTMS-MAP, entre os filmes estudados com esses parâmetros utilizados, apresenta um melhor comportamento ao ser aplicado no aço carbono e no aço galvanizado devido principalmente a ter apresentado uma camada mais coesa e espessa sobre a superfície metálica.

6 SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

Através dos resultados obtidos e dos conhecimentos adquiridos sugere-se para próximos trabalhos avaliar a interferência do tempo de imersão dos substratos metálicos nas soluções de silano e como isso modifica a superfície das amostras. Além disso, também é sugerido realizar a verificação da proteção a corrosão desses filmes através de ensaios eletroquímicos como a impedância eletroquímica e a polarização.

Outra possibilidade de continuação é a de verificar a adesão destes filmes com um revestimento orgânico nestes mesmos substratos, realizando ensaios de caracterização de flexibilidade, impacto, adesão e de proteção a corrosão.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

BALAN, P. et al. Effectiveness of lanthanum triflate activated silica nanoparticles as fillers in silane films for corrosion protection of low carbon steel. **Progress in Organic Coatings**, v. 90, p. 222-234, 2016.

BAGGIO, T.F. **Filmes híbridos obtidos a partir de precursores alcoóxidos para proteção a corrosão em aço estrutural**. 2011, 76 p. Dissertação (Programa de Pós-Graduação de Engenharia de Minas, Metalurgia e de Materiais) - Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, 2011.

BAGHERZADEH, M.R.; DANESHVAR A., SHARAIATPANAHI, H. Novel water-based nanosiloxane epoxy coating for corrosion protection of carbon steel. **Surface & Coatings Technology**, v. 206, p. 2057-2063, 2012.

BURKARTER, E. **Desenvolvimento de Superfícies Superhidrofóbicas de Politetrafluoretileno**. 2010, 138 p. Tese (Curso de Pós-Graduação em Física do Setor de Ciências Exatas) – Universidade Federal do Paraná, Curitiba, 2011.

CHAU, T. et al. A review of factors that affect contact angle and implications for flotation practice. **Advances in Colloid and Interface Science**, v. 150, pp. 106-115, 2009.

CHIAVERINI, Vicente. **Aços e ferros fundidos: características gerais, tratamentos térmicos, principais tipos**. 7. ed. São Paulo: ABM, 1996, 599 p.

CHINNAM, J. et al. Measurements of the contact angle of nanofluids and development of a new correlation. **International Communications in Heat and Mass Transfer**, v. 62 p. 1-12, 2015.

CIOBOTARU, I.A. et al. The determination of the optimum hydrolysis time for silane films deposition. **Applied Surface Science**, v. 371 ,p. 275-280, 2016.

DELLA ROVERE C.A. et al. Corrosion failure analysis of galvanized steel pipes in a water irrigation system. **Engineering Failure Analysis**, v. 33 p. 381-386, 2013.

FAZENDA, Jorge Manuel Rodrigues. **Tintas e vernizes: ciência e tecnologia**. 2.ed. rev. e ampl. São Paulo: ABRAFATI, 1995. 2 v.

GAJEWSKI, A. Contact angle and sessile drop diameter hysteresis on metal surfaces. **International Journal of Heat and Mass Transfer**, v. 51 p. 4628-4636, 2008.

GENTIL, Vicente. **Corrosão**. 6. ed. Rio de Janeiro: LTC, 2011, 360 p.

GHOSH, A.K. et al. Optimisation of wet chemical silane deposition to improve the interfacial strength of stainless steel/epoxy. **Applied Surface Science**, v. 324 p. 134–142, 2015.

KIM, H.J. et al. Development of environmentally friendly nonchrome conversion coating for electrogalvanized steel. **Surface & Coatings Technology**, v. 188, p. 762–767, 2004.

KUNST, S.R. **Obtenção e caracterização de revestimentos híbridos à base de percussores alcoóxidos sobre o aço galvanizado**. 2011, 110 p. Dissertação (Programa de Pós-Graduação de Engenharia de Minas, Metalurgia e de Materiais) - Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, 2011

LONGHI, M. et al. Effect of Tetraethoxy-silane (TEOS) Amounts on the Corrosion Prevention Properties of Siloxane-PMMA Hybrid Coatings on Galvanized Steel Substrates. **Materials Research**, v. 18, p. 1140-1155, 2015.

MANNHEIMER, Walter A. **Microscopia dos materiais: uma introdução**. Rio de Janeiro: E-Papers, 2002, 221 p.

MARCOLIN P. et al. Resistência a corrosão de tinta poliéster aplicada sobre três diferentes pré-tratamentos do aço 1008. In: CONGRESSO BRASILEIRO DE ENGENHARIA E CIÊNCIAS DOS MATERIAIS, 2016, Natal/RN.

MARDER, A.R.. The Metallurgy of zinc-coated steel. **Progress in Materials Science**, v. 45, p. 191-271, 2000.

MENEZES, T.L. **Revestimentos a base de silanos nanoestruturados para a proteção a corrosão em aço galvanizado**. 2015, 178 p. Tese (Programa de Pós-Graduação de Engenharia de Minas, Metalurgia e de Materiais) - Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, 2015.

OLIVEIRA, H.C. et al. Avaliação da concentração do precursor GPTMS como pré-tratamento do aço galvanizado utilizado no setor automotivo. In: CONGRESSO BRASILEIRO DE ENGENHARIA E CIÊNCIAS DOS MATERIAIS, 2016, Natal/RN.

PALANIVEL, V.; ZHU, D.; VAN OOIJ, W. J. Nanoparticle-filled silane films as chromate replacements for aluminum alloys. **Progress in Organic Coatings**, v. 47 p. 384–392, 2003.

PAN, X. et al. A review on concrete surface treatment Part I: Types and mechanisms. **Construction and Building Materials**, v. 132, p. 578–590, 2017.

PANTOJA, M. et al. Silane pretreatment of electrogalvanized steels: Effect on adhesive properties. **International Journal of Adhesion & Adhesives**, v. 65, p. 54-62, 2016.

PARRA, B. S. et al. Rugosidade superficial de revestimentos cerâmicos. **Cerâmica industrial**, v. 11, p.15-18, 2006.

SANG, J. et al. Adhesion of carbon steel and natural rubber by functionalized silane coupling agents. **International Journal of Adhesion & Adhesives**, v. 72, p 70-74, 2017.

SCHUSTER, J.M.; SCHVEZOV, C.E.; ROSENBERGER, M.R. Influence of Experimental Variables on the Measure of Contact Angle in Metals Using the Sessile Drop Method. **Procedia Materials Science**, v. 8 p. 742-751, 2015.

SERÉ P.R. et al. Corrosion of painted galvanized steel. **Procedia Materials Science**, v. 8 p. 1-10, 2015.

SILVA, F.S. da. **Filmes híbridos de TEOS - MPTS / TEOS - GPTMS aditivados com íons cério como pré-tratamentos protetores contra corrosão do aço carbono**. 2013, 99 p. Dissertação (Mestrado em Química) - Universidade Federal da Grande Dourados, Dourados, 2013.

SOUZA, Sérgio Augusto de. **Composição química dos aços**. 1. ed São Paulo: E. Blücher, 1989. 134 p.

SU H.Y.; CHEN P.L.; LIN C.S. Sol-gel coatings doped with organosilane and cerium to improve the properties of hot-dip galvanized steel. **Corrosion Science**, v. 102 p. 63-71, 2016.

VAN OOIJ, W. J. et al. Corrosion Protection Properties of Organofunctional Silanes: An Overview. **TSINGHUA SCIENCE AND TECHNOLOGY**, v. 10, p. 639-664, 2005.

WANG, D.; BIERWAGEN, G.P. Sol-gel coatings on metals for corrosion protection. **Progress in Organic Coatings**, v. 64, p. 327-338, 2009.

YUAN Y.; LEE T.R. **Contact Angle and Wetting Properties**, vol. 51. Berlin, Heidelberg: Springer Berlin Heidelberg, 2013.

ZHU, D.; VAN OOIJ, W. J. Corrosion protection of AA 2024-T3 by bis-[3-(triethoxysilyl)propyl]tetrasulfide in sodium chloride solution. Part 2: mechanism for corrosion protection. **Corrosion Science**, v. 45, p.2177-2197, 2003.