NELSON CAPIOTTO

**USO DO SILANO BTSE COMO PROTETIVO CONTRA
A CORROSÃO DE LAMINADOS DE AÇO CARBONO**

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

Área de Concentração:
Engenharia Química

Orientador:
Prof^a Dra. Idalina Vieira Aoki

São Paulo

2006

NELSON CAPIOTTO

**USO DO SILANO BTSE COMO PROTETIVO CONTRA
A CORROSÃO DE LAMINADOS DE AÇO CARBONO**

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

Área de Concentração:
Engenharia Química

Orientador:
Profª Dra. Idalina Vieira Aoki

São Paulo

2006

FICHA CATALOGRÁFICA

Capiotto, Nelson

Uso do silano BTSE como protetivo contra a corrosão de laminados de aço carbono / N. Capiotto. -- São Paulo, 2006. 142 p.

Dissertação (Mestrado) - Escola Politécnica da Universidade de São Paulo. Departamento de Engenharia Química.

1.Aço carbono 2.Anticorrosivos 3.Espectroscopia de absorção 4.Espectroscopia infravermelha 5.Espectroscopia de impedância eletroquímica 6.Silano BTSE I.Universidade de São Paulo. Escola Politécnica. Departamento de Engenharia Química II.t.

A ciência e a religião são duas asas que nos levam à Deus

AGRADECIMENTOS

À minha esposa e companheira Marlene Braconaro Capiotto pelo incentivo e apoio.

À minha orientadora Prof^ª Dra. Idalina Vieira Aoki pela confiança.

À Companhia Siderúrgica Paulista pela oportunidade e confiança.

A todos que, direta ou indiretamente, colaboraram na execução deste trabalho.

RESUMO

Este trabalho apresenta os estudos das principais etapas que envolvem o uso do silano bis-trietoxisililetano (BTSE) na proteção contra a corrosão de laminados de aço carbono que são: o tratamento alcalino, a hidrólise do silano e a cura dos filmes obtidos.

Através da técnica de análise espectroscópica na região do infravermelho foi possível obter os espectros de absorção do silano BTSE em concentrações da ordem de 2% em solução aquo-etanólica. O acompanhamento em função do tempo, da transmitância da banda na região de 1067 cm^{-1} , que se refere às ligações hidrolisáveis do silano BTSE (Si—OEt), possibilitou estabelecer as condições ideais de hidrólise do silano BTSE em soluções aquo-etanólica, que se dá por volta de 40 minutos em $\text{pH}=4$. Os estudo das reações de hidrólise do silano BTSE neste tipo de solução possibilitou verificar também que as reações de hidrólise não ocorrem em uma única etapa.

Através do planejamento fatorial de experimentos e da espectroscopia de impedância eletroquímica (EIS) foi possível medir a impedância real (Z') dos filmes protetivos desenvolvidos sobre superfícies limpas de aço pré-tratadas com soluções alcalinas em diferentes condições. A análise estatística dos dados obtidos, através do software MINITAB13, permitiu concluir que concentrações moderadas da solução alcalina de NaOH, da ordem de 2,5% e o tempo de imersão do aço nesta solução, da ordem de 10 minutos, contribuem de maneira positiva para aumentar o grau de proteção dos filmes obtidos. Concentrações mais elevadas da solução alcalina não deram bons resultados, devido a menor proteção conferida pelo filme de passivação formado sobre a superfície do aço. Através de EIS foi possível medir também a impedância real de filmes protetivos obtidos em diferentes condições de cura. Verificou-se que o aumento da temperatura de cura exerce um efeito positivo no grau de proteção passando por um ponto ótimo ao redor de 140°C . Foi realizado o tratamento dos dados de impedância através do software ZVIEW2 e um circuito elétrico equivalente e o respectivo modelo físico para representar o filme de BTSE sobre o aço foi proposto.

ABSTRACT

This work presents the studies of the main stages involving the use of the silane bis-1,2-(triethoxysilyl)ethane (BTSE) in the protection against corrosion of rolled carbon steel (SCR), which are the steel alkaline treatment, the silane hydrolysis and the cure of the obtained films.

Using the infrared spectroscopy technique it was possible to obtain the absorption spectrum of the BTSE silane in concentrations of 2% in aquo-ethanolic solutions. The monitoring of the transmittance in the region of 1067 cm^{-1} , that refers to the hydrolysable groups of the BTSE silane (Si-OEt), made it possible to establish the ideal hydrolysis conditions of the BTSE silane in aquo-ethanolic solutions that happens for 40 minutes in $\text{pH}=4$. The results of the hydrolysis of the BTSE silane allowed to also to verify that the hydrolysis takes place in multiple steps.

The factorial design of experiments and the Electrochemical Impedance Spectroscopy (EIS) allowed to measure the real impedance (Z') of the protective films developed on steel surface pre-treated with alkaline solutions in different conditions. The statistical analysis of the obtained data using MINITAB13 software allowed to conclude that moderate concentrations of the alkaline solution of NaOH (2,5% w/v) and 10 minutes of immersion time of the steel sample contribute in a positive way to increase the degree of protection of the obtained films. Higher concentrations of the alkaline solution did not give good results, due to minor protective characteristics of the formed film. EIS was also used to measure the real impedance of protective films obtained in different curing conditions. It was verified that higher curing temperatures exert a positive effect in the protection degree showing an optimum point around of 140°C . The treatment of the impedance data by ZVIEW2 software and an equivalent electric circuit and the respective physical model to represent the film of BTSE on the steel were proposed.

SUMÁRIO

LISTA DE TABELAS

LISTA DE FIGURAS

LISTA DE SÍMBOLOS

1. INTRODUÇÃO	1
2.REVISÃO DA LITERATURA.....	3
2.1 AÇO CARBONO.....	4
2.1.1 Corrosão do aço carbono.....	4
2.1.2 Corrosão atmosférica do aço carbono.....	5
2.1.3 Corrosão do aço carbono em meio alcalino.....	11
2.2 PROTEÇÃO CONTRA A CORROSÃO DO AÇO CARBONO.....	20
2.2.1 Proteção anódica.....	20
2.2.2 Proteção catódica.....	22
2.2.3 Proteção por barreira.....	23
2.3 CLASSIFICAÇÃO DOS PRETETIVOS CONTRA A CORROSÃO DO AÇO CARBONO.....	23
2.3.1 Protetivos temporários.....	23
2.3.2 Protetivos permanentes.....	25
2.4 LIMPEZA E PRÉ-TRATAMENTO DE SUPERFÍCIE DO AÇO CARBONO.....	27
2.4.1 Limpeza.....	27
2.4.2 Pré-Tratamento de Superfície.....	27
2.5 ESPECTROSCOPIA DE IMPEDÂNCIA ELETROQUÍMICA (EIS).....	29

2.6 SILANOS.....	40
2.6.1 Nomenclatura dos silanos.....	42
2.6.2 Classificação dos silanos.....	45
2.6.3 Uso de silanos e mecanismos de ação.....	46
2.6.4 Uso de silanos como agentes de “cross-linking”	49
2.6.5 Hidrólise de silanos.....	55
2.6.6 Condensação e cura de silanos.....	58
2.6.7 Estabilidade dos filmes de silanos.....	60
2.6.8 Análise de silanos.....	61
3. MATERIAIS E MÉTODOS.....	68
3.1 AMOSTRA DE AÇO CARBONO.....	68
3.1.1 Características do aço carbono.....	68
3.2 AMOSTRA DO SILANO BTSE.....	70
3.3 SOLVENTE DO SILANO BTSE.....	70
3.4 EQUIPAMENTOS UTILIZADOS.....	70
3.4.1 Espectrofotômetro de absorção no infravermelho (FTIR).....	70
3.4.2 Potenciostatos.....	71
3.4.3 Analisador de frequência.....	72
3.4.4 Células eletroquímicas.....	73
3.5 MÉTODOS.....	74
3.5.1 Análise por espectrofotometria de absorção no infravermelho.....	74

3.5.2 Limpeza das amostras de aço carbono.....	75
3.5.2.1 Desengraxe.....	75
3.5.2.2 Decapagem.....	76
3.5.3 Obtenção do filme de BTSE.....	76
3.5.4 Ensaios eletroquímicos.....	78
3.5.4.1 Obtenção das medidas de impedância na avaliação do Tratamento Alcalino.....	79
3.5.4.2 Obtenção das medidas de impedância na avaliação das condições de cura.....	80
3.5.4.3 Obtenção dos diagramas de polarização.....	81
3.5.5 Planejamento dos experimentos.....	82
3.5.5.1 Tratamento alcalino I.....	82
3.5.5.2 Tratamento alcalino II.....	85
3.5.5.3 Estudo das condições de cura do filme de BTSE.....	86
4. RESULTADOS E DISCUSSÃO.....	87
4.1 HIDRÓLISE DO SILANO BTSE.....	88
4.1.1 Seleção das bandas de absorção no infravermelho.....	92
4.1.2 Tratamento dos dados de espectroscopia infravermelho.....	99
4.2 TRATAMENTO ALCALINO.....	105
4.2.1 Tratamento estatístico dos dados de impedância obtidos no tratamento alcalino I.....	105
4.2.2 Tratamento estatístico dos dados de impedância obtidos no tratamento alcalino II.....	114

4.3 TRATAMENTO DOS DADOS DE IMPEDÂNCIA DO ESTUDO DAS CONDIÇÕES DE CURA DO FILME DE BTSE	119
4.4 CIRCUITO ELÉTRICO EQUIVALENTE UTILIZADO PARA AJUSTE DOS DADOS DE IMPEDÂNCIA DOS FILMES DE BTSE OBTIDOS NO ESTUDO DO TRATAMENTO ALCALINO I.....	125
4.5 PROPOSIÇÃO DE UM MODELO FÍSICO PARA O FILME DE BTSE SOBRE AÇO CARBONO.....	129
5. CONCLUSÕES.....	133
6. SUGESTÕES PARA FUTUROS TRABALHOS.....	135
7. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....	136

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 - Especificação com relação à composição química elementar de um aço carbono.....	4
Tabela 2 - Tipos de Corrosão do aço carbono e grau de incidência.....	5
Tabela 3 - Espécies de ferro nas formas cristalinas e dissolvidas e respectivas energias livres de formação padrão, consideradas por Beverskog na elaboração dos diagramas potencial x pH para o sistema ferro-água.....	12
Tabela 4 - Tensão superficial de alguns compostos.....	41
Tabela 5 - Silanos que podem ser utilizados no pré-tratamento de metais.....	42
Tabela 6 - Exemplos de nomenclatura de silanos de cadeia simples.....	43
Tabela 7 - Exemplo de nomenclatura de bis-silanos.....	43
Tabela 8 - Exemplo de nomenclatura de silanóis.....	44
Tabela 9 - Nomenclatura de silanolatos.....	44
Tabela 10 - Exemplos de nomenclatura de siloxanos.....	44
Tabela 11 - Nomenclatura de siloxanos substituídos.....	45
Tabela 12 - Força de adesão de diferentes tipos de resina em função do tipo de pré-tratamento do aço.....	46

Tabela 13 - Avanço da corrosão (mm) em corpos de prova de aço pintados com tinta poliuretânica seca em estufa por 12 min a 200°C aplicada sobre diferentes pré-tratamentos.....	53
Tabela 14 - Composição química do laminado de aço carbono utilizado nos experimentos (% em massa).....	69
Tabela 15 - Bandas de absorção no infravermelho adotadas para o monitoramento do processo de hidrólise do silano BTSE em solução aquo-etanólica.....	74
Tabela 16 - Composição do desengraxante utilizado na limpeza dos corpos de prova de aço carbono.....	75
Tabela 17 - Valores históricos de referência para as variáveis independentes utilizadas nos estudos do tratamento alcalino.....	82
Tabela 18 - Valores propostos para as variáveis independentes no estudo do tratamento alcalino I.....	83
Tabela 19 - Matriz geral de ensaios planejados para o estudo do Tratamento Alcalino I.....	83
Tabela 21 - Valores propostos para as variáveis independentes para o tratamento alcalino II.....	85
Tabela 22 - Matriz geral de ensaios planejados para estudo do Tratamento Alcalino II.....	85

Tabela 23 - Valores propostos para as variáveis independentes no estudo das condições de cura do silano BTSE.....	86
Tabela 24 - Matriz geral de ensaios planejados para o estudo das condições de cura do silano BTSE.....	86
Tabela 25 - Identificação das bandas de absorção observadas para monitoramento da hidrólise do BTSE em uma mistura (água + álcool + gotas de ácido acético).....	95
Tabela 26 - Valores de transmitância das bandas selecionadas para monitorar a hidrólise do BTSE.....	99
Tabela 27. Matriz de ensaios do estudo do tratamento alcalino I com a resposta de impedância real (Z') em 0,031HZ.....	107
Tabela 28 – Estimativa dos coeficientes de regressão da impedância real (Z') obtida na frequência de 0,031Hz para os filmes de BTSE em função das variáveis codificadas: concentração da solução alcalina (x1), tempo de imersão na solução alcalina (x2) e temperatura da solução alcalina (x3).....	108
Tabela 29 – Análise de variância para a análise de regressão da impedância real (Z') obtida a 0,031Hz para os filmes de BTSE em função das variáveis codificadas x1, x2 e x3.....	109
Tabela 30 - Matriz geral de ensaios do tratamento alcalino II.....	114
Tabela 31 - Apresenta a ordem na qual foram executados os experimentos e os resultados de impedância obtidos na frequência de 30 mHz.....	115

Tabela 32 - Análise Fatorial e estimativa dos coeficientes de regressão para Z' em função do tempo e concentração.....	116
Tabela 33 - Matriz geral de ensaios planejados e respostas em Z real a 0,030Hz para o estudo das condições de cura.....	120
Tabela 34 - Coeficientes de regressão dos dados de impedância real a 0,030Hz em função das variáveis temperatura e tempo de cura do filme de BTSE.....	121
Tabela 35 - Análise de variância dos dados de impedância real (Z') obtida na frequência de 0,031Hz em função das variáveis temperatura e tempo de cura dos filmes de BTSE.....	122
Tabela 36 – Valores dos elementos do circuito equivalente e respectivos erros de ajuste.....	128

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 - Perda de espessura de uma chapa aço carbono sem pintura exposta à atmosfera em diferentes micro climas.....	4
Figura 2 - Áreas anódicas em coloração azul, catódicas em coloração rosa e áreas com ferrugem em coloração marrom: (a) no início do experimento, (b) após dois minutos, (c) onze minutos e (d) após vinte e cinco minutos.....	7
Figura 3 - Aspecto da gota salina vista de cima logo no início (distribuição primária) (a), um tempo depois (distribuição secundária) (b).....	7
Figura 4 - Gota salina vista de lado na distribuição secundária, com indicação das reações que nela ocorrem.....	8
Figura 5 - Diagrama Original de Pourbaix para o Fe a 25°C.....	11
Figura 6 - Diagrama potencial x pH proposto por Beverskog para o sistema ferro-água a 25°C.....	13
Figura 7 - Diagrama potencial x pH proposto por Beverskog para o sistema ferro-água a 100°C.....	14
Figura 8 - Diagrama simplificado de Pourbaix para os sistema ferro-água a 25°C.....	15
Figura 9 - Voltamogramas cíclicos para eletrodo de ferro em solução de NaOH a temperatura ambiente ($v = 10\text{mV/s}$).....	16

Figura 10 - Curvas de polarização potenciodinâmicas em meio contendo 300 ppm de Cl^- e diferentes concentrações de NaNO_2	21
Figura 11 - Aço carbono revestido com uma camada de alumínio conferindo-lhe proteção anódica.....	21
Figura 12 - Aço carbono revestido com uma camada de zinco conferindo-lhe proteção catódica.....	22
Figura 13 – Perfil de rugosidade de uma chapa de aço carbono protegida com uma camada de óleo protetivo.....	24
Figura 14 - Diagrama de Nyquist com o vetor de Impedância.....	31
Figura 15 - Circuito elétrico equivalente com uma única constante de tempo.....	31
Figura 16 - Representações de Bode (a) módulo da impedância x frequência (b) ângulo de fase x frequência.....	32
Figura 17 - Circuito elétrico equivalente referente ao modelo geral para o estudo de filmes protetivos aplicados sobre metais.....	32
Figura 18 - Diagrama de Bode que representa o espectro de impedância do circuito elétrico equivalente que representa um sistema constituído de um substrato metálico revestido com um filme protetivo imerso num eletrólito.....	33

Figura 19 - Diagrama de Bode (frequência x impedância) dos espectros de impedância para três sistemas diferentes, constituídos de um mesmo substrato metálico, revestidos com filmes protetivos que oferecem diferentes graus de proteção e imersos num mesmo eletrólito.....	35
Figura 20 - Diagrama de Bode (frequência x ângulo de fase) dos espectros de impedância para três sistemas diferentes, constituídos de um mesmo substrato metálico, revestidos com filmes protetivos que oferecem diferentes graus de proteção e imersos num mesmo eletrólito.....	36
Figura 21 - Diagrama de Nyquist para a impedância de um filme protetivo com $R_{po} = 10^4 \Omega$, $R_p = 10^8 \Omega$ e $C_{dc} = 4 \times 10^{-11} F$	37
Figura 22 - Diagrama de Nyquist para a impedância de um filme protetivo com: $R_{po} = 10^3 \Omega$, $R_p = 10^6 \Omega$ e $C_{dc} = 4 \times 10^{-9} F$	37
Figura 23 - Diagrama de Nyquist para a impedância de um filme protetivo com: $R_{po} = 10^2 \Omega$, $R_p = 10^4 \Omega$ e $C_{dc} = 4 \times 10^{-7} F$	37
Figura 24 - Diagrama de Bode com uma constante de tempo para um filme de BTSE desenvolvido sobre aço carbono antes do processo de cura.....	38
Figura 25 - Diagrama de Bode com duas constantes de tempo para um filme de BTSE desenvolvido sobre aço carbono após o processo de cura.....	38
Figura 26 - Circuitos equivalentes para um filme de BTSE aplicado sobre aço carbono: (a) filme não curado com uma constante de tempo (b) filme curado com duas constantes de tempo.....	39

Figura 27 - Estrutura de um (a) mono-silano e um (b) bis-silano.....	45
Figura 28 - Corrente de corrosão do aço num meio eletrolítico em função da força de adesão do filme protetivo.....	47
Figura 29 - Forma de ligação da molécula do BTSE sobre um substrato metálico.....	47
Figura 30 - Variação da espessura do filme protetivo em função da concentração da solução de BTSE.....	49
Figura 31 - Efeito do pH da solução de silano na taxa de corrosão do metal protegido.....	52
Figura 32 - Com o decorrer do tempo de hidrólise o grupo metoxi desaparece dando lugar ao metanol.....	56
Figura 33 - Variação da taxa de hidrólise do silano GPMS em função da quantidade de água na solução (originalmente esses dados estavam na forma de tabela e foram colocados na forma gráfica para facilitar a visualização).....	56
Figura 34 - Evolução da espessura de uma camada desenvolvida a partir do silano BTSE em função do tempo de cura a temperatura de 200°C – Dados originalmente apresentados em forma de tabela.....	59
Figura 35 - Porção do espectro eletromagnético percebida pelo olho humano.....	61
Figura 36 - Regiões do espectro infravermelho de maior interesse em análise química.....	62

Figura 37 - Espectro infravermelho do Pentyltriethoxisilane.....	64
Figura 38 - Espectro de absorção no infravermelho do BTSE puro.....	64
Figura 39 - Espectro infravermelho do Etildimetilsilanol.....	65
Figura 40 - Espectro de absorção no infravermelho do álcool etílico.....	66
Figura 41 - Espectro de absorção da água.....	67
Figura 42 - Características dimensionais das amostras de aço utilizadas nos experimentos.....	69
Figura 43 - Espectrômetro de Absorção no Infravermelho utilizado nos estudos de hidrólise do BTSE: Perkin-Elmer - Spectrum ONE Systems.....	71
Figura 44 - Esquema Geral do Caminho Ótico do FTIR do Spectrum ONE e detalhe do cristal HATR.....	71
Figura 45 – Foto ilustrativa do potencistato EG&G 273A	72
Figura 46 – Foto ilustrativa do potenciostato GAMRY PCI4/300.....	72
Figura 47 – Foto do painel frontal do analisador de frequência SI 1255 da SOLARTRON.....	73
Figura 48 – Foto ilustrativa da célula eletroquímica da EG&G “Flat Cell” K0235.....	73
Figura 49 - Fluxograma do processo de limpeza dos corpos de prova.....	75

Figura 50 - Fluxograma do processo pra obtenção dos filmes de BTSE em corpos-de-prova de aço carbono que foram submetidos á diferentes condições de tratamento alcalino, nas quais se variou a concentração da solução alcalina (C), temperatura (T) e tempo de imersão (t).....	77
Figura 51 - Evolução da temperatura de um corpo de prova quando colocado em uma estufa com ventilação forçada à temperatura de 100°C.....	78
Figura 52 - Esquema de montagem do sistema de medição eletroquímico para estudos de Espectroscopia de Impedância Eletroquímica.....	79
Figura 53 - Sistema eletroquímico utilizado nas medições de impedância na avaliação das condições de cura.....	80
Figura 54 - Sistema eletroquímico utilizado nas medições das camadas de passivação do aço em solução alcalina.....	81
Figura 55 - Espaço de variação na forma cúbica para as variáveis independentes, x1 (Concentração), x2 (tempo de imersão) e x3 (temperatura)....	84
Figura 56 - Modelo que representa a adesão das moléculas de BTSE às hidroxilas da superfície do aço através de ligações de hidrogênio, anterior ao processo de cura.....	89
Figura 57 - Representação das ligações químicas que ocorrem após o processo de cura do BTSE.....	90
Figura 58 - Comparação dos espectros de absorção do silano BTSE utilizado nos experimentos e uma amostra padrão de BTSE da Sigma-Aldrich.....	92

Figura 59 - Espectro de absorção no infravermelho da água.....	93
Figura 60 - Espectro de absorção no infravermelho do etanol puro.....	93
Figura 61 - Espectro de absorção no Infravermelho do BTSE puro sobreposto aos espectros da água pura e do etanol puro.....	94
Figura 62 - Espectro do Silano BTSE da Sigma-Aldrich sobreposto ao espectro do solvente (água + etanol + gotas de ácido acético).....	95
Figura 63 - Detalhe das bandas de absorção do BTSE puro que se destacam do espectro do Solvente (álcool + água + gotas de ácido acético).....	96
Figura 64 - Variação da intensidade de transmitância das bandas de absorção no infravermelho durante o processo de hidrólise do BTSE em função do tempo de hidrólise.....	97
Figura 65 - Detalhe que mostra as variações das bandas de absorção do silano BTSE nas regiões de 950cm^{-1} e 920cm^{-1} em função do tempo de hidrólise.....	97
Figura 66 - Detalha que mostra as variações da banda de absorção do silano BTSE na região de 1068cm^{-1} em função do tempo de hidrólise.....	98
Figura 67 – Monitoramento das reações de hidrólise do silano BTSE em pH=4 em função do tempo.....	99
Figura 68 – Correlação entre as bandas de absorção do BTSE que se referem ao mesmo tipo de ligação ($\text{Si} - \text{O} - \text{CH}_2\text{CH}_3$).....	100

Figura 69 – Variação da transmitância da banda a 1067cm^{-1} durante a hidrólise do BTSE em função do tempo de hidrólise.....	101
Figura 70 - Variação da transmitância da banda de absorção na região de 921cm^{-1} em relação a banda na região de 1067cm^{-1}	103
Figura 71 - Influência do pH da solução na transmitância monitorada pela banda de absorção na região de 1067cm^{-1}	103
Figura 72 - Diagramas de impedância de Nyquist para os filmes protetivos de BTSE depositados sobre aço carbono pré-tratado com soluções alcalinas de NaOH em diferentes condições segundo projeto fatorial de experimentos.....	105
Figura 73 - Variação da impedância real (Z') dos filmes de BTSE com a concentração da solução alcalina para o tempo de imersão dos corpos de prova de 10min.....	106
Figura 74 - Variação da impedância real (Z') dos filmes de BTSE com o tempo de imersão do corpo de prova de aço na solução alcalina de concentração 2,5%. ..	106
Figura 75 – Distribuição normal dos efeitos verificados no tratamento alcalino I: tempo e concentração da solução alcalina.....	110
Figura 76 – Distribuição normal dos resíduos para o modelo básico.....	111
Figura 77 - Distribuição seqüencial dos resíduos para o modelo básico segundo a ordem de execução dos ensaios.....	111
Figura 78 - Superfície de resposta da Impedância Z em função das variáveis codificadas referente ao estudo do tratamento alcalino I.....	112

Figura 79 - Valores médios experimentais de impedância obtidos em condições extremas e os respectivos valores de impedância estimados através do modelo.....	113
Figura 80 - Diagramas de impedância de Nyquist obtidos para os filmes de BTSE desenvolvidos após submeter os corpos de prova de aço às condições do tratamento alcalino II.....	115
Figura 81 - Distribuição dos efeitos padronizados obtidos no tratamento alcalino II.....	116
Figura 82 - Curvas de polarização do aço em soluções alcalinas de NaOH em diferentes concentrações.....	118
Figura 83 - Os diagramas de impedância de Nyquist para os ensaios do projeto fatorial de experimentos do estudo da cura do filme de BTSE.....	119
Figura 84 - Valores médios da impedância real obtidos na frequência de 0,030Hz para diferentes temperaturas de cura da camada de silano.....	120
Figura 85 - Superfície de resposta da impedância real (Z') dos filmes de BTSE curados a diferentes condições de temperatura e tempo de cura.....	121
Figura 86 - Diagramas de impedância de Bode para os de filmes de BTSE depositados sobre aço carbono curados a diferentes temperaturas: (a) variação da impedância com a frequência (b) variação do ângulo de fase com a frequência.....	124
Figura 87 - Diagramas de impedância de Nyquist das amostras B1, I4 e O2 do projeto fatorial de experimentos do estudo do tratamento alcalino I.....	125

Figura 88 - Diagramas de impedância de Bode das amostras B1, I4 e O2 do projeto fatorial de experimentos do estudo do tratamento alcalino I: (a) variação do módulo da impedância com a frequência (b) variação do ângulo de fase com a frequência.....	126
Figura 89 - Circuito elétrico equivalente que representa os filmes de BTSE curados sobre aço.....	127
Figura 90 - Comparação entre os diagramas de impedância de Nyquist obtidos experimentalmente com os diagramas obtidos através do modelo matemático...	126
Figura 91 - Modelo físico proposto para o filme de BTSE aplicado sobre aço carbono.....	129
Figura 92 - Micrografias eletrônicas obtidas através de imagem de elétrons secundários (SEI) de duas superfícies de uma amostra de aço: com filme de BTSE (a) e lixada (b).....	129
Figura 93 - Análise elementar da superfície de aço carbono com o filme de BTSE.....	130
Figura 94 – Análise elementar da superfície de aço carbono lixada.....	130
Figura 95 – Micrografias eletrônicas através de imagem de elétrons secundários (SEI) de uma superfície de aço tratada com o silano BTSE, obtidas com diferentes níveis de energia de feixe: (a) 15kV e (b) 1kV.....	131
Figura 96 – Detalhe de uma falha verificada no filme de BTSE depositado sobre aço carbono com aumento de 2000 X.....	132

LISTA DE SÍMBOLOS

$\%T$	= Porcentagem de transmitância
ω	= velocidade angular
θ	= ângulo de fase
ε	= Constante dielétrica do filme
ε_0	= Constante dielétrica do vácuo
ΔG_f^0	= Energia livre de formação
A	= Área total exposta no teste
A_d	= Área exposta à corrosão
C	= Capacitância
C_{dc}^0	= Capacitância elétrica da dupla camada por unidade de área efetivamente exposta à corrosão.
C_{dc}	= Capacitância da dupla camada elétrica
C_f	= Capacitância do filme
CPE	= Elemento constante de fase
d	= Espessura do filme
E	= Potencial elétrico
f	= frequência
F	= Faraday
i	= Corrente elétrica
I_a	= Corrente anódica
pH	= Medida da concentração hidrogeniônica ($-\log[H^+]$)
R	= Resistência elétrica
R_p^0	= Resistência a polarização por unidade de área efetivamente exposta à corrosão.
R_{po}^0	= Resistência elétrica dos poros por unidade de área efetivamente exposta à corrosão.
R_{el}	= Resistência elétrica do eletrólito

R_p	= Resistência à polarização
R_{po}	= Resistência elétrica dos poros
Z	= Impedância
Z'	= Impedância real
Z''	= Impedância imaginária
Z_{est}	= Impedância estimada

1. INTRODUÇÃO

Um tópico importante na produção de laminados de aço carbono não revestidos é a proteção temporária contra a corrosão, principalmente durante o manuseio, estocagem e transporte dos produtos.

A solução encontrada pela indústria foi a utilização de produtos protetivos de base oleosa, ricos em óleos minerais, aplicados diretamente sobre as chapas durante o processo de laminação.

Além de proteção, o uso deste tipo de produto oferece outras vantagens, como a facilidade de desengraxe e a lubricidade, características importantes no processamento de laminados de aço.

No entanto, a crescente demanda por produtos melhores, mais baratos e ambientalmente corretos, vem exigindo das indústrias que restrinjam o uso deste tipo de produto, forçando-a eliminarem suas linhas de desengraxe e conseqüentemente, forçando os produtores de aço a desenvolver novos produtos, segundo um novo conceito: o de proteção permanente, isto é, produtos que possam ser incorporados nas etapas seguintes de processamento dos laminados de aço, o processo de pintura por exemplo, sem que seja necessária a sua remoção, como ocorre hoje com os protetivos temporários.

Com o objetivo de atender essas novas características de qualidade dos laminados de aço, os produtores estão desenvolvendo produtos de base solvente, com menor teor de óleo mineral e produtos de base aquosa, isentos de óleo, capazes de atuarem como protetivos temporários, permanentes ou como pré-tratamento no caso de pintura posterior.

Embora tenham esta versatilidade de uso, os resultados ainda deixam a desejar: quando atuam na função de proteção temporária, oferecem baixa proteção contra a corrosão, limitando o tempo de estocagem e tornando críticas as condições de manuseio e transporte. Na função de proteção permanente esses produtos prejudicam a aderência de tintas.

Estudos recentes, no entanto, vêm demonstrando que chapas de aço quando tratadas com soluções aquosas de silanos, produtos já largamente utilizados como promotores de aderência de substâncias orgânicas em substratos inorgânicos, como é

o caso de tintas aditivadas para aplicação em aço, desenvolvem características de proteção contra a corrosão equivalentes às de chapas fosfatizadas, proteção esta reconhecidamente eficaz contra a corrosão e promotora de aderência de tintas.

O uso de silanos na proteção contra a corrosão de aços carbono, processo que alguns autores denominam de silanização, ainda se encontra em fase inicial, porém mostram resultados bastante promissores. Sua utilização em escala industrial ainda requer maiores estudos, principalmente das reações de hidrólise que envolve os silanos em solução aquosa, do pré-tratamento da superfície do aço e das condições de cura da camada depositada.

O objetivo deste trabalho foi estudar a aplicação dos silanos em solução base aquo-etanólica como protetivos contra a corrosão de laminados de aço carbono.

O estudo abordou três pontos importantes do processo de silanização do aço: o pré-tratamento de superfície ou passivação do metal, as reações de hidrólise e o processo de cura, de modo a se estabelecer as condições ótimas em cada uma dessas etapas, visando a obtenção dos melhores níveis de proteção contra a corrosão.

Para atingir este objetivo foram utilizadas técnicas de planejamento fatorial de experimentos e técnicas de análise, como a espectroscopia de absorção no infravermelho (FTIR) e as técnicas eletroquímicas como a espectroscopia de impedância eletroquímica (EIS) e curvas de polarização potenciodinâmica.

2. REVISÃO DA LITERATURA

A obtenção de camadas protetivas contra a corrosão a partir de silanos depende em grande parte da existência na superfície do metal de uma camada de passivação rica em hidroxilas livres, capazes de reagirem com os grupos silanóis provenientes da hidrólise dos silanos (CHILD et al., 1999).

(Reação de passivação do metal através de tratamento alcalino)

(Reação de hidrólise do silano para gerar o silanol)

(Reação de acoplamento do silanol ao metal)

Na literatura disponível que aborda o assunto “silanização de metais”, existem vários estudos que tratam das reações de hidrólise e condensação e pouco ou quase nada referente às reações de passivação do metal em meio alcalino, como pré-tratamento do processo de silanização, que será visto mais adiante, exercerem influência na obtenção de camadas protetivas de melhor qualidade.

Estudos recentes realizados por Oliveira (2003) mostraram a existência de uma relação entre o tratamento prévio do aço com soluções alcalinas e a qualidade protetiva dos filmes de silanos obtidos. Através desses estudos percebeu-se então a possibilidade da existência de uma correlação entre a concentração da solução alcalina utilizada no pré-tratamento do aço, com o número de sítios ativos, ricos em hidroxilas, necessários como pontos de ancoragem das moléculas de silanol. Isto foi um dos motivos de se direcionar uma parte desses estudos para melhor entender a formação e estabilidade dessas camadas de passivação sobre aço carbono em meio alcalino.

2.1 AÇO CARBONO

O aço carbono é uma liga metálica constituída basicamente de ferro e elementos de liga como: carbono, manganês, fósforo, enxofre, alumínio e em certos casos nióbio, titânio, vanádio e molibdênio, que conferem ao aço propriedades mecânicas específicas e no caso dos elementos cobre e cromo, resistência à corrosão.

Tabela 1 – Especificação básica de um aço carbono [http://www.cosipa.com.br] (último acesso em 07/09/2006)

%C	%Mn	%Al	%P	%S	%N
(0,08–0,18)	(0,40–1,30)	(0,05–0,060)	Máx. 0,025	(0,015–0,030)	Máx. 0,0090

2.1.1 Corrosão do aço carbono

De maneira geral, o aço carbono sem proteção possui baixa resistência à corrosão quando comparado com outros metais e dependendo da corrosividade do ambiente no qual estiver exposto, a taxa de corrosão poderá ser mais ou menos intensa, conforme mostra a Figura 1.

Figura 1 - Perda de espessura de uma chapa de aço carbono sem pintura exposta à atmosfera em diferentes micro climas (COSIPA, 1986).

Verifica-se que a relação da perda de espessura com o tempo não segue uma função linear e sim algo muito próximo a uma função logarítmica, que demonstra que a taxa de corrosão diminui com o tempo. Isto sugere que ao longo do tempo de exposição ao ambiente corrosivo, uma parte dos produtos de corrosão acaba ficando aderida sobre a superfície do metal, protegendo-o de certa forma e inibindo o processo corrosivo. Este efeito se acentua mais nos aços micro ligados. Esta camada protetiva é denominada de camada de passivação. Portanto, para haver passivação é necessário que haja corrosão.

Devido ao ferro ser o elemento de maior concentração na liga de aço carbono (>98%), considera-se como válidos para este trabalho, os estudos de corrosão e passivação relativos ao ferro.

2.1.2 Corrosão atmosférica do aço carbono

Os fenômenos de corrosão do aço envolvem uma grande variedade de mecanismos e segundo Wolyneec (1998) podem ser reunidos em quatro grandes grupos:

Tabela 2 – Tipos de Corrosão do aço carbono e grau de incidência

Tipo de Corrosão	Grau de incidência (%)
Em meio aquoso	90
Oxidação à quente	8
Em meios orgânicos	1,8
Por metais líquidos	0,2

Fonte: Wolyneec, (1998)

Com base na Tabela 2 verifica-se que a corrosão em meio aquoso é a mais comum, pois a maioria dos fenômenos relacionados a este tipo de material ocorre no meio ambiente, no qual a água é o principal eletrólito. A própria corrosão atmosférica, que é uma das de maior incidência, ocorre através da presença de uma camada de água condensada ou adsorvida na superfície do metal.

Atualmente se aceita que a corrosão em meio aquoso é caracterizada por processos essencialmente eletroquímicos, ocorre em células de corrosão com ânodos e cátodos, que somente podem operar na presença de um eletrólito.

A natureza eletroquímica da corrosão do aço em meio aquoso foi confirmada de forma inquestionável por Evans (1926), através da experiência clássica da gota salina.

Devido à importância deste experimento na descrição dos mecanismos de corrosão do aço em meios aquosos, julgou-se oportuno abordá-lo neste estudo.

Evans preparou uma solução aquosa contendo cloreto de sódio com os indicadores ferricianeto de potássio, que fica azul na presença de íons Fe^{2+} e fenolftaleína, que fica rosa na presença de íons OH^- ; verteu uma gota desta solução sobre uma superfície de aço finamente lixada e acompanhou o comportamento ao longo do tempo. Ao olhar a gota de cima, observou que no início apareceram pequenas áreas tanto de coloração azul como rosa, distribuídas ao acaso sobre a superfície do ferro (distribuição primária). Passado algum tempo, a distribuição dessas áreas alterou-se ficando a área rosa na periferia da gota, a área azul no centro e entre elas, um precipitado de coloração marrom (distribuição secundária), conforme pode ser visto na sequência de fotos obtidas por Barbosa (2003) na Figura 2, que repetiu os experimentos realizados por Evans.

(a)

(b)

Figura 2 – Áreas anódicas em coloração azul, catódicas em coloração rosa e áreas com ferrugem em coloração marrom: (a) no início do experimento, (b) após dois minutos, (c) onze minutos e (d) após vinte e cinco minutos (BARBOSA, 2003).

As regiões que representam as áreas anódicas e catódicas aparecem indicadas esquematicamente na Figura 3, que representa a gota vista de cima.

Figura 3 - Aspecto da gota salina vista de cima logo no início (distribuição primária) (a), um tempo depois (distribuição secundária) (b) (WOLYNEC, 1998).

O aparecimento da área azul indicada na Figura 3 deve-se a duas reações básicas que ocorrem consecutivamente: a oxidação do ferro a íons ferrosos eq.(1) e formação do complexo hexaciano ferrato de ferro II, eq.(2).

O aparecimento da área rosa indicada na Figura 3 é devido à formação do íon hidroxila a partir da redução do oxigênio dissolvido eq.(3), que por sua vez reage com os íons H_3O^+ eq.(4), deslocando o equilíbrio representado pela eq.(5) no sentido 1, provocando a mudança da cor do indicador fenolftaleína de incolor para a cor rosa que se dá em $\text{pH} > 8,3$.

A eq.(3) representa uma *reação catódica*, isto é, uma reação de *redução*. Ela é mais conhecida como *reação de redução do oxigênio*. Esta reação ocorre graças aos elétrons que são gerados pela reação anódica eq.(1) e que se deslocam através do metal da região azul para a região rosa, isto é, da *região anódica* para a *região catódica*, conforme indicado na Figura 4:

Figura 4 - Gota salina vista de lado na distribuição secundária, com indicação das reações que nela ocorrem (WOLYNEC, 1998).

Assim, as duas reações acima ocorrem simultaneamente graças à passagem através do metal de corrente elétrica da região em que ocorre a dissolução do metal (região anódica) para a região em que ocorre a redução do oxigênio (região catódica). Estas reações, de natureza eletroquímica, constituem-se em reações básicas do processo corrosivo que tem lugar dentro da gota salina.

Segundo Wolynech (1998) uma outra consequência das duas reações eletroquímicas básicas é a precipitação do produto marrom. Trata-se de um produto final do processo corrosivo, mais conhecido como *ferrugem*. Ele tem uma composição complexa, porém basicamente é constituído por compostos da forma FeOOH e Fe₃O₄. A formação do primeiro composto ocorre por uma reação não eletroquímica eq.(6):

enquanto o segundo seria formado a partir do primeiro por uma reação eletroquímica catódica eq.(7).

Conforme indicado, a ferrugem é resultante da reação entre o íon ferroso, formado na área anódica e a hidroxila formada na área catódica, razão porque a sua precipitação ocorre entre as duas áreas em consequência do encontro dos dois íons.

Segundo Wolynech (1998) ocorre mais uma reação em consequência das duas reações eletroquímicas básicas. Na região periférica, devido à elevação do pH, provocada pela produção de íons hidroxila, criam-se condições favoráveis à formação de uma película de óxidos na superfície do metal de acordo com a eq.(8).

Esta película, que é aderente ao metal e é extremamente fina (da ordem de 4 nm), é conhecida como *película passiva*, enquanto a reação é designada como *reação de passivação*. Na região em que se forma a película passiva o metal praticamente

não é corroído, devido às propriedades protetoras dessa película, no entanto, ela não evita a passagem dos elétrons, pois trata-se de um óxido semiconductor.

Segundo West (1986) a corrosão eletroquímica depende de diversos fatores, tais como: a cinética de eletrodo, temperatura, pH, concentração, geometria do metal e propriedades das películas que se formam na superfície dos metais.

Misawa et al. (1974) e seus colaboradores estudaram a natureza dos filmes de óxidos e oxi-hidróxidos de ferro que se formam sobre o aço carbono: ferrugem verde, Fe_3O_4 , $\alpha\text{-FeOOH}$, $\beta\text{-FeOOH}$, $\gamma\text{-FeOOH}$, $\delta\text{-FeOOH}$ e oxi-hidróxidos amorfos. Verificaram que a formação e a composição das espécies de ferro dependiam do pH da solução, da presença de oxigênio e das concentrações das espécies de ferro presentes na solução, que podem desencadear diversas reações, eq.(9-14).

(Meios Aquosos)

(Meios Levemente Alcalinos)

(Meios Alcalinos)

(Meios Fortemente Alcalinos)

Por outro lado o mecanismo de formação da $\beta\text{-FeOOH}$ ainda não está muito bem elucidado, porém sabe-se que se dá na presença de íons cloretos, principalmente em atmosferas marinhas.

Em soluções ácidas devido ao processo de hidrólise e gelificação, ocorre a formação de um precipitado de óxidos amorfos que por sua vez ao envelhecer, se transforma em α -FeOOH (MISAWA, 1974).

2.1.3 Corrosão do aço carbono em meio alcalino

Baseado em conceitos termodinâmicos de equilíbrios eletroquímicos e químicos e em dados de solubilidade, Pourbaix (1965) estabeleceu o diagrama de potencial x pH para o sistema ferro-água, que na prática funciona como um mapa de possibilidades termodinâmicas, delimitando regiões de estabilidade para diferentes espécies químicas de ferro, conforme mostra a Figura 5.

Figura 5 - Diagrama Original de Pourbaix para o Fe a 25°C

[<http://www.evtek.fi/muotoilu/aikuiskoulutus/koulutusohjelmat/marine/projects/ccannon/pourbaix> (último acesso em 13/05/2006)]

No diagrama é possível verificar as regiões de estabilidade para as diferentes espécies de ferro, demarcadas com linhas contínuas para os compostos sólidos e tracejadas para as espécies solúveis. Observando o diagrama é possível perceber que para potenciais de eletrodo da ordem de $-0,4V_{SHE}$ e pH alcalinos (~ 11) existe uma região de “passivação” onde predomina a existência da espécie $Fe(OH)_2$. Para pH

ainda mais alcalino o diagrama indica uma predominância da espécie HFeO_2^- (solúvel).

Existem publicações [Beverkog(1996), Coleman (2003)] sobre os Diagramas de Pourbaix para o sistema ferro-água, sendo que a maioria dos autores ainda utiliza os mesmos dados gerados por ele em sua tese publicada no ano de 1945.

Com base em novas descobertas e novas atualizações de dados termodinâmicos, Beverskog et al. (1996) realizaram uma revisão do diagrama para o sistema ferro-água em várias temperaturas, incluindo a região de estabilidade da magnetita (Fe_3O_4) e a região de estabilidade do complexo $\text{Fe}(\text{OH})_4^-$, que muitos autores não consideram.

Segundo Beverskog et al. (1996) existem 32 espécies de ferro consideradas normalmente na elaboração de diagramas potencial x pH para o sistema ferro-água, porém o trabalho de revisão considerou as 17 espécies mais importantes, que aparecem representadas na Tabela 3.

Tabela 3 – Espécies de ferro nas formas cristalinas e dissolvidas e respectivas energias livres de formação padrão, consideradas por Beverskog na elaboração dos diagramas potencial x pH para o sistema ferro-água.

Condição	Número de Oxidação	Espécie Química	ΔG_f^0 (kJ/mol)
Cristalina	0	Fe	0
Cristalina	II	$\text{Fe}(\text{OH})_2$	-1012,57
Cristalina	II e III	$\alpha\text{-Fe}_3\text{O}_4$	-744,3
Cristalina	III	$\text{Fe}(\text{OH})_3$	-491,98
Cristalina	III	$\alpha\text{-FeOOH}$	-485,3
Cristalina	III	$\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$	-705,29
Dissolvida	II	Fe^{2+}	-91,88
Dissolvida	II	FeOH^+	-270,80
Dissolvida	II	$\text{Fe}(\text{OH})_2$	-447,43
Dissolvida	II	$\text{Fe}(\text{OH})_3^-$	-612,65
Dissolvida	II	$\text{Fe}(\text{OH})_4^{2-}$	-775,87
Dissolvida	III	Fe^{3+}	-17,59
Dissolvida	III	FeOH^{2+}	-242,23
Dissolvida	III	$\text{Fe}(\text{OH})_2^+$	-459,50
Dissolvida	III	$\text{Fe}(\text{OH})_3$	-660,51
Dissolvida	III	$\text{Fe}(\text{OH})_4^-$	-842,85
Dissolvida	VI	$\text{Fe}(\text{OH})_4^{2-}$	-322

Fonte: Beverskog et al., (1996)

Neste trabalho de revisão foram consideradas apenas 6 espécies sólidas e 11 espécies solúveis. Um resultado interessante foi a consideração de que o íon $\text{Fe}(\text{OH})_4^-$ pode existir em soluções fortemente alcalinas e isto implica na perda da camada de passivação do aço e, portanto, corrosão. Desta forma, tratamentos alcalinos com o objetivo de desenvolver a camada de passivação não poderiam ter pH muito elevado.

Os diagramas obtidos na revisão para o sistema ferro-água a diferentes temperaturas estão representados nas Figuras 6 e 7.

Figura 6 – Diagrama potencial x pH proposto por Beverskog et al., (1996) para o sistema ferro-água a 25°C.

Conforme mostra a Figura 6, a previsão termodinâmica para a temperatura de 25°C prevê um domínio de existência muito estreito para a espécie $\text{Fe}(\text{OH})_2$ em meio alcalino.

Figura 7 - Diagrama potencial x pH proposto por Beverskog et al., (1996) para o sistema ferro-água a 100°C.

Conforme mostra a Figura 7, a previsão termodinâmica para a temperatura de 100°C prevê o desaparecimento do domínio de existência da espécie Fe(OH)_2 . Isto indica que temperaturas altas não favorecem a formação dos sítios hidroxilados sobre a superfície do ferro em meio alcalino.

Segundo esses diagramas, a passivação do ferro ocorre em soluções alcalinas. O hidróxido de ferro II sólido, forma-se a baixas temperaturas, numa estreita região de estabilidade. Isto está de acordo com os dados obtidos por Pourbaix (1965).

Segundo Beverskog (1996) a decomposição do hidróxido de ferro II em magnetita e ferro se dá a temperaturas maiores que 85°C, eq.(15).

Existe uma incerteza neste valor da ordem de $\pm 20^\circ\text{C}$, segundo ele, alguns autores dão como limite de existência do hidróxido de ferro II a temperatura de 65°C.

O hidróxido de ferro II é oxidado a altos potenciais a magnetita ou hidróxido de ferro III, hematita ou goetita. Aumentando o potencial, a magnetita é oxidada a

hematita, que sofre dissolução em altos potenciais para formar o íon de ferro, possivelmente $\text{Fe}_2\text{O}_4^{2-}$, sendo que este íon não se forma em soluções neutras ou ácidas. Em soluções alcalinas o ferro metálico sofre dissolução para formar íons complexos ferrosos e férricos: $\text{Fe}(\text{OH})_3^-$, $\text{Fe}(\text{OH})_4^{2-}$, e $\text{Fe}(\text{OH})_4^-$, respectivamente. A espécie $\text{Fe}(\text{OH})_2$ seria estável somente em temperaturas inferiores a 85°C , o hidróxido de ferro III não é estável a qualquer temperatura, a hematita é a forma mais estável do Fe III, o íon de Fe III é apenas estável na faixa de $25 - 100^\circ\text{C}$ e $\text{pH} \geq 0$.

Coleman (2003) propôs uma forma simplificada do Diagrama de Pourbaix, que mostra claramente uma região de estabilidade termodinâmica para a espécie de ferro $\text{Fe}(\text{OH})_2$, que representa o principal composto sólido que forma a camada de passivação sobre o ferro em soluções alcalinas, conforme mostra a Figura 8.

Figura 8 - Diagrama simplificado de Pourbaix para os sistema ferro-água a 25°C . [<http://www.wellesley.edu>] (último acesso em 13/05/2006)].

O Diagrama de Pourbaix mostra regiões de possível estabilidade para as diferentes espécies de ferro em um sistema ferro-água.

Armstrong et al. (1972) verificaram que quando uma corrente anódica constante é imposta a um eletrodo de ferro em meio alcalino, a descarga se dá em duas etapas: na primeira o ferro metálico é convertido a Fe(OH)_2 e em seguida, a uma mistura de FeOOH , Fe_3O_4 e Fe_2O_3 hidratado. A formação desses compostos estariam associados às espécies intermediárias, Fe^{2+} e Fe^{3+} , respectivamente.

Utilizando técnicas de voltametria cíclica e redução seletiva, Armstrong et al. (1972) estudaram o processo de oxidação do ferro em soluções alcalinas desaeradas em diferentes temperaturas. Esses estudos mostraram que em temperaturas e concentrações alcalinas mais altas, somente as espécies Fe^{2+} são produzidas na solução, pressupondo a existência das espécies Fe(OH)_3^- ou FeO_2H^- .

Também utilizando técnicas de voltametria cíclica Muller et al. (1994) estudaram a oxidação do ferro em meio alcalino (NaOH 1M). Os diagramas de voltametria obtidos mostram os picos típicos do sistema de redução e oxidação e seus óxidos em soluções alcalinas, conforme mostra a Figura 9.

Figura 9 - Voltamogramas cíclicos para eletrodo de ferro em solução de NaOH a temperatura ambiente ($v= 10\text{mV/s}$) (MULLER et al.,

Segundo Muller et al., (1994) o pico I da Figura 9 é interpretado como a oxidação do Fe a Fe^{2+} , eq.(16).

O pico II como a oxidação do Fe^{2+} a Fe^{3+} eq.(17)

E os picos III e IV como as reações reversas de II e I respectivamente.

Segundo Giddye et al. (2001) a taxa de corrosão do ferro em solução alcalina, depende da espessura, porosidade e estabilidade do filme de óxidos formados. Uma camada de óxidos compacta, aderente e com baixa porosidade, pode diminuir a taxa de corrosão do aço em muitas ordens de grandeza.

Embora haja extensivas pesquisas sobre a natureza dos filmes de óxidos formados sobre o aço carbono em soluções alcalinas, a temperatura ambiente e acima, pouca informação está disponível na literatura aberta sobre os mecanismos de formação e a estabilidade dos filmes de passivação em meios alcalinos.

Giddye et al. (2001) estudaram comportamento do ferro e aço em soluções alcalinas a altas temperaturas e demonstraram a formação de uma dupla camada porosa de magnetita na superfície do metal. Segundo eles o filme consiste de uma fina camada interna de finos grãos e uma camada externa de grãos grandes, frouxamente empacotados, os quais parecem ter sido precipitados da solução. Os estudos indicam que a camada interna cresce devido a fenômenos que ocorrem na interface metal óxido e a camada externa a fenômenos que ocorrem na interface óxido solução. Propuseram dois modelos/mecanismos para a formação do filme de magnetita sobre o aço em temperaturas até 175°C, em soluções alcalinas:

Modelo 1: “*Solution-Transport Model*”: este modelo leva em consideração a formação de duas camadas de óxidos sobre a superfície do metal: a primeira formada de magnetita protetiva e a segunda de magnetita não protetiva. A magnetita protetiva é caracterizada pelo crescimento do filme de óxidos na interface metal/óxido e a

segunda na interface óxido/solução. Segundo este modelo, como a magnetita ocupa um volume cerca de duas vezes o volume aparente do metal consumido no processo de corrosão, somente metade do óxido formado poderá se acomodar no espaço deixado pelo metal oxidado e o restante é dissolvido na solução na forma de íons ferroato (FeO_2^{2-}). Os íons ferroato sob a influência do gradiente de concentração difundem-se através de poros formados na camada interna, podendo precipitarem-se formando a camada externa. A velocidade de difusão dos íons ferroato através da camada interna constitui o fator limitante da taxa de corrosão do aço em meios alcalinos. Este modelo no entanto, possui algumas deficiências como a fraca dependência da taxa de corrosão com a temperatura e a baixa correlação entre a permeabilidade da camada de óxidos com a taxa de corrosão observada.

Modelo 2. “*Grain boundaries-pores model*”: este modelo propõe que os poros na camada de óxidos é apenas suficiente para ingresso da solução oxidante e não para o egresso dos íons ferroato. Segundo o modelo, os íons ferrosos (Fe^{2+}) produzidos na interface metal/óxido difundem-se através da camada de óxidos para a interface óxido/solução e na presença dos íons O^{2-} , derivados da solução, dão origem a camada externa de óxidos.

Se forem considerados esses modelos, pode-se dizer que os fatores que aceleram a remoção dos íons ferrosos Fe^{2+} ou FeO_2^{2-} da superfície do aço aceleram também a taxa de corrosão.

Empregando técnicas eletroquímicas de voltametria cíclica e cronoamperometria, Giddy et al. (2001) desenvolveram um estudo que mostra a formação e a estabilidade das camadas de óxidos que se desenvolvem sobre o aço em meios alcalinos. Segundo ele, quando o aço é colocado em contato com uma solução fortemente alcalina, rapidamente ocorre a corrosão do ferro seguindo a eq.(18).

Com o passar do tempo, a corrente anódica vai decaindo, devido á formação de hidróxidos eq.(19) e óxidos protetivos eq.(20).

A altas temperaturas e sob agitação, a magnetita não se forma a contento e isto implica que a camada protetiva é mais rica em $\text{Fe}(\text{OH})_2$.

Isto, de certa forma, confirma os resultados e previsões termodinâmicas propostas por Armstrong et al. (1972) e Pourbaix (1965), que apontam para a formação de uma camada de passivação constituída basicamente de $\text{Fe}(\text{OH})_2$, quando o ferro é submetido a tratamentos alcalinos.

Tschinkel et. al. (1990) estudaram o comportamento do ferro em soluções alcalinas, através da espectrofotometria de absorção no infravermelho (FTIR) e verificaram que no primeiro passo de oxidação, o produto de corrosão é rico na espécie $\text{Fe}(\text{OH})_2$.

Com base nesses autores pode-se concluir que:

- a) Existe um consenso comum de que quando o aço é imerso numa solução alcalina a temperatura ambiente, há uma tendência de formação em sua superfície de uma fina camada de passivação rica em hidroxilas, basicamente $\text{Fe}(\text{OH})_2$;
- b) No caso do aço ser imerso em soluções fortemente alcalinas a temperatura ambiente existe uma tendência de dissolução da camada de passivação com a formação de íons solúveis, porém há controvérsias quanto ao tipo de íon que se forma: $\text{Fe}(\text{OH})_3^-$, HFeO_2^- ou $\text{Fe}(\text{OH})_4^{2-}$.
- c) No caso do aço ser submetido a soluções alcalinas a temperaturas acima da temperatura ambiente, há uma tendência de oxidação do Fe^{2+} a Fe^{3+} e formação na superfície do aço de uma camada de passivação rica em magnetita (Fe_3O_4) e hematita (Fe_2O_3).

A presença de hidroxilas é uma condição importante no processo de silanização do aço, visto que o acoplamento do silano se dá através desses grupos funcionais.

2.2 PROTEÇÃO CONTRA A CORROSÃO DO AÇO CARBONO

Do ponto de vista eletroquímico a proteção do aço carbono contra a corrosão pode ser feita de duas formas: a proteção anódica e a proteção catódica. Uma outra proteção é a chamada proteção por barreira.

2.2.1 Proteção anódica

Este tipo de proteção consiste basicamente em conduzir o potencial do metal para valores mais positivos em relação ao potencial de corrosão, estimulando a oxidação do metal para estados de oxidação superiores, que dá origem a íons hidrofílicos, capazes de hidrolisarem e passivar o metal formando um filme protetor a base de óxidos e hidróxidos do próprio metal, isolando-o do ambiente corrosivo.

Existem diversas maneiras de se elevar o potencial do metal, uma é através da aplicação de um potencial através de uma fonte de corrente contínua, outra é utilizar inibidores anódicos de corrosão capazes de passivar o metal e uma outra é usar agentes oxidantes não inibidores, como por exemplo: cromatos, molibdatos e nitritos.

Os nitritos atuam através da oxidação dos produtos de corrosão do aço como o $\text{Fe}(\text{OH})_2$ em compostos de maior número de oxidação, que como regra geral têm menor solubilidade no eletrólito. As áreas anódicas onde há o ataque e dissolução do metal ficam recobertas por uma fina camada de óxido passivo ($\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$), que impede a posterior dissolução do metal. Não ocorrendo a reação anódica, também não ocorrerá a catódica, e o processo não evoluirá.

Todo inibidor anódico necessita de uma concentração mínima suficiente para garantir as condições de passivação espontânea. Abaixo da concentração mínima, provoca o aparecimento de corrosão localizada devido ao recobrimento parcial das regiões anódicas com o óxido ($\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$), tem-se então uma situação perigosa com grandes áreas catódicas e pequenas áreas anódicas. Estas últimas sofrerão um ataque bastante acentuado de modo a contrabalançar o fluxo de elétrons consumidos no cátodo.

Utilizando curvas de polarização anódicas, Panoni et al. (1992) estabeleceram a concentração ideal de nitrito de sódio para passivar o aço carbono em solução aquosa contendo 300 ppm de cloreto de sódio e diferentes concentrações de nitrito de sódio, conforme mostra a Figura 10.

Figura 10 - Curvas de polarização potenciodinâmicas em meio contendo 300 ppm de Cl^- e diferentes concentrações de NaNO_2 (PANONI et al. (1992).

A Figura 10 mostra que para concentrações superiores a 100 ppm de nitrito, verifica-se o fenômeno de passivação do aço, isto é, há uma diminuição da corrente de corrosão à medida que o potencial anódico aumenta.

Uma outra maneira de se aplicar a proteção anódica ao aço é revesti-lo com um metal que sofre passivação, como é o caso do alumínio, conforme ilustra a Figura 11.

Figura 11 – Aço carbono revestido com uma camada de alumínio conferindo-lhe proteção anódica.

Na região de falha o alumínio oxida preferencialmente em relação ao Fe, porém ao mesmo tempo sofre passivação, ficando mais nobre que o Fe não lhe conferindo proteção catódica. O problema deste tipo de proteção é que se houver uma falha no revestimento haverá corrosão do substrato.

2.2.2 Proteção catódica

Este tipo de proteção é o oposto da proteção anódica, consiste em conduzir o metal a potenciais mais negativos que o potencial de corrosão, levando-o preferencialmente para uma região denominada de região de imunidade do metal. Isto pode ser conseguido de duas maneiras básicas: através da aplicação no metal de um potencial externo, com a utilização de uma fonte de corrente contínua e uma outra forma, é através de revestimentos metálicos de metais que sejam ativos no meio corrosivo e que não sofram passivação, como por exemplo o zinco no caso dos aços carbono galvanizados.

Quando um par bi metálico for colocado numa solução aquosa, o potencial elétrico resultante vai depender da área de exposição de cada metal no meio corrosivo e do tipo de metal, conforme ilustra a Figura 12.

Aço Galvanizado:

Figura 12 – Aço carbono revestido com uma camada de zinco conferindo-lhe proteção catódica.

Na região da falha, o Zn oxida preferencialmente em relação ao Fe, funciona como ânodo enquanto que o Fe funciona como cátodo, tem-se então a Proteção Catódica do Ferro.

2.2.3 Proteção por barreira

Uma outra maneira de se aplicar uma proteção ao aço carbono é através do desenvolvimento de filmes protetivos a partir de substâncias orgânicas que se aderem à superfície do metal, como por exemplo é o caso dos silanos, aminas e óleos minerais. Pode ser incluído também neste grupo, certos tipos de tintas que atuam somente como uma barreira entre o meio corrosivo e o aço.

2.3 CLASSIFICAÇÃO DOS PROTETIVOS CONTRA A CORROSÃO DO AÇO CARBONO

Os materiais protetivos contra a corrosão do aço carbono podem ser classificados em dois grupos distintos: os protetivos temporários e os permanentes.

2.3.1 Protetivos temporários

São materiais utilizados para proteger superfícies metálicas durante o transporte e estocagem dos produtos. Atuam como formadores de barreiras protetivas, ou através de alguma outra forma apropriada de ação. Atuam basicamente como inibidores anódicos de corrosão. O significado do termo protetivo temporário segundo a British Standard (BS 1133) 1991 está associado à facilidade de remoção da proteção da chapa e não na duração da sua eficiência.

São protetivos cuja remoção poderá ser feita através de uma simples lavagem com um solvente apropriado, através de processo de desengraxe, ou através de um processo de remoção mecânica, como por exemplo, o lixamento.

Dentre os protetivos temporários existem os formadores de filmes, cuja eficiência depende em grande parte da presença de inibidores de corrosão resistentes à água.

Os inibidores formadores de filmes contêm geralmente grupamentos polares baseados em oxigênio, nitrogênio ou enxôfre, que se ligam ao metal ou a seu óxido através de forças de adsorção. A parte não polar ou hidrófoba da molécula do inibidor, forma uma barreira entre o metal e o meio, exercendo aí sua proteção.

Como no caso dos produtos laminados de aço, a simples pulverização de um óleo mineral sobre a superfície metálica, promove a formação de uma película protetora. Segundo Sabóia (1987), uma análise mais detalhada da superfície

metálica, com filme de óleo, revela que saliências e cantos no perfil de rugosidade do metal são deficientes, conforme mostra a Figura 13.

Figura 13 - Perfil de rugosidade de uma chapa de aço carbono protegida com uma camada de óleo protetivo (SABÓIA, 1987).

Quando uma chapa com óleo é exposta às intempéries, a água, que possui uma densidade superior a do óleo, penetra nos vales de rugosidade e desloca a película de óleo, entrando em contato com o metal. Isto acontece porque não há uma ligação química entre a molécula de óleo e a superfície metálica.

Segundo o guia do National Corrosion Service -NCS (2003) os protetivos temporários de base oleosa e formadores de filme podem ser classificados de diversas maneiras. Os mais utilizados na proteção do aço carbono são:

Protetivos Base Solvente: constituem um grupo de protetivos de base oleosa formadores de filme, que se forma através da evaporação de um solvente mineral. Usualmente possuem uma baixa viscosidade e aditivos poliméricos capazes de remover a água da superfície dos metais. Os períodos de proteção podem variar desde poucos dias em ambientes externos, até muitos anos em ambientes fechados. Os solventes comumente utilizados são os hidrocarbonetos leves, como querosene e naftas leves, possuem a desvantagem de serem muito inflamáveis e contaminar o ambiente devido pertencerem a classe dos VOC's que podem causar fumos. A legislação vem continuamente inibindo o uso deste tipo de produto. Segundo a NCS o uso de solventes em contato com a pele pode causar sérios danos a saúde.

Protetivos Base Oleosa: são protetivos fornecidos dentro de uma ampla faixa de viscosidades têm por finalidade deixar uma fina camada de óleo na superfície do metal, sem a utilização de solventes. Este fato apresenta inúmeras vantagens em relação aos protetivos base solvente. Oferecem excelente proteção contra a corrosão, porém devem ser removidos quando se deseja dar ao metal um acabamento posterior. Isto faz com que os usuários dos aços protegidos com este tipo de óleo, remova-o da superfície do aço e para isto, utilizam nas suas linhas de produção os setores de limpeza e desengraxe, que acabam onerando o custo de fabricação e causando forte impacto ambiental.

Existe uma classe de protetivos de base oleosa que não necessitam ser removidos da superfície do metal, são os denominados. Diferenciam-se dos anteriores pelo modo de aplicação: são aplicados através de oleadeiras eletrostáticas, que depositam uma finíssima camada de óleo que além de proteger o material contra a corrosão, são compatíveis quimicamente com os produtos utilizados nos tratamentos subsequentes, como o processo de pintura. Este tipo de produto não necessita de remoção.

Protetivos Base Aquosa: são protetivos que possuem como solvente básico a água e contêm substâncias capazes de formar películas, como aminas, suspensões acrílicas e soluções aquosas de silanos. Constituem o grupo mais recente de protetivos e possuem inúmeras vantagens em relação aos anteriores, principalmente nos aspectos de saúde e ambiental. Existem produtos que apresentam bons resultados, porém ainda não oferecem a proteção contra a corrosão nos níveis oferecidos pelos protetivos de base solvente e base oleosa.

2.3.2 Protetivos permanentes

São materiais utilizados para proteger superfícies metálicas permanentemente, oferecendo uma proteção com longo tempo de duração. Atuam como formadores de barreiras protetivas ou através de alguma outra forma apropriada de ação. São inibidores formadores de filmes, como tintas e esmaltes. Segundo o National Corrosion Service NPS (2003) os revestimentos protetivos permanentes mais comuns sobre o aço carbono mais comuns são: o estanho, zinco,

cobre e esmaltes. São protetivos que não necessitam ser removidos para posterior acabamento e funcionam em certos casos, como por exemplo zinco fosfatizado, como protetivos e promotores de aderência de revestimentos orgânicos e inorgânicos.

A pintura é sem dúvida o método mais barato e apropriado para proteção permanente de metais contra a corrosão. As chamadas tintas anticorrosivas, concebidas exclusivamente para a proteção de metais, devem possuir propriedades importantes como aderência, impermeabilidade e durabilidade.

É de conhecimento geral na indústria que a tinta deve ter boa aderência, pois se houver qualquer falha na película durante a aplicação, ou danos mecânicos durante a sua vida útil expondo o metal base, a corrosão se inicia nesta região avançando sob a película. Se a tinta tiver boa aderência o movimento da película diminui e a corrosão caminhará com mais dificuldade. Em qualquer tipo de tinta a aderência é uma propriedade importante, mas nas tintas anticorrosivas ela é maior, pois não se concebe uma tinta anticorrosiva que não tenha boa aderência. Para melhoria da aderência das tintas são utilizados pré-tratamentos como a passivação, silanização e fosfatização, sendo este último o de uso mais comum. .

Nas tintas anticorrosivas a impermeabilidade é outra propriedade fundamental, pois os agentes corrosivos devem ser mantidos afastados do metal. Quanto mais impermeável, maior será durabilidade da pintura. Para que a tinta anticorrosiva tenha uma vida útil longa deve-se utilizar nas tintas resinas pouco permeáveis à água.

A durabilidade da tinta está também relacionada à eficácia do sistema de pré-tratamento do substrato metálico. O objetivo de se tratar as superfícies dos metais antes da pintura é tornar a superfície do metal o mais estável possível, de modo a se tornar uma base para receber a tinta.

2.4 LIMPEZA E PRÉ-TRATAMENTO DE SUPERFÍCIE DO AÇO CARBONO

2.4.1 Limpeza

Antes de qualquer tratamento da superfície metálica é necessário que se faça uma boa limpeza para eliminar sujidades do processo de fabricação do aço, como resíduo de carbono e óleos lubrificantes de processo.

Normalmente o processo de limpeza de chapas é denominado de Desengraxe, onde as sujidades podem ser removidas através de solventes, solventes emulsionáveis e desengraxantes alcalinos. A etapa seguinte, que nem sempre é utilizada na indústria de processamento de laminados de aço, é a decapagem, que consiste em remover os filmes de óxidos da superfície do aço.

Sabata et al. (1995) verificaram que para o aço carbono a limpeza alcalina demonstrou ser o melhor pré-tratamento antes da aplicação dos silanos, pois melhora o seu caráter hidrofílico.

Segundo Child et al. (1999) a limpeza da superfície metálica para a aplicação de silanos com soluções ácidas ou neutras não é desejável, pois não contribuem para a formação na superfície do metal das hidroxilas livres, que são requeridas no pré-tratamento do aço com silanos.

2.4.2 Pré-tratamento de superfície

A fosfatização é uma prática universal no pré-tratamento de superfícies metálicas destinadas à pintura. É utilizada em grande escala nas indústrias automotivas, de eletrodomésticos e outras. O objetivo da fosfatização é formar uma camada sobre o metal base que permita uma boa aderência da tinta, dificultando o desenvolvimento dos processos de corrosão. O fosfato por si só já melhora um pouco resistência à corrosão. Para que a camada de fosfatos responda a essas exigências, deve ser a mais densa possível e formada de cristais pequenos.

As camadas de cristais de fosfato de zinco, ferro e zinco ou fosfato de manganês obtidas no processo de fosfatização, são porosas e expõem minúsculas áreas do metal base que devem ser protegidas. O último tratamento depois da fosfatização tem por finalidade a passivação dessas áreas expostas e o fechamento dos poros. Para esse fim, emprega-se com sucesso soluções diluídas de ácido

crômico, ou misturas balanceadas com cromo hexa e trivalentes. A função da lavagem final com cromato do revestimento de fosfatos é a de selar os poros existentes na camada de fosfato (passivar o metal).

A cromatização consiste em submeter o material livre de óleos e graxas a uma solução contendo cromato e ácido fluorídrico. É muito fácil de ser aplicada, confere boa proteção contra a corrosão e constitui uma boa base para as tintas. Porém, tem-se o problema do Cr(VI) que é carcinogênico, altamente tóxico e causa alergias. Este tratamento vem encontrando restrições e sendo inibido pela legislação.

Segundo Plueddemann (1982) os silanos organofuncionais podem ser utilizados como agentes de acoplamento entre os polímeros orgânicos (tintas) e substratos metálicos. Podem atuar como tratamento de acabamento ou como pré-tratamento para posterior pintura.

Novas frentes de estudo vêm se abrindo para o uso dos silanos, uma aplicação interessante é utilizá-lo no tratamento de aços fosfatizados, na substituição dos tradicionais banhos de cromatização.

2.5 ESPECTROSCOPIA DE IMPEDÂNCIA ELETROQUÍMICA - EIS

A lei de Ohm define resistência em termos de uma relação entre voltagem (E) e corrente (I), eq.(21).

$$R = \frac{E}{I} \quad (21)$$

Esta relação é muito bem conhecida e representa o resistor ideal. Um resistor ideal tem várias propriedades: segue a Lei de Ohm a toda a corrente e níveis de voltagem; o valor da resistência é independente da frequência e, num sistema de corrente alternada (CA), a tensão e a corrente estão em fase.

Os sistemas eletroquímicos se comportam como um circuito elétrico, porém exibem comportamentos muito mais complexos e forçam o abandono do conceito simples de resistência. Em seu lugar utiliza-se o conceito de impedância, que é um parâmetro de circuito mais geral. Como a resistência, a impedância é uma medida da habilidade de um circuito para resistir ao fluxo de corrente elétrica e não se restringe somente às propriedades acima.

A Impedância Electroquímica é normalmente medida aplicando-se um potencial alternado a uma cela electroquímica e medindo a corrente que também será alternada. Se for aplicado um potencial de excitação senoidal, a resposta para este sinal será uma corrente também senoidal, na mesma frequência de excitação (BOB, 2005).

O sinal de excitação pode ser expresso como uma função do tempo eq.(22).

$$E(t) = E_0 \cos(\omega t) \quad (22)$$

E(t) é o potencial no tempo t e E₀ é a amplitude do sinal, e ω é a frequência radial. A relação entre a frequência radial ω (expressa em radianos/segundo) e a frequência f (expressa em hertz) é apresentada na eq.(23).

$$\omega = 2.\pi.f \quad (23)$$

Num sistema linear, o sinal de resposta $I(t)$, está em fase e tem uma amplitude diferente eq.(24)

$$I(t) = I_0 \cos(\omega t + \theta) \quad (24)$$

A expressão análoga à Lei de Ohm permite calcular a impedância do sistema eletroquímico segundo a eq.(25).

$$Z = \frac{E(t)}{I(t)} = \frac{E_0 \cos(\omega t)}{I_0 \cos(\omega t - \theta)} = Z_0 \frac{\cos(\omega t)}{\cos(\omega t - \theta)} \quad (25)$$

A impedância é expressa então em termos de uma amplitude, Z_0 , e ângulo de fase θ . Utilizando a relação matemática de Euler eq.(26) é possível expressar a impedância como uma função complexa em termos de potencial eq.(27) e em termos de corrente eq.(28).

$$\exp(j\theta) = \cos\theta + j\sin\theta \quad (26)$$

$$E(t) = E_0 \exp(j\omega t) \quad (27)$$

$$I(t) = I_0 \exp(j\omega t - j\theta) \quad (28)$$

A impedância então é expressa como um número complexo eq.(29).

$$Z = \frac{E}{I} = Z_0 \exp(j\theta) = Z_0(\cos\theta + j\sin\theta) \quad (29)$$

A impedância $Z(\omega)$ é composta de uma parte real e de uma parte imaginária. Se a parte real for colocada no eixo x e a imaginária no eixo y teremos o chamado Diagrama de Impedância de Nyquist, conforme mostra a Figura 14.

Figura 14 – Diagrama de Nyquist com o vetor de impedância (BOB, 2005).

A Figura 14 mostra que os dados de impedância relativos a baixas frequências estão do lado direito, e os de alta, do lado esquerdo.

No diagrama de Nyquist a impedância pode ser representada como um vetor de módulo $|Z|$. O ângulo entre este vetor e o eixo x é o ângulo de fase (θ).

O Diagrama de Nyquist da Figura 14 resulta de um circuito representado na Figura 15. O semicírculo é característico de um circuito com uma única constante de tempo (RC). Diagramas de impedância eletroquímicos contêm muitas vezes várias constantes de tempo.

Figura 15 – Circuito elétrico equivalente com uma única constante de tempo.

Uma outra apresentação bastante conhecida dos dados de impedância é o diagrama de Bode, onde a impedância ou o ângulo de fase são colocados em função da frequência, conforme mostra a Figura 16.

Figura 16 – Representações de Bode (a) módulo da impedância x logaritmo de frequência (b) ângulo de fase x logaritmo de frequência.

Um dos maiores sucessos na aplicação da técnica de Impedância Eletroquímica (EIS) está na avaliação de filmes protetivos aplicados sobre metais.

Segundo Mansfeld (1995), o sistema constituído de um substrato metálico revestido com um filme protetivo com defeitos imerso num eletrólito, pode ser representado pelo circuito elétrico equivalente representado na Figura 17.

Figura 17 - Circuito elétrico equivalente referente ao modelo geral para o estudo de filmes protetivos aplicados sobre metais (MANSFELD, 1995).

O diagrama de Bode que representa o espectro de impedância referente ao circuito elétrico equivalente proposto por Mansfield pode ser representado pela Figura 18.

Figura 18 - Diagrama de Bode que representa o espectro de impedância do circuito elétrico equivalente de um sistema constituído de um substrato metálico revestido com um filme protetivo imerso num eletrólito (MANSFELD, 1995).

No circuito equivalente proposto representado na Figura 17, R_Ω representa a resistência não compensada entre o eletrodo de referência e o eletrodo de trabalho, C_f representa a capacitância do filme protetivo que pode ser dada pela eq.(30).

$$C_f = \epsilon \epsilon_0 \frac{A}{d} \quad (30)$$

Onde ϵ é a constante dielétrica do filme, $\epsilon_0 = 8,85 \times 10^{-14} \text{ Fcm}^{-1}$ a constante dielétrica do ar, A área exposta no teste e d a espessura do filme.

Tomando como base o modelo proposto, R_{po} representa a resistência dos poros existentes no filme protetivo, que permitem a condução iônica através do filme, R_p é a resistência a polarização da área entre o metal e o filme protetivo na

qual a corrosão ocorre e C_{dc} é a capacitância correspondente à dupla camada elétrica que se forma quando um eletrodo é imerso num eletrólito. Os parâmetros R_{po} , R_p e C_{dc} estão relacionados à área A_d , onde efetivamente ocorre a corrosão, segundo as relações matemáticas representadas pelas eq.(31 – 33).

$$R_{po} = \frac{R_{po}^0}{A_d} = \frac{\rho d}{A_d} \quad (31)$$

$$R_p = \frac{R_p^0}{A_d} \quad (32)$$

$$C_{dc} = C_{dc}^0 A_d \quad (33)$$

A área que efetivamente sofre corrosão A_d pode ser estimada a partir das estimativas dos parâmetros R_{po} , R_p e C_{dc} que podem ser obtidos através de modelos matemáticos de circuitos elétricos equivalentes que melhor representam os sistemas eletroquímicos envolvidos.

Pode-se verificar que o parâmetro R_{po} eq.(31) pode diminuir com o decréscimo da resistência do filme ou com o decréscimo da densidade do filme (ρ) e/ou com o aumento da área A_d .

Titz et al. (1989) realizaram estudos com aço carbono onde conseguiram estimar o parâmetro C_{dc}^0 para filmes orgânicos, como sendo da ordem de $25\mu Fcm^{-2}$.

Armstrong (1992) realizou estudos de impedância com aço protegido com filmes orgânicos e também determinou C_{dc}^0 , R_{po}^0 e R_p^0 e verificou que o filme protetivo tem poucos poros, mas quando o eletrólito penetra e atinge a interface com o metal, uma rápida remoção do filme ocorre. Kendig et al. (1993) propuseram a existência de uma relação entre R_{po} e o grau de deslocamento do filme protetivo.

A impedância de um sistema constituído de um metal e um filme protetivo imerso num eletrólito, considerando o modelo proposto, assume valores de magnitude diferentes, variando desde R_{el} para altas frequências até $R_{el} + R_{po} + R_p$ para baixas frequências.

Caso se avalie o grau de proteção de três sistemas diferentes (1, 2 e 3), constituídos de amostras de um mesmo substrato metálico, revestidas com filmes protetivos, que oferecem graus de proteção diferentes e imersos num mesmo eletrólito, obtêm-se os espectros de impedância representados pelos diagramas de Bode e Nyquist nas Figuras 19 a 23.

Figura 19 – Diagrama de Bode (módulo de Z vs. Logaritmo de frequência) dos espectros de impedância para três sistemas diferentes, constituídos de um mesmo substrato metálico, revestidos com filmes protetivos que oferecem diferentes graus de proteção e imersos num mesmo eletrólito (MANSFELD, 1995).

A Figura 19 mostra que para baixas frequências o sistema 3 possui menor impedância e isto é um indicativo de que o filme protetivo deste sistema oferece um grau de proteção contra a corrosão inferior aos demais.

O ângulo de fase também é um parâmetro muito útil para indicar o grau de proteção de filmes protetivos, conforme mostra o diagrama da Figura 20.

Figura 20 – Diagramas de Bode (ângulo de fase vs. Logaritmo de frequência) dos espectros de impedância para três sistemas diferentes, constituídos de um mesmo substrato metálico, revestidos com filmes protetivos que oferecem diferentes graus de proteção e imersos num mesmo eletrólito (MANSFELD, 1995).

A representação de Bode da Figura 20 mostra que quanto maior o ângulo de fase para uma mesma frequência [Ex. $\log(10^4)$], maior será o grau de proteção que o filme oferece ao substrato metálico.

Referindo-se à representação de Nyquist, que coloca no mesmo plano a impedância real (Z') e a imaginária (Z'') para as situações apresentadas acima, tem-se respectivamente os diagramas das Figuras 21, 22 e 23.

Figura 21 - Diagrama de Nyquist para a impedância de um filme protetivo com: $R_{po} = 10^4 \Omega$, $R_p = 10^8 \Omega$ e $C_{dc} = 4 \times 10^{-11} F$ (MANSFELD,1995).

Figura 22 - Diagrama de Nyquist para a impedância de um filme protetivo com: $R_{po} = 10^3 \Omega$, $R_p = 10^6 \Omega$ e $C_{dc} = 4 \times 10^{-9} F$ (MANSFELD,1995).

Figura 23 - Diagrama de Nyquist para a impedância de um filme protetivo com: $R_{po} = 10^2 \Omega$, $R_p = 10^4 \Omega$ e $C_{dc} = 4 \times 10^{-7} F$ (MANSFELD,1995).

As representações de Nyquist nas Figuras 21, 22 e 23 mostram os diferentes níveis de proteção do filme protetivo que vai do mais protetivo (maior impedância real) Figura 21 para o menos protetivo (menor impedância real) Figura 23.

Utilizando a técnica de Espectroscopia de Impedância Eletroquímica – EIS Schaftinghen (2004) e seus colaboradores avaliaram a natureza dos filmes de BTSE desenvolvidos sobre aço carbono antes e após o processo de cura, conforme mostram as Figuras 24 e 25 respectivamente.

Figura 24 - Diagrama de Bode com uma constante de tempo para um filme de BTSE desenvolvido sobre aço carbono antes do processo de cura (SCHAFTINGHEN et al., 2004).

Figura 25 - Diagrama de Bode com duas constantes de tempo para um filme de BTSE desenvolvido sobre aço carbono após o processo de cura (SCHAFTINGHEN et al., 2004).

Esses estudos permitiram a adoção de modelos de circuito equivalentes para interpretação dos dados, conforme ilustra a Figura 26.

Figura 26 - Circuitos equivalentes para um filme de BTSE aplicado sobre aço carbono: (a) filme não curado com uma constante de tempo (b) filme curado, com duas constantes de tempo (SCHAFTINGHEN et al., 2004).

Na figura 26(a) R_{el} representa a resistência do eletrólito, C_{dc} a capacitância entre as camadas e R_p a resistência da reação na interface. C_{dc} e R_p representam o comportamento eletroquímico da superfície do aço com o silano BTSE não curado.

A figura 26(b) representa um modelo mais complexo, isto é, com duas constantes de tempo. Os dois novos componentes, C_f e R_{po} representam as propriedades da barreira do silano BTSE curado.

Para cada situação esses parâmetros podem ser calculados e comparados entre si na avaliação da qualidade da barreira protetiva.

2.6 SILANOS

Nos últimos anos estão surgindo alternativas à cromatização e fosfatização no pré-tratamento de laminados de aço carbono destinados à pintura, através da utilização de pré-tratamentos a base de silanos. São alternativas de baixo custo, pois requerem menos etapas de processo, agredem menos o meio ambiente e oferecem proteção no mínimo igual àquelas fornecidas pelos fosfatos e cromatos. Promove uma excelente adesão da tinta, passiva o metal e melhora a resistência à corrosão, mesmo sem a pintura.

Diversos estudos foram realizados sobre o pré-tratamento de metais com silanos, sendo que a grande maioria refere-se ao pré-tratamento do alumínio (FRANQUET et al., 2000).

Não foram encontradas na literatura referências quanto ao uso de silanos como alternativa ao uso de óleos protetivos na proteção contra a corrosão de laminados de aço carbono. Devido suas características largamente difundidas como protetivos contra a corrosão, pensou-se então utilizá-los como uma alternativa para este tipo de aplicação, que é objeto principal deste trabalho.

A história dos silanos se confunde com a história dos agentes de acoplamento, que surgiram na década de 1940 para melhorar a aderência de polímeros orgânicos em superfícies inorgânicas. A primeira aplicação foi sua utilização como agente de acoplamento de resinas em fibras de vidro.

Segundo Plueddemann (1982) a utilização de trietoxissilanos em fibra de vidro aumentava significativamente a resistência de compósitos de poliéster.

A Força Aérea Americana (1949) desenvolveu pesquisas nas quais foram desenvolvidos vários compostos para o tratamento de fibras de vidro em compósitos de poliéster que até hoje são utilizados, como é o caso do triclorossilano.

Plueddemann et al. (1962) avaliaram o desempenho de vários silanos organofuncionais como agentes de acoplamento de resinas de poliéster em fibras de vidro e verificaram que a qualidade do agente de acoplamento dependia da reatividade do grupo organofuncional com a resina.

Na década de 1990 as teorias desenvolvidas até então na aplicação de silanos como agentes de acoplamento em fibras de vidro, foram transportadas para aplicações em outros tipos de substratos inorgânicos, como alumínio e aço, no pré-

tratamento de pintura, com excelentes resultados no combate à corrosão desses metais.

Segundo Smith (1983), os compostos orgânicos de silício mais comuns são os dimetil ou fenil e metil polisiloxanos substituídos. Esses polímeros aparecem em muitas formas como: fluidos, resinas e elastômeros e todos possuem as ligações características do tipo: -Si-O-Si- . São materiais feitos pelo homem.

Comparados com os polímeros orgânicos convencionais, muitos silicones mostram propriedades térmicas superiores, como flexibilidade em temperaturas inferiores a -100°C e retenção de propriedades por longos períodos em temperaturas superiores a 200°C . A maioria dos polímeros de silicone não são “molhados” pela água no estado líquido, porém alguns são bastante permeáveis ao vapor de água e outros gases. Sua resistência aos raios ultravioleta e outras radiações permitem que sejam utilizados na composição de tintas de alto desempenho.

Estudos realizados por Jyongsik et al. (1998) demonstraram que devido à formação de ligações cruzadas do tipo Si-O-Si , e ligações com a superfície do metal do tipo Si-O-Fe , corpos-de-prova de aço carbono, quando tratados com resinas epóxi misturadas com silanos, são capazes de resistir a temperaturas de até 400°C por 10 minutos, e por 5 dias a 60°C , à umidade relativa de 100%, demonstrando grande resistência a água e estabilidade a altas temperaturas.

Os fluidos a base de silicones possuem baixa tensão superficial quando comparados com outros compostos, conforme mostra a Tabela 4.

Tabela 4 - Tensão superficial de alguns compostos.

Composto	Tensão superficial (dinas/cm^2)
Polidimetilsiloxano	~20
Água	72
Benzeno	28,9

Fonte: Plueddemann et al. (1982)

Isto permite que esses tipos de compostos espalhem-se facilmente sobre superfícies irregulares. Devido a isto são utilizados em muitos produtos que exigem fácil aplicação e resistência à água.

Polisiloxanos isoladamente não são bons lubrificantes para as superfícies de aço, porém quando modificados pela incorporação de grupos alquilas de cadeia longa na molécula, apresentam propriedades lubrificantes interessantes.

Os polisiloxanos de cadeia longa apresentam baixa atividade biológica e são classificados como agentes inertes, enquanto que na forma de monômeros ou polímeros de baixo peso molecular, apresentam atividade biológica de uma maneira ainda não muito bem conhecida.

Na Tabela 5 aparecem exemplos de silanos que podem ser utilizados no tratamento de metais

Tabela 5 - Silanos que podem ser utilizados no pré-tratamento de metais.

Nome do Composto	Sigla	Fórmula	Metal
γ -Aminopropil silano	γ -APS	$\text{H}_2\text{N}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_3$	Fe, Al
γ -Ureidopropil silano	γ -UPS	$\text{H}_2\text{N}-\text{CO}-\text{NHCH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_3$	Zn
Bi-1,2 trietoxisililetano	BTSE	$(\text{OC}_2\text{H}_5)_3\text{Si}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_3$	Fe, Al
Stirilaminoetilaminopropiltrimetoxisilano	SAAPS	$\text{H}_2\text{C}=\text{CH}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{CH}_2\text{NHCH}_2\text{CH}_2\text{NH}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_3$	Zn-Al
Vinilsilano	VS	$\text{H}_2\text{C}=\text{CH}-\text{Si}(\text{OCH}_3)_3$	Zn

Fonte: Van Ooij (1999)

2.6.1 Nomenclatura dos silanos

Desde 1857 quando Wöhler batizou pela primeira vez os compostos do tipo R_2SiO com o nome de *silicone*, fazendo uma analogia às cetonas do tipo R_2CO , o nome silicone tem sido aplicado na nomenclatura dos compostos à base de silício. O termo não foi definido cientificamente, porém serve o propósito, de maneira útil, de dar nomes aos compostos orgânicos à base de silício, especialmente aqueles contendo ligações do tipo Si-O-Si.

Segundo Smith (1983), as regras existentes para nomenclatura dos compostos à base de silício não são inteiramente satisfatórias e sugerem as regras propostas por Eaborn e Bott, como sendo as menos confusas e de fácil uso, e que são aplicadas até hoje. A regra básica é iniciar o nome do composto pelo nome dos radicais

substituintes da raiz principal da química dos silicones que é o *silano*, SiH_4 , colocando-os em ordem alfabética e terminando com o nome da raiz. Na Tabela 6 aparecem alguns exemplos de nomenclatura de silanos de cadeia simples.

Tabela 6 - Exemplos de nomenclatura de silanos de cadeia simples.

Fórmula	Nome	Sigla
SiH_4	Silano	S
H_2SiMet	Metilsilano	MS
EtMetPhSiH	Etilmetilfenilsilano	EMFS
$\text{Met}(\text{EtO})_2\text{SiH}$	Metildietoxisilano	MDS
$\text{H}_2\text{C}=\text{CH}-\text{Si}-(\text{EtO})_3$	Viniltriethoxisilano	VTS ou VS
$\text{H}_2\text{N}-(\text{CH}_2)_3-\text{Si}(\text{EtO})_3$	Aminopropiltriethoxisilano	APS

Fonte: Smith (1983)

Cadeias orgânicas contendo mais de um átomo de silício são numeradas, como na química orgânica, porém a raiz do nome passa a ser o da cadeia carbônica, conforme ilustra o exemplo da Tabela 7.

Tabela 7 - Exemplo de nomenclatura de bi-silanos.

Fórmula	Nome	Sigla
$(\text{EtO})_3\text{-Si-CH}_2\text{CH}_2\text{-Si-(EtO)}_3$	Bi-1,2-(triethoxisililetano)	BTSE

Fonte: Smith (1983)

Compostos chamados de silicatos orgânicos constituem um grupo particular de compostos que normalmente são tratados de forma diferente dos silanos, possuem fórmula genérica $(\text{RO})_4\text{Si}$, onde R pode ser um radical orgânico do tipo: Met, Et, Prop, etc. Esse tipo de composto pressupõe a ligação do átomo de silício a quatro átomos de oxigênio, que não é o caso dos silanos, onde as ligações do tipo Si-C estão presentes na molécula. Porém ambos os tipos de compostos são considerados compostos orgânicos de silício.

Os compostos a base de silício, análogos aos orgânicos álcoois, são chamados de silanóis e seus respectivos nomes deverão receber um sufixo “ol” referente ao grupo funcional em questão, conforme ilustra os exemplos da Tabela 8.

Tabela 8 - Exemplo de nomenclatura de silanóis.

Fórmula	Nome	Sigla
Met_3SiOH	Trimetilsilanol	TMSO
$\text{Ph}_2\text{Si}(\text{OH})_2$	Difenilsilanediol	DFSO
$\text{Met}_3\text{SiCH}_2\text{CH}_2\text{OH}$	2-Trimetilsililetanol	TMSE
$\text{H}_3\text{SiNHMet}$	N-Metilsililamine	-

Fonte: Smith (1983)

Sais metálicos derivados dos silanóis recebem o sufixo “ato”, conforme exemplo da Tabela 9

Tabela 9 - Nomenclatura de silanolatos.

Fórmula	Nome	Sigla
NaOSiMet_3	Trimetilsilanato de Sódio	TMSS

Fonte: Smith (1983)

Compostos a base de silício contendo ligações do tipo $-\text{Si}-\text{O}-\text{Si}-$ são denominados de siloxanos. A nomenclatura desses compostos começa pelo prefixo que designa o número de átomos de silício contido na molécula, conforme exemplos da Tabela 10.

Tabela 10 - Exemplos de nomenclatura de siloxanos.

Fórmula	Nome
$\text{H}_3\text{SiOSiH}_3$	Disiloxano
$\text{H}_3\text{SiOSi}(\text{H}_2)\text{OSiH}_3$	Trisiloxano

Fonte: Smith (1983)

Para os siloxanos substituídos, a nomenclatura segue as mesmas regras válidas para os silanos, conforme ilustra o exemplo da Tabela 11.

Tabela 11 - Nomenclatura de siloxanos substituídos.

Fórmula	Nome
$\text{Met}_3\text{SiOSiMet}_3$	Hexametildisiloxano

Fonte: Smith (1983)

2.6.2 Classificação dos silanos

Segundo Aoki¹, os organo-silanos podem ser classificados em dois grupos: os mono-trialcoxissilanos e os bis-trialcoxissilanos. Os mono-silanos contêm somente um átomo de silício por molécula, ligados a três grupos OR, enquanto os bi-silanos têm dois átomos de silício e seis grupos OR no total, sendo o grupo OR hidrolisável, conforme ilustra a Figura 27.

Figura 27 – Estrutura de um (a) mono-silanos e um (b) bi-silano (Aoki, 2005).

Uma outra classificação dos silanos é quanto à presença de um grupo funcional, como amina, vinila, metóxi, entre outros, inseridos na cadeia orgânica, assim classificando os silanos como não funcionais e funcionais.

Segundo Van Ooij (2005) os silanos podem ser classificados em dois grandes grupos: os silanos hidrofílicos e os hidrófobos.

Segundo Zhu (2004) os silanos são classificados de acordo com a sua hidrofobicidade em dois grupos: os de base alcoólica e os de base aquosa. O BTSE é classificado como de base alcoólica.

Aoki, I.V. (Escola Politécnica da Universidade de São Paulo). Informação pessoal, 2005.

2.6.3 Uso de silanos e mecanismos de ação

O uso de monômeros de compostos orgânicos de silício como “primers” em fibras de vidro utilizadas em compósitos e laminados, como o $(\text{MetO})_3\text{Si}(\text{CH}_2)\text{NH}_2$, ilustra bem as características desses materiais: o grupo metóxi reage com a água da superfície para formar os grupos $-\text{Si}-\text{OH}$ que reagem com os grupos $-\text{SiOH}$ do vidro para formar as ligações do tipo $-\text{Si}-\text{O}-\text{Si}-$, ligando o silicone à superfície do vidro. O grupo funcional do outro lado da molécula reage com a resina. Funcionam como agente de acoplamento colando a resina na fibra de vidro (SMITH, 1983).

Este mesmo tipo de mecanismo de acoplamento foi estendido aos metais, cuja premissa pressupõe a existência na superfície desses, do grupo hidroxila: $\text{Me}-\text{OH}$.

Walker (1980) realizou estudos utilizando o silano n-beta aminoetil aminopropiltrimetilmtoxissilano (A1120) como promotor de aderência, no pré-tratamento de superfícies de aço carbono para pintura, com tintas a base de resinas epóxi e poliuretânicas e, verificou um aumento significativo na força de adesão dos filmes desenvolvidos, conforme mostra a Tabela 12.

Tabela 12 – Força de adesão de diferentes tipos de resina em função do tipo de pré-tratamento do aço.

Tipo de Resina	Pré-tratamento do aço	Força de Adesão
Poliuretânica	Apenas Desengraxado	22,6 MPa
	Desengraxado e Tratado com o Silano A1120	48 MPa
	Apenas Jateado	40 MPa
Epóxi	Apenas Desengraxado	36,2 MPa
	Desengraxado e Tratado com o Silano A1120	45 MPa
	Apenas Jateado	37 MPa

Fonte: Petrunin (1990)

Petrunin (1990) e seus colaboradores verificaram que o uso de etoxissilanos aumentava a adesão e a resistência à água dos filmes orgânicos e sugeriram a formação de ligações com o metal do tipo “Pontes de Hidrogênio” ($\text{Si}-\text{OH}\dots\text{HO}-\text{Me}$). Segundo ele, as propriedades anticorrosivas de uma tinta dependem fortemente das características e da força de adesão da tinta ao metal. O tratamento de muitos substratos minerais com soluções aquosas de alcóxissilanos

aumenta a força de adesão entre o substrato e o polímero. Verificou que quanto maior a força de adesão, menor era a corrente anódica de corrosão do ferro, conforme ilustra a Figura 28.

Figura 28 – Corrente de corrosão (I_a) do aço num meio eletrolítico em função da força de adesão do filme protetivo (PETRUNIN, 1990).

Os trabalhos de Leidheiser (1987) sugerem ainda que os silanóis ligam-se às hidroxilas dos metais utilizando mais de uma hidroxila por molécula.

Segundo Van Ooij et al. (1998) os óxidos metálicos têm uma alta energia superficial e contêm grupos hidroxilas reativos. Como resultado disso, os silanos podem ter parte de seus grupos funcionais silanol absorvidos na superfície do metal, e parte exposta para fora da superfície, como ilustra o modelo da Figura 29.

Figura 29 - Forma de ligação da molécula do BTSE sobre um substrato metálico (OOIJ et al., 1998).

Devido a sua natureza, os grupos silanol expostos não formam ligações fortes com o polímero da tinta, há uma tendência de formarem apenas ligações por pontes de hidrogênio com a água.

Os grupos hidroxila provenientes da passivação natural do metal têm caráter básico e os grupos silanóis são ácidos. A basicidade varia com o metal e a acidez do grupo silanol, depende das características do grupo funcional.

Segundo a definição de Lewis, base é toda substância que pode fornecer um par de elétrons para formação de uma ligação covalente e ácido é toda a substância que pode utilizar esse par de elétrons para formar uma ligação covalente.

Os silanóis podem atuar como bases, isto é, doando elétrons e se transformando nos íons $X-R-SiO^-$.

Dependendo da natureza do grupo funcional X os silanóis serão mais ou menos ácidos: se X for um grupo que saca elétrons, isto contribuirá para estabilizar a base $X-R-SiO^-$ portanto, o caráter ácido do silanol será maior, do contrário será menor.

Desta forma, nem todas as combinações de silanos com metais formam ligações estáveis.

Apesar dos silanos bi ou tri silil, sem grupos funcionais orgânicos, não serem de forma isolada bons agentes de ancoragem para tintas, possuem uma característica importante: podem ser utilizados como películas protetoras contra a corrosão, como é o caso do silano BTSE.

Esta perda de reatividade não é causada pela perda dos grupos funcionais, mas pela conversão dos grupos silanol livres ($-SiOH$) para grupos siloxanos ($-Si-O-Si-$). Como resultado, o filme se torna denso e a formação de uma rede entrelaçada com polímeros se torna mais difícil. Também a rede de siloxanos tem uma baixa energia superficial em relação ao filme que contém grupos silanol, de tal forma que o molhamento pela tinta líquida ou polímero se torna um problema (VAN OOIJ et al., 1998)

Estudos demonstraram que a porosidade do sistema de pintura tem menos importância em sistemas tratados com silanos, devido à característica destes de passivar o metal. Os estudos demonstraram também que tintas de baixa e alta

qualidade, quando aplicadas sobre metais tratados com silanos, têm desempenho similar.

Van Ooij et al. (1991) demonstrou que a interação das moléculas de BTSE com o metal se dá através de ligações covalentes do tipo Si — O — Fe.

2.6.4 Uso de silanos como agentes de “cross-linking”

Segundo Pen et al. (2002) e Oliveira (2003), os silanos não funcionais como é o caso do BTSE, são conhecidos como agentes de “cross-linking”. Devido à falta de um grupo funcional, não oferecem uma boa adesão para a camada subsequente de tinta. No entanto, se for efetuada uma cura parcial, de modo a se deixar algumas hidroxilas livres, a adesão da camada de tinta será melhorada, pois essas hidroxilas poderão reagir com a resina da tinta e dar a ancoragem necessária. Verificaram também a influência da concentração da solução de silano no solvente constituído de álcool e água na espessura do filme formado (Figura 30).

Figura 30 - Variação da espessura do filme protetivo em função da concentração da solução de BTSE (PEN et al., 2002) e (OLIVEIRA, 2003).

Zhu et al. (2003) concluíram que o bi-silano BTSE é um forte agente de “cross-linking”, enquanto que os mono-silanos atuam mais como agentes de acoplamento.

Dependendo da molécula na qual o grupo silanol está ligado, este apresentará características bastante interessantes. No dimetilsilanodiol, $\text{Me}_2\text{Si}(\text{OH})_2$, por

exemplo, o grupo -SiOH é sensível a traços de ácidos contidos na atmosfera ou álcalis residuais na superfície, promovendo sua condensação.

A estabilidade dos silanóis está ligada ao tamanho da cadeia carbônica ligada ao grupo silanol: $\text{R}_3\text{SiOH} > \text{R}_2\text{Si(OH)}_2 > \text{RSi(OH)}_3$. Dentro de uma mesma série homóloga o grupo mais volumoso promove maior estabilidade. A estabilidade do $(\text{t-But})_2\text{Si(OH)}_2 \gg \text{Met}_2\text{Si(OH)}_2$.

Os compostos orgânicos de silício que possuem ligações do tipo -Si-O-C- assemelham-se aos seus análogos orgânicos. Em presença de água a ligação vagarosamente se hidrolisa formando álcoois e ligações de condensação do tipo -Si-O-Si- . Na presença de ácidos ou álcalis a velocidade da hidrólise é acelerada.

Os siloxanos que possuem ligações do tipo -Si-O-Si- são notavelmente estáveis a degradação térmica e ação de agentes oxidantes.

Entre 120 e 160°C um equilíbrio termodinâmico é estabelecido entre as espécies poliméricas:

Caso este equilíbrio seja deslocado no sentido de formação dos siloxanos cíclicos estes se volatilizam.

A natureza das ligações entre os átomos de silício ou entre o silício e outros elementos ainda não é bem entendida. Segundo Smith (1983), as ligações podem ser classificadas em três tipos:

- a) Ligações onde predominam o caráter de ligação covalente normal
- b) Ligações onde predominam o caráter de ligação iônica
- c) Ligações onde predominam o caráter de uma dupla ligação

O caráter da ligação será definido pelo tipo de substituinte ligado ao átomo de silício.

Os silicones são muitas vezes utilizados para conferir propriedades especiais às superfícies. As propriedades que podem ser observadas microscopicamente são: a repelência a água; a resistência a abrasão; adesão e lubricidade (SMITH, 1983).

Utilizando técnicas potenciodinâmicas e espectroscopia de impedância eletroquímica – (EIS) Zhu et al. (2003) desenvolveram estudos de corrosão utilizando mono-silanos e bi-silanos como o BTSE e concluíram que os bi-silanos oferecem melhor proteção contra a corrosão do que os mono-silanos quando aplicados sobre o aço.

Utilizando técnicas de perda de massa e medidas de potencial de corrosão, Algar et al. (1999) avaliaram o desempenho frente à corrosão de vários monosilanos utilizados como protetivos temporários contra a corrosão de laminados de aço e verificaram que os melhores níveis de proteção se davam para os silanos de cadeia longa ou ramificada.

Segundo Van Ooij et al. (2000) os monosilanos ligam-se fracamente ao ferro, são facilmente removíveis por água ou solventes. Ao contrário, o BTSE liga-se fortemente ao metal, proporcionando melhor resistência à corrosão.

Van Ooij et al. (1998) verificaram que o BTSE, após hidrólise completa em soluções aquo-etanólica, pode ser aplicado em filmes finos sobre superfícies metálicas oferecendo excelente proteção contra a corrosão.

Van Ooij et al. (2000) verificaram que os bi-silanos ofereciam melhor proteção contra a corrosão quando comparados aos monosilanos. Verificaram também que o bi-silano BTSE após hidrólise completa, em misturas aquo-etanólica, podem ser utilizados na proteção contra a corrosão. Como o BTSE não atua bem como promotor de aderência de polímeros, devido à ausência de grupos organofuncionais na molécula, foram propostas algumas soluções: uma delas foi o tratamento do metal em dois passos, o primeiro com um silano não organofuncional e o segundo com um silano organofuncional, que proporcionou bons resultados.

Com o surgimento da tecnologia dos bi-silanos organofuncionais houve um grande incremento no grau de proteção contra a corrosão, pois este tipo de silano reuniu em uma só molécula as propriedades e vantagens dos bi-silanos e dos silanos organofuncionais.

Segundo Subramanian et al. (1999), o tratamento com silanos na proteção contra a corrosão pode ser projetado de tal forma que atenda as características de cada metal e as propriedades dos polímeros que serão aplicados sobre estes. De maneira geral, propõe inicialmente a limpeza alcalina da superfície metálica de modo a resultar numa superfície ativa, em seguida, o tratamento com um bi-silano hidrolisado em solução adequada para obter a máxima hidrólise, a mínima condensação e a maior estabilidade do silanol formado, finalmente, o tratamento com um silano organofuncional, escolhido conforme a natureza do polímero que será aplicado. Propõe também que se leve em consideração a energia superficial do metal após a limpeza alcalina para formação da primeira camada de silanos, que pode estar relacionada com a rugosidade e morfologia da superfície. Salienta também que o pH da solução do primeiro silano deve estar de acordo com a região de estabilidade do metal ou óxido no diagrama de Pourbaix. Já para o segundo silano não.

A Figura 31 mostra a relação entre o pH de hidrólise da solução de BTSE e a taxa de corrosão (medida através de métodos eletroquímicos) do ferro tratado, em solução salina.

Figura 31 - Efeito do pH da solução de silano na taxa de corrosão do metal protegido (VAN OOIJ et al., 1998).

A taxa de corrosão obtida sem o tratamento e após o tratamento com γ -APS também é mostrada para comparação.

Como mostra a Figura 31, apenas o BTSE é fortemente protetivo sob essas condições, já o filme protetivo de γ -APS não tem efeito nenhum sobre os demais.

A Análise química de vários filmes após o teste de corrosão indicou que o filme de γ -APS dissolveu-se quase que completamente durante o teste, enquanto que o filme de BTSE não.

O efeito do pH mostrado na Figura 31 pode ser explicado se for considerada a cinética das reações de hidrólise e condensação do BTSE. Quando o pH da solução de tratamento estiver entre 4 - 6 a taxa de hidrólise será alta, a condensação será baixa e na solução apenas existirão monômeros. Em soluções de pH alto, oligômeros se formarão.

Apenas os monômeros podem reagir completamente e formar um filme denso sem defeitos. Um filme de γ -APS que é poroso e apenas fracamente ligado ao metal devido à muitas moléculas que estão ligadas através de pontes de hidrogênio, através dos átomos de seu grupo organofuncional, que não é o lado ideal da molécula se ligar ao metal, pois não se formam as ligações resistentes a água do tipo Si-O-Me.

A melhoria na performance do filme de BTSE num meio corrosivo também é verificada com outros metais em diferentes meios.

A Tabela 13 mostra alguns resultados típicos do avanço da corrosão em corpos de prova de aço laminado a frio, que receberam diferentes pré-tratamentos e pintados com tinta em pó a base de poliuretanas.

Tabela 13 - Avanço da corrosão (mm) em corpos de prova de aço pintados com tinta poliuretânica seca em estufa por 12 min a 200°C aplicada sobre diferentes pré-tratamentos.

Pré-Tratamento	Avanço da Corrosão (mm)
Somente limpeza alcalina	60 $\pm$ 20
Fosfatização	22 $\pm$ 7
Fosfatização+Enxágüe em Cromato	12 $\pm$ 4
5% γ -APS, pH 6, 2 min	65 $\pm$ 20
Fosfatização + 1% γ -APS	10 $\pm$ 2
2% BTSE + 5% γ -APS	3 $\pm$ 0,5

Fonte: Van Ooij (1998)

Van Ooij et al. (2005) realizaram uma série de estudos com uma série de silanos bifuncionais de fórmula geral:

Verificaram que variando n de 1 a 8 há um aumento do caráter hidrófobo da molécula sendo que isto contribui na proteção contra a corrosão dos metais. Porém se por um lado há a melhoria desta propriedade por outro se tem uma piora da solubilidade em água da molécula e isto acaba exigindo altas concentrações de álcool nas soluções de tratamento, criando uma situação indesejável de altos VOC's. Segundo esses autores as pesquisas atuais são no sentido de se buscar sistemas com baixos teores de VOC's, um caminho seria utilizar uma mistura de silanos de caráter opostos, isto é um silano hidrófobo e o outro hidrofílico de modo a propiciar a solubilização utilizando somente água.

Um outro caminho seria o de buscar novas misturas com menos álcool e mais água e melhorar o caráter hidrofílico da superfície do metal reduzindo a energia de superfície.

Através desses estudos Van Ooij et al. (2005) estabeleceram uma relação muito interessante que sintetiza o tratamento de metais com silanos:

Através desta relação estabeleceram o caminho ideal que deve ser seguido no planejamento de um sistema de tratamento de metais com silanos e cada uma dessas etapas tem as suas peculiaridades que devem ser estudadas cuidadosamente.

Se o éter for muito hidrofílico então na mistura poderá ser utilizado menos álcool, porém a velocidade de hidrólise poderá ser maior e provocar condensação prematura e prejudicar o processo, se for pouco hidrofílico então na mistura deverá haver muito álcool. Por outro lado se o éster for hidrófobo o Siloxanos que se forma na superfície do metal também o será e isto é ideal na proteção contra a corrosão.

Seungo Zhu et al. (2003) a natureza hidrófoba do BTSE requer grande quantidade de álcool para sua solubilização em água. A grande quantidade de álcool

ainda é um obstáculo para utilizá-lo em larga escala nos sistemas industriais, devido a sua característica inflamável e provocar danos para a saúde humana. Em seus estudos propõem como alternativa o uso de misturas de silanos hidrófobos e hidrofílicos em soluções isentas de álcool.

2.6.5 Hidrólise de silanos

Segundo Child et al. (1999) a taxa de hidrólise é influenciada pelo grupo organofuncional presente na molécula e pelo número de grupos alcóxi substituídos. O BTSE, por exemplo, hidrolisa o primeiro grupo alcóxi rapidamente, porém as taxas de hidrólise subseqüentes são menores .

Zhengcai et al. (1997) utilizando técnicas de espectrofotometria de absorção no infravermelho - FTIR estudaram a cinética das reações de hidrólise do silano BTSE em soluções ricas de etanol em pH=6. Verificaram que a forte presença de etanol na solução inibe as reações de hidrólise de tal maneira, que apenas um ou no máximo dois grupos por molécula são hidrolisados, acarretando numa quantidade menor de hidroxilas disponíveis para interação com a superfície metálica. Propuseram novos estudos para otimização das condições de hidrólise dos silanos.

Cunliffe et al. (2001) utilizando técnicas de Ressonância Magnética Nuclear NMR estudaram a hidrólise do silano γ -glycidoxipropiltrimetoxisilano - GPMS em soluções aquo-metanólica e aquosas. Verificaram ser a hidrólise a chave do processo de aplicação de silanos como promotores de aderência. As reações de hidrólise ocorreriam em dois passos: passo 1 eq.(34) e passo 2 eq. (35)

Eles verificaram que o primeiro passo de hidrólise é o mais rápido e a hidrólise dos compostos parcialmente hidrolisados é mais lenta.

Estudaram inicialmente a hidrólise do silano GPMS na concentração de 1% em água pura e verificaram que após 35 minutos a hidrólise se dá quase que por completa aproximadamente após 35 minutos de reação, conforme mostra a Figura 32.

metóxi desaparece dando lugar ao metanol (CUNLIFFE, 2001).^{po}

Cunliffe (2001) também verificou que em soluções aquosas com diferentes teores de etanol, quanto maior o teor de água maior era velocidade de hidrólise, conforme mostra a Figura 33.

Figura 33 – Variação da taxa de hidrólise do silano GPMS em função da quantidade de água e etanol na solução (originalmente esses dados estavam na forma de tabela e foram colocados na forma gráfica para facilitar a visualização) (CUNLIFFE, 2001).

Após a hidrólise os silanos são capazes de realizar ligações de condensação, resultando numa leve polimerização e eventual precipitação. Tais reações são prejudiciais à qualidade do filme formado, pois diminuem o número de ligações resistentes à água.

Sendo assim, é importante conhecer a taxa de hidrólise e a taxa de condensação do silano.

Child et al. (1999), verificaram que no processo de hidrólise dos silanos, os grupos alcóxi são quantitativamente hidrolisados em grupos silanóis. No entanto, se esta hidrólise não for completa, filmes de boa qualidade ainda assim poderão ser formados, pois os grupos alcóxi remanescentes sofrerão hidrólise quando o metal for exposto à atmosfera.

Segundo Child et al. (1999) um filme protetivo de boa qualidade de silano sobre metal deve possuir as seguintes características:

- (a) Estar solidamente ancorado no metal através de ligações do tipo Si—O—Me e que sejam resistentes a água;
- (b) Ter espessura da ordem de 50 – 100 nm;
- (c) Ser homogêneo;
- (d) Formar ligações de “cross-linking” através das reações de condensação entre os grupos silanóis;
- (e) Ter um grande número de grupos funcionais que possam reagir com o polímero que será aplicado sobre ele e que não sofram oxidação expostos ao ar;

Essas considerações sugerem que o tratamento de metais com silanos requer grande habilidade e conhecimentos fundamentais sobre a cinética de hidrólise desses compostos.

Teo et al. (2004) e seus colaboradores realizaram estudos de aplicação de silanos sobre metais nos quais preparam a solução de silano misturando em volume 1% de BTSE com 6% de água destilada e 93% de metanol. Esta solução foi agitada por 5 horas a 25°C até completa hidrólise do BTSE e mantendo-o na forma monomérica. O pH da solução foi mantido na faixa de 4 a 4,5.

Determinados esses parâmetros o filme pode ser obtido mergulhando ou aspergindo o produto sobre o material e em seguida enxaguando-o com água para

retirar o excesso. A superfície estará pronta para o processo posterior, que pode ser o tratamento com outro silano ou a cura da camada obtida (VAN OOIJ et al., 1998).

Segundo Child et al. (1999) o silano que dá bons resultados no tratamento de laminados de aço carbono é o BTSE.

2.6.6 Condensação e cura de silanos

Segundo Child et al. (1999) o excesso de calor no processo de cura do silano causa um aumento das reações de “cross-linking” reduzindo sua reatividade. Esta perda de reatividade é causada pela conversão dos grupos silanóis a siloxanos. Como resultado o filme se torna denso e a reação com polímeros se torna mais difícil.

Van Ooij et al. (2001) verificaram que temperaturas da ordem de 100°C por 4 horas são obtidos filmes de silanos totalmente curados. Através de técnicas de análise de absorção no infravermelho e Espectroscopia de Impedância Eletroquímica-EIS verificaram que o aumento significativo da impedância do sistema se deve à formação de estruturas Siloxanos do tipo Si-O-Si durante o processo de cura, dos grupos silanóis gerados no processo de hidrólise.

Segundo Franquet et al. (2003) verificaram que os silanos oferecem proteção contra a corrosão e atuam também como promotores de aderência. A temperatura promove o “cross-linking” devido às reações de condensação que é acelerada pelo aumento da temperatura eq.(36).

O calor é necessário principalmente quando o silano é utilizado como camada final de proteção da superfície metálica. Verificaram também a influência do tempo de cura à temperatura de 200°C na espessura da camada desenvolvida a partir do silano BTSE. Observaram que a impedância do filme protetivo aumenta com o aumento do tempo de cura. Utilizaram uma mistura de BTSE na proporção de silano/água/álcool na proporção 5/5/90% em volume. O pH foi ajustado em 4,5 com ácido acético. O tempo de hidrólise foi de um dia.

Utilizando a Espectrofotometria de Absorção no Infravermelho e elipsometria Franquet et al. (2003) observaram uma redução da espessura do filme em função do tempo de cura, conforme mostra a Figura 34.

Figura 34 - Evolução da espessura de uma camada desenvolvida a partir do silano BTSE em função do tempo de cura a temperatura de 200°C – Dados originalmente apresentados em forma de tabela (FRANQUET et al., 2003).

A cura completa se dá por volta de 30 minutos a 200°C.

Leidheiser et al. (1987) utilizaram Curvas de Polarização e Espectroscopia de Impedância-EIS para estudar a qualidade protetiva das camadas desenvolvidas a partir de silanos. Verificaram que os silanos fornecem uma camada contínua que não é removida facilmente da superfície, quando exposta a soluções aquosas. Verificaram também que as camadas desenvolvidas apresentavam grupos característicos, tais como:

Mostraram que nem todas as hidroxilas geradas no processo de hidrólise reagem com as hidroxilas da superfície do metal, parte era utilizada para formar as ligações $\text{Si} - \text{O} - \text{Fe}$ com o metal, parte atuava para formar as ligações de “Cross-Linking” $\text{Si} - \text{O} - \text{Si}$ e uma parte ainda se mantinha não hidrolisada.

Verificaram também que o baixo desempenho de alguns silanos testados estava relacionada à ausência de ligações do tipo $\text{Si} - \text{O} - \text{Si}$.

No caso do tratamento de metais com silanos em duas etapas, Subramanian et al. (1999) verificaram que se a primeira camada tivesse um alto grau de cura muitas ligações do tipo Siloxanos Si – O – Si poderiam se formar tornando a superfície hidrofóbica e dificultando a ligação com o segundo silano.

Duarte (2002) utilizando a técnica de análise por elétrons “Auger” estudou a disposição dos átomos da molécula de BTSE em monocamadas aplicadas sobre ligas de alumínio. Verificou que próximo ao metal apareciam os átomos de oxigênio seguidos dos átomos de silício. Esses estudos ajudaram a elucidar a forma como os silanos se acoplam à superfície dos metais.

2.6.7 Estabilidade dos filmes de silanos

Filmes de γ -APS sobre ferro podem ser lavados completamente por água após a deposição, já o filme com BTSE não. γ -APS inicialmente forma ligações de hidrogênio, já o BTSE forma instantaneamente ligações covalentes resistentes à hidrólise. Devido ao fato de o BTSE ser fortemente ácido e formar ligações mais resistentes à hidrólise, pode ser utilizado sobre um maior número de metais do que os silanos organofuncionais. Porém, o BTSE reage com poucos polímeros, devido não ter grupos funcionais. No entanto, uma parte dos grupos silanol que a molécula possui, é capaz de reagir com outros grupos silanol. Assim, o filme gradualmente formará ligações cruzadas e se tornará muito denso (VAN OOIJ et al., 1998).

Como um resultado da forte ligação com o óxido metálico e sua alta resistência à hidrólise, um filme de BTSE processado desta maneira é estável em água ou em soluções salinas mesmo sem a tinta de acabamento, por algumas horas.

Filmes de BTSE são muito estáveis no ar. Os filmes de silanos podem ser secos rapidamente por aquecimento à altas temperaturas, no entanto, o aquecimento causa a cura ou a formação de ligações cruzadas no filme, que reduzem sua reatividade (VAN OOIJ et al., 1998).

2.6.8 Análise de silanos

A espectroscopia de absorção no infravermelho é um dos métodos mais utilizados na análise qualitativa e quantitativa de compostos orgânicos e organometálicos. Segundo Smith (1983) é a técnica mais amplamente utilizada para análise de silicones. É um processo instrumental de medição baseado nas propriedades de absorção molecular de ondas eletromagnéticas na região do infravermelho.

A porção do espectro percebida pelo olho humano, denominada de região visível está compreendida entre comprimentos de onda de 380 nm e 780 nm, abaixo desta faixa está a região do ultravioleta e acima a região do infravermelho, conforme ilustra a Figura 35.

Figura 35 – Porção do espectro eletromagnético percebida pelo olho humano.

[<http://www.cem.msu.edu/~reusch/VirtualText/Spectrpy/InfraRed/infrared.htm>] (último acesso em 13/05/2006)]

A região do infravermelho entre 2.500 nm a 15.000 nm concentra o maior interesse dos químicos para análise e identificação de compostos.

É importante enfatizar que alguns silicones orgânicos são extremamente sensíveis à umidade e precisam ser manipulados com bastante cuidado, pois em contato com a água esses materiais sofrem o processo de hidrólise. Dentre os compostos mais sensíveis à água, são as moléculas que contêm os grupos $\text{Si—OCH}_2\text{CH}_3$.

Segundo Sócrates (1994) devido a massa e o tamanho do átomo de silício, o espectro infravermelho dos compostos organo-silicone apresentam bandas de absorção similares a de seus homólogos orgânicos, com exceção que essas bandas são em frequências mais baixas e normalmente mais intensas, isto devido a diferença de eletronegatividade entre os átomos de carbono e silício.

Segundo Smith (1983), para os organo-silanos a forte absorção devida ao estiramento da ligação Si—H cai na região entre 2250 a 2100cm^{-1} . No geral a frequência desta banda tende a aumentar com o aumento da eletronegatividade dos substituintes do átomo de silício. Os alquil substituintes tendem a baixar esta frequência. A banda devido à deformação do grupo Si—H ocorre na região de 985cm^{-1} . O etil substituinte tem uma banda característica de média intensidade na faixa entre 1250 a 1220cm^{-1} e duas outras bandas usuais de média intensidade na faixa entre 1250 a 1000cm^{-1} e entre 970 a 945cm^{-1} . Essas bandas segundo Smith representam as vibrações em fase e fora de fase dos dois grupos $\text{—CH}_2\text{—}$. Caso os compostos contenham o grupo $\text{SiOCH}_2\text{CH}_3$ o estiramento assimétrico do grupo C—O—Si aparece no espectro de absorção como um “doublet” com uma banda na região de 1100cm^{-1} e outra na região de 1075cm^{-1} , conforme ilustra o espectro de absorção do pentiltriétoxissilano na Figura 37 e o espectro de absorção do bi-triétoxissililetano na Figura 38. Caso na amostra tenha o grupo Si—O—Si este também possui bandas nesta região que interferem.

Figura 37 - Espectro infravermelho do Pentyltriethoxysilane.
[\http://webbook.nist.gov/chemistry/ (CAS nº. 2761-24-2)
 (último acesso em 13/05/2006)

Figura 38 - Espectro de absorção no infravermelho do BTSE puro
 (COSIPA, 2005).

Devido à dificuldade de localizar na literatura o espectro de absorção do silano BTSE, decidiu-se incluir o espectro de absorção obtido no laboratório da Cosipa através da análise da amostra padrão do silano BTSE adquirido da Sigma-Aldrich.

Segundo Sócrates (1994), a banda devida ao estiramento do grupo O — H dos hidroxi-organosilicone ocorre na mesma região correspondente a dos álcoois, porém a banda devida a deformação do grupo O — H ocorre na região entre 870 a 820 cm^{-1} , conforme pode ser verificado no espectro de absorção da Figura 39.

Figura 39 - Espectro infravermelho do Etildimetilsilanol
.[<http://webbook.nist.gov/chemistry/> (CAS nº. 5906-73-0)]
(último acesso em 13/05/2006)

Segundo Smith (1983) a banda de absorção de estiramento do grupo — OH no grupo SiOH é usualmente em 3690cm^{-1} e é característica. O seu análogo no grupo COH cai na região de 3610 a 3640cm^{-1} , conforme pode ser verificado no espectro de absorção do álcool etílico na Figura 40.

Figura 40 - Espectro de absorção no infravermelho do álcool etílico.

[<http://webbook.nist.gov/chemistry/>]
(último acesso em 13/05/2006)

O grupo SiOH pode muitas vezes ser identificado como uma banda larga na região que vai de 950 a 830cm^{-1} , característica da vibração de estiramento da ligação Si — O. A ligação Si — H do grupo SiOH tem uma banda na região de 3200 a 3400cm^{-1} que coincide com as do álcool e da água (SMITH, 1983).

A água absorve fortemente em todo o espectro de absorção no infravermelho. São bandas largas que acabam interferindo nas bandas de quase todos os demais grupos funcionais, conforme pode ser verificado na Figura 41. É um produto indesejável na análise e só pode ser utilizada caso o equipamento disponha de um software que seja capaz de subtrair o espectro da água do espectro da amostra.

Figura 41 - Espectro de absorção da água
.[<http://webbook.nist.gov/chemistry/> (CAS nº. 7732-18-5)]
(último acesso em 13/05/2006)

3. MATERIAIS E MÉTODOS

3.1 AMOSTRA DE AÇO CARBONO

Este trabalho surgiu da necessidade de se identificar alternativas para o desenvolvimento de um protetivo contra a corrosão de laminados de aço carbono, que pudesse substituir com vantagens os atuais protetivos de base oleosa, que são utilizados largamente nas indústrias siderúrgicas na proteção temporária contra a corrosão: durante o manuseio, transporte e estocagem desses produtos. Como são produtos de natureza inerte, prejudicam a aderência de tintas e devido a isto, precisam ser removidos das chapas através dos processos de desengraxe, que são onerosos de baixa produtividade e nem sempre totalmente eficientes.

A demanda atual aponta para o uso de produtos protetivos permanentes, os chamados “Agentes de Conversão”, que permanecem na chapa sem a necessidade de remoção, oferecendo não só proteção contra a corrosão, mas também que atuem como promotores de aderência de tintas.

Escolhemos um segmento significativo do mercado de produtos siderúrgicos não revestidos, que demandam por protetivos permanentes e promotores de aderência que são os fabricantes de tambores de aço (Tamboreiros).

Desta forma foi escolhido para esses estudos o mesmo tipo de aço que é fornecido para essas indústrias, que nos foi cedido pela Companhia Siderúrgica Paulista – COSIPA, cujas características são apresentadas a seguir.

3.1.1 Características do aço carbono

Para realização desses estudos foi utilizado um aço carbono comum largamente utilizado nas indústrias de tambores do Brasil, que demanda uma superfície limpa, classificada pela Associação Brasileira de Normas Técnicas (ABNT) como sendo do tipo C, cuja característica é conter da ordem de 4mg/m^2 de resíduo de carbono na superfície; com espessura de 0,75mm e protegido com um protetivo temporário de base solvente e óleo mineral.

A presença de resíduo de carbono e óleo mineral na superfície do aço é indesejável pela indústria, pois prejudica os tratamentos subseqüentes como a pintura e a esmaltagem, prejudicando principalmente a aderência da tinta e a qualidade

superficial do esmalte.

A composição química deste material foi determinada através da técnica de espectrometria de emissão ótica e os resultados aparecem na Tabela 14

Tabela 14 - Composição química do laminado de aço carbono utilizado nos experimentos (% em massa).

C	Mn	P	S	Si	Al	N
0,08%	0,38%	0,025%	0,020%	0,030%	0,050%	0,0090%

Fonte: Cosipa (2005)

Foi retirada uma chapa do processo de laminação da Cosipa com uma área aproximada de $1,5\text{m}^2$. Com o auxílio de uma guilhotina, o material foi cortado em diversas amostras com as seguintes dimensões: 50mm de largura por 100mm de comprimento. Essas amostras foram furadas e cada uma recebeu uma identificação, conforme ilustra a Figura 42.

Figura 42 - Características dimensionais das amostras de aço utilizadas nos experimentos.

3.2 AMOSTRA DO SILANO BTSE

Foi utilizado neste estudo o silano Bis-Trietoxisililetano (BTSE), que foi doado pela GE OSI – INDÚSTRIA DE SILICONES LTDA, com o nome comercial de SILQUEST Y 9805.

A certificação da natureza e pureza do BTSE utilizado nos experimentos foi realizada através da técnica de Espectroscopia de Absorção no Infravermelho (FTIR), utilizando como amostra padrão o silano 1,2 BIS (TRIETHOXY-SILYL) ETHANE (BTSE) - número de catálogo 447250 da SIGMA ALDRICH (Chemical Abstract Service - CAS 1606837-4) de pureza de 96%.

3.3 SOLVENTE DO SILANO BTSE

O silano BTSE possui um caráter hidrófobo que dificulta sua solubilização em água, devido a isto, mistura-se álcool na quantidade suficiente, que permita por um lado a solubilização do mesmo e por outra a sua hidrólise. A mistura normalmente encontrada na literatura utiliza 98% de álcool e 2% de água. Trata-se de uma mistura que solubiliza muito bem o silano, porém tem uma característica que de certa forma inibi a utilização de silanos na proteção de chapas, que é a forte emissão de voláteis (VOC's), levando ao risco de incêndio e a saúde dos operadores.

Um dos aspectos mais interessantes deste trabalho foi o de reduzir drasticamente a concentração de álcool, optou-se por uma mistura com 50% de água e 50% etanol com pequena quantidade de ácido acético na quantidade suficiente para ajustar o pH da solução em 4. Esta solução foi utiliza neste trabalho para solubilização e hidrólise do silano BTSE.

3.4 EQUIPAMENTOS UTILIZADOS

Foram utilizados basicamente os seguintes equipamentos e acessórios:

3.4.1 Espectrômetro de absorção no infravermelho (FTIR)

Para estudo das reações de hidrólise do BTSE em solvente aquoso. Foi utilizado o Espectrômetro de Absorção no Infravermelho da marca PERKIN-ELMER, modelo SPECTRO ONE ilustrado na Figura 43, equipado com o acessório “Horizontal Attenuated Total Reflectance – HATR”, com o cristal “Flat-Plate” a

base de seleneto de zinco (ZnSe), com ângulo de incidência de 45°C, conforme ilustra a Figura 44.

Figura 43 - Espectrômetro de Absorção no Infravermelho utilizado nos estudos de hidrólise do BTSE: Perkin-Elmer - Spectrum ONE Systems .

Figura 44 - Esquema Geral do Caminho Ótico do FTIR do Spectrum ONE e detalhe do cristal HATR.

3.4.2 Potenciostatos

Nesses estudos foram utilizados dois potenciostatos: o EG&G 273A no qual foram levantadas as curvas de impedância referentes ao tratamento alcalino I e II, ilustrado na Figura 45 e o GAMRY PCI4/300 no qual foram levantadas as curvas de polarização do aço em soluções alcalinas e as curvas de impedância referentes ao estudo das condições de cura do silano BTSE, que aparece ilustrado na Figura 45.

Figura 45 – Foto ilustrativa do potencistato EG&G 273A .

Figura 46 –Foto ilustrativa do potencistato GAMRY PCI4/300.

O potencistato PCI4/300 é consituído basicamente de duas placas de circuitos eletrônicos instaladas em um computador PC comum, que funcionam de maneira conjunta como potencistato e analisador de frequência.

3.4.3 Analisador de frequência

Para o levantamento dos diagramas de impedância referentes aos estudos do tratamento alcalino I e II, foi utilizado o analisador de frequências SOLARTRON SI 1255 HF, conforme ilustra a Figura 47.

Figura 47 – Foto do painel frontal do analisador de frequência SI 1255 da SOLARTRON.

3.4.4 Células eletroquímicas

Para os estudos do tratamento alcalino I e I foi utilizada a célula eletroquímica para ensaios de corrosão da EG&G K0235 denominada de **“Flat Cell”**, que aparece ilustrada na Figura 48.

Figura 48 – Foto ilustrativa da célula eletroquímica da EG&G “Flat Cell” K0235.

3.5 MÉTODOS

3.5.1 Análise por espectroscopia de absorção no infravermelho

Os estudos das reações de hidrólise do silano BTSE no solvente aquo-etanólico foram realizados através da Espectroscopia de Absorção no Infravermelho, utilizando a técnica: “Horizontal Attenuated Total Reflectance – HATR” na região de 650cm^{-1} a 4000cm^{-1} .

Apesar da dificuldade de se analisar soluções aquosas no infravermelho, optou-se por esta técnica devido aos recursos disponíveis no equipamento Spectrum One, como o módulo HATR com cristal de seleneto de zinco que possibilitaram uma análise rápida e a calculadora de espectros, que foi uma ferramenta essencial na obtenção dos resultados.

A metodologia adotada para este estudo consistiu em se obter inicialmente os espectros de absorção para os produtos que iam ser utilizados, no meio no qual a reação de hidrólise ia se processar, na sua forma pura e obter também o espectro de absorção da mistura aquo-etanólica. O objetivo era verificar a possibilidade de se escolher bandas de absorção associadas à hidrólise do silano BTSE que não sofressem a influência das bandas de absorção da água nem do etanol.

Verificou-se então que havia a possibilidade de se monitorar não só as reações de hidrólise, mas também as reações de condensação dos produtos da hidrólise do silano BTSE, através dos percentuais de transmitância das bandas de absorção relacionadas aos grupos funcionais específicos, conforme mostra a Tabela 15.

Tabela 15 - Bandas de absorção no infravermelho adotadas para o monitoramento do processo de hidrólise do silano BTSE em solução aquo-etanólica.

Região do Espectro (cm^{-1})	Grupo Funcional	Observação
1067 e 1106	Si-O-C	A absorção nesta região representa o silano BTSE não hidrolisado
921	Si-OH	Representa o produto de hidrólise do silano BTSE

3.5.2 Limpeza das amostras de aço carbono

Cortadas e identificadas as amostras foram submetidas a dois tratamentos distintos de limpeza: o primeiro para remoção do óleo protetivo e qualquer outro vestígio de compostos orgânicos da superfície do metal, denominado de “**Desengraxe**” e o segundo para remoção de eventuais óxidos ou partículas metálicas residuais da superfície do metal, denominamos de “**Decapagem**”.

3.5.2.1 Desengraxe

No desengraxe das amostras foi utilizado um processo de limpeza constituído de cinco etapas, conforme ilustra a Figura 49.

Figura 49 - Fluxo do processo de limpeza dos corpos de prova

(1) Lavagem com éter de petróleo: esta lavagem consistiu basicamente em imergir por alguns segundos o corpo de prova em éter de petróleo contido num béquer e repetir esta operação por três vezes.

(2) Desengraxe alcalino: nesta etapa o corpo de prova foi imergido por 10 minutos num banho alcalino a 80°C, constituído de uma mistura de hidróxido de potássio e detergente não iônico nas concentrações indicadas na Tabela 16.

Tabela 16 - Composição do desengraxante utilizado na limpeza dos corpos de prova de aço carbono.

Produto	Concentração (% m/m)
Tripolifosfato de sódio	10%
Hidróxido de Potássio	10%
Detergente não iônico	10%
Água Destilada	70%

Fonte: Cosipa (2005)

(3) Lavagem com água: esta lavagem foi realizada em duas etapas, recipiente 1 e 2 para garantir a remoção dos produtos utilizados no banho de desengraxe.

(4) Lavagem com acetona PA: após remoção dos corpos de prova da última lavagem com água destilada o mesmo foi imerso imediatamente em acetona PA por 10 segundos e em seguida secados.

(5) Secagem: após imersão no banho de acetona os corpos-de-prova foram secos com um soprador de ar quente até remoção completa da acetona.

Após a secagem os corpos de prova foram guardados em dessecador sobre sílica azul desidratada até a realização da etapa seguinte de limpeza.

3.5.2.2 Decapagem

Por se tratar de uma etapa para remoção de vestígios de óxidos e/ou oxihidróxidos da superfície do metal, esta operação foi realizada imediatamente antes dos experimentos previstos no “Tratamento Alcalino”. Procurou-se desta forma minimizar a reoxidação do material, que poderia interferir na obtenção dos resultados.

Optou-se pela decapagem com ácido fluorídrico devido ao grande poder sequestrante do íon fluoreto que compete com as hidroxilas, inibindo a formação dos hidróxidos de ferro na superfície do metal.

3.5.3 Obtenção do filme de BTSE

Para desenvolver os filmes de BTSE partiu-se dos corpos-de-prova desengraxados conforme item (3.5.1.1) e seguiu-se um processo em sete etapas conforme ilustra a Figura 50. Os corpos de prova foram decapados com uma solução de ácido fluorídrico a 5% (v/v) em água destilada, na qual ficaram imersos por 3 minutos; em seguida foram lavados com água destilada e submetidos ao tratamento alcalino, no qual variou-se o tempo de imersão, temperatura e concentração da solução alcalina, conforme matriz geral de ensaios mostrados na Tabela 19. Após o tratamento alcalino os corpos de prova foram lavados em água destilada e imersos numa solução aquo-etanólica de BTSE hidrolisado a 2 % (v/v) por 2 minutos. Finalmente os corpos-de-prova foram secos com ar quente e submetidos à cura em estufa por 20 minutos a 100°C.

Figura 50 - Fluxograma do processo para obtenção dos filmes de BTSE em corpos-de-prova de aço carbono que foram submetidos á diferentes condições de tratamento alcalino, nas quais se variou a concentração da solução alcalina (C), temperatura (T) e tempo de imersão (t).

(1) *Decapagem com ácido fluorídrico a 5% (v/v)*: partiu-se do ácido fluorídrico concentrado (40% m/v)) e tomou-se uma alíquota de 50 ml a qual foi adicionada a 950 ml de água destilada. A concentração final da solução de HF obtida foi de 5% (v/v).

(2) *Lavagem com água destilada*: o objetivo desta lavagem foi o de remover os vestígios de ácido fluorídrico provenientes da decapagem. Foram duas etapas de lavagem com 1000 ml cada, sendo que em cada uma o corpo-de-prova foi enxaguado por três vezes.

(3) *Tratamento alcalino*: os banhos alcalinos, num total de vinte e sete, foram preparadas com hidróxido de sódio PA e água destilada. Foram banhos com diferentes condições de concentração (C), temperatura (T) e tempo de imersão (t), conforme matriz geral de ensaios mostrados na Tabela 19.

(4) *Lavagem com água destilada*: novamente foram utilizadas duas etapas de lavagem, com 1000 ml de água destilada cada uma para remoção dos vestígios de solução alcalina utilizada no tratamento. Cada corpo-de-prova foi enxaguado por três vezes.

(5) *Tratamento com a solução de BTSE hidrolisado a 2%*: esta solução foi preparada dissolvendo 20 ml de BTSE em 980 ml do solvente aquo-etanólico, constituído de uma mistura de partes iguais de água e etanol, cujo o pH foi ajustado para o valor 4 com ácido acético glacial. Esta solução foi deixada descansar por 40 minutos antes

do uso para que o processo de hidrólise do silano ocorresse de maneira satisfatória. O tempo de imersão do corpo-de-prova na solução de BTSE foi de dois minutos.

(6) *Secagem em corrente de ar quente*: antes da secagem procurou-se deixar escorrer o excesso da solução de BTSE mantendo o corpo-de-prova suspenso na posição vertical por 30 segundos. Após este período, através de um secador manual procedeu-se a secagem do corpo de prova.

(7) *Cura em estufa*: após a secagem em corrente de ar quente os corpos-de-prova foram submetidos a cura em estufa à temperatura de 100°C por 20 minutos, sendo 10 minutos como tempo efetivo de cura do silano e 10 minutos como tempo necessário para que o corpo de prova entrasse em equilíbrio com a temperatura do forno. Este tempo foi determinado através do monitoramento da temperatura registrada por um termo-par fixado em um corpo-de-prova, conforme mostra a Figura 51.

Figura 51 – Evolução da temperatura de um corpo de prova quando colocado em uma estufa com ventilação forçada a temperatura de 100°C.

3.5.4 Ensaios eletroquímicos

Utilizou-se a técnica de Espectroscopia de Impedância Eletroquímica (EIS) e Curvas de Polarização (PC) para avaliar a influência do tratamento alcalino e das condições de cura na qualidade protetiva dos filmes desenvolvidos a partir do uso do silano BTSE, aplicados sobre aço carbono.

Foram utilizados três sistemas diferentes para as medições eletroquímicas, que serão descritos a seguir.

3.5.4.1 Obtenção das medidas de impedância na avaliação do tratamento alcalino

Na avaliação da influência do Tratamento Alcalino foi utilizado o sistema eletroquímico representado pela Figura 52, onde aparece o potenciostato EG&G 273A acoplado ao analisador de frequência SOLARTRON SI 1255 HF.

A célula eletroquímica utilizada foi a FLAT CELL da EG&G com capacidade para 250 ml de eletrólito.

Figura 52 - Esquema de montagem do sistema de medição eletroquímico para os estudos de espectroscopia de impedância eletroquímica.

O software utilizado foi o Zplot 2 e os parâmetros operacionais para todos os ensaios de impedância foram:

Faixa de frequência: 50.000 a 0,031 Hz

Perturbação em Potencial: 10 mV x OCP (Potencial de Circuito Aberto)

10 pontos por década (log) de frequência

Área de superfície do eletrodo de trabalho: 1 cm²

Temperatura ambiente (25°C)

Meio naturalmente aerado

Eletrólito: NaCl 0,10 M

Eletrodo de Referência (ER): Ag/AgCl

Contra-Eletrodo (CE): Folha de platina com 15 cm² de área exposta

3.5.4.2 Obtenção das medidas de impedância na avaliação das condições de cura

Na avaliação da influência das condições de cura foi utilizado o sistema eletroquímico representado pela Figura 53, onde aparece o potenciostato GAMRY PCI4/300. A célula eletroquímica utilizada foi desenvolvida pela Companhia Siderúrgica Paulista – COSIPA em conjunto com Red Vidros Ltda – RED, que se diferencia da Flat Cell na geometria de acoplamento com a amostra.

Figura 53 – Sistema eletroquímico utilizado nas medições de impedância na avaliação das condições de cura.

As condições utilizadas para obtenção dos diagramas de impedância:

Faixa de frequência: 50.000 a 0,031 Hz

Perturbação em Potencial: 10 mV x OCP (Potencial de Circuito Aberto)

10 pontos por década (log)

Área de superfície do eletrodo de trabalho: 2,9cm²

Temperatura ambiente (25°C)

Meio naturalmente aerado

Eletrólito: NaCl 0,10 M

Eletrodo de Referência (ER): Ag/AgCl

Contra-Eletrodo (CE): Grade de platina com 8 cm² de área exposta

3.5.4.3 Obtenção dos diagramas de polarização

Na avaliação da formação de camadas de passivação do aço em soluções alcalinas foi utilizado o sistema eletroquímico representado pela Figura 54, onde aparece o potenciostato GAMRY PCI4/300.

Figura 54 – Sistema eletroquímico utilizado na avaliação das camadas de passivação do aço em solução alcalina.

As condições utilizadas para obtenção das curvas de polarização foram:

Potencial inicial: -0,5V vs Eoc

Potencial final: 1,5V vs Eoc

Tipo de varredura: Potenciodinâmica

Scan rate: 5 mV/s

Área da amostra de aço: 1cm²

Densidade: 7,87g/cm³

Equivalente grama: 27,92g

Temperatura ambiente (25°C)

Meio naturalmente aerado

Eletrólito: Soluções alcalinas de NaOH em diferentes concentrações: 2,5%, 5% e 7,5%.

Eletrodo de Referência (ER): Hg/HgCl₂ (calomelano saturado)

Contra-Eletrodo (CE): Grade de platina.

3.5.5 Planejamento dos experimentos

O planejamento estatístico de experimentos tem sido muito aplicado em pesquisas básicas e tecnológicas e é classificado como um método do tipo simultâneo, onde as variáveis de interesse que realmente apresentam influências significativas na variável de resposta são avaliadas ao mesmo tempo. Nos estudos realizados utilizou-se o Planejamento Fatorial de Experimentos segundo os critérios estabelecidos por Box et al. (1978), subdividido em tratamento alcalino I e II.

3.5.5.1 Tratamento alcalino I

Foi verificado que o pré-tratamento do aço com uma solução alcalina, antes do tratamento com o silano, influencia na qualidade protetiva do filme desenvolvido.

Elaborou-se o planejamento de experimentos para verificar o efeito das variáveis independentes da solução alcalina como: concentração, tempo de imersão e temperatura na impedância das camadas desenvolvidas de filme a partir do tratamento com o silano BTSE.

Foi adotado como valores de referência para essas variáveis os valores históricos obtidos em trabalhos anteriores (OLIVEIRA, 2003), conforme mostra a Tabela 17.

Tabela 17 - Valores históricos de referência para as variáveis independentes utilizadas nos estudos do tratamento alcalino.

Variável Independente	Valor referencial da literatura
Concentração da Solução Alcalina	5%
Tempo de Imersão na Solução Alcalina	10 min
Temperatura do Banho	25°C

Fonte: Oliveira (2003)

Para verificar a influência da concentração da solução alcalina procurou-se variar a concentração um pouco acima e um pouco abaixo do valor histórico. Já o tempo de imersão procurou-se variar apenas para baixo, pois na indústria o tempo de 10 minutos para uma linha contínua de produção já é longo. No caso da temperatura procurou-se variar apenas para cima, devido à dificuldade na indústria de se obter temperaturas abaixo da temperatura ambiente.

Os valores propostos para as variáveis independentes nesta etapa de estudo aparecem na Tabela 18.

Tabela 18 - Valores propostos para as variáveis independentes no estudo do tratamento alcalino I.

Variável Independente	Níveis de Variação		
	1 (mín.)	2 (méd.)	3 (máx.)
Concentração da Solução Alcalina	2,5 %	5 %	7,5 %
Tempo de Imersão na Solução Alcalina	2 min	6 min	10 min
Temperatura do Banho	30 °C	50 °C	70 °C

A Tabela 18 mostra três variáveis independentes em três níveis de variação, 3^3 , em termos de combinação fatorial completa tem-se no total 27 experimentos que aparecem relacionados na Tabela 19. A variável de resposta escolhida foi o valor da impedância real dos filmes protetivos obtida na frequência de 0,031Hz.

Tabela 19 - Matriz geral de ensaios planejados para o estudo do Tratamento Alcalino I.

Nº Ordem Padrão	Concentra- ção da Solução Alcalina (%)	Tempo de Imersão na Solução Alcalina (min)	Tempe- ratura do Banho (°C)	Concentra- ção da Solução Alcalina Codificada (x1)	Tempo de Imersão na Solução Alcalina Codificado (x2)	Tempera- tura do Banho Codificado (x3)
1	2,5	2	30	-1	-1	-1
2	5,0	2	30	0	-1	-1
3	7,5	2	30	1	-1	-1
4	2,5	6	30	-1	0	-1
5	5,0	6	30	0	0	-1
6	7,5	6	30	1	0	-1
7	2,5	10	30	-1	1	-1
8	5,0	10	30	0	1	-1
9	7,5	10	30	1	1	-1
10	2,5	2	50	-1	-1	0
11	5,0	2	50	0	-1	0
12	7,5	2	50	1	-1	0
13	2,5	6	50	-1	0	0
14	5,0	6	50	0	0	0
15	7,5	6	50	1	0	0
16	2,5	10	50	-1	1	0
17	5,0	10	50	0	1	0
18	7,5	10	50	1	1	0
19	2,5	2	70	-1	-1	1
20	5,0	2	70	0	-1	1
21	7,5	2	70	1	-1	1
22	2,5	6	70	-1	0	1
23	5,0	6	70	0	0	1
24	7,5	6	70	1	0	1
25	2,5	10	70	-1	1	1
26	5,0	10	70	0	1	1
27	7,5	10	70	1	1	1

No tratamento estatístico dos dados decidiu-se trabalhar apenas com as variáveis independentes na sua forma codificada, pois facilita a interpretação dos coeficientes dos modelos de regressão que serão apresentados na secção de tratamento dos dados que será mostrado mais adiante. O significado das variáveis codificadas pode ser entendido, considerando um espaço de variação para as variáveis independentes codificadas na forma de um cubo de aresta igual a dois e centro igual a zero, conforme mostra a Figura 55.

Figura 55 – Espaço de variação na forma cúbica para as variáveis independentes, x_1 (Concentração), x_2 (tempo de imersão) e x_3 (temperatura).

As variáveis codificadas podem ser convertidas a qualquer momento nas suas respectivas variáveis reais eq.(37 – 39).

$$x = \frac{C - v_1}{v_2} \quad (\text{Equação geral onde } v_1 = \text{valor do meio e } v_2 = (\text{variação total})/2)$$

No caso particular deste estudo valem as seguintes relações:

$$x_1 = \frac{C - 5}{2,5} \quad (C = \text{concentração da solução alcalina}) \quad (37)$$

$$x_2 = \frac{t - 6}{4} \quad (t = \text{tempo de imersão do aço na solução alcalina}) \quad (38)$$

$$x_3 = \frac{T - 50}{20} \quad (T = \text{Temperatura da solução alcalina}) \quad (39)$$

3.5.5.2 Tratamento alcalino II

Em função dos resultados obtidos no Tratamento Alcalino I, no qual se verificou que as variáveis: concentração da solução alcalina e o tempo de imersão, exercem uma influência significativa negativa e positiva respectivamente, isto é, para concentrações baixas (variação negativa) a impedância teve valores altos e para tempos de imersão altos (variação positiva) a impedância teve valores altos, decidiu-se então elaborar um segundo projeto de experimentos adotando valores ainda menores para a concentração e valores maiores para o tempo de imersão. A variável de resposta foi a mesma adotada no Tratamento Alcalino I. Os valores propostos para as variáveis independentes e os respectivos níveis de variação aparecem na Tabela 21.

Tabela 21 - Valores propostos para as variáveis independentes para o tratamento alcalino II.

Variável Independente	Níveis de Variação		
	1 (mínimo)	2 (meio)	3 (máximo)
Concentração da Solução Alcalina	0,1 %	1,3 %	2,5 %
Tempo de Imersão na Solução Alcalina	10 min	15 min	20 min

A temperatura foi mantida constante em 50°C.

Com duas variáveis independentes com três níveis de variação, dá um total de nove experimentos nesta etapa de estudo, conforme mostra matriz de ensaios da Tabela 22, com projeto de experimentos 3^2 , com um total de 9 ensaios.

Tabela 22 - Matriz geral de ensaios planejados para estudo do Tratamento Alcalino II

Nº. Ordem Padrão	Id	Concentração da Solução Alcalina (%)	Tempo de Imersão na Solução Alcalina (min)	Concentração da Solução Alcalina Codificada (x1)	Tempo de Imersão na Solução Alcalina Codificado (x2)
1	J3	0,1	10	-1	-1
2	N2	1,3	10	0	-1
3	J1	2,5	10	1	-1
4	O7	0,1	15	-1	0
5	N3	1,3	15	0	0
6	G3	2,5	15	1	0
7	K2a	0,1	20	-1	1
8	C6	1,3	20	0	1
9	E3	2,5	20	1	1

3.5.5.3 Estudo das condições de cura do filme de BTSE

Verificou-se na revisão bibliográfica que a temperatura de cura exerce um papel importante na obtenção das características protetivas dos filmes desenvolvidos a partir de silanos. Dependendo das condições de cura pode se obter um maior ou menor grau de formação das ligações de “cross linking”, essenciais para obtenção do caráter hidrófobo e protetor dos filmes protetivos.

Para investigar melhor a influência das condições de cura na qualidade protetiva dos filmes desenvolvidos a partir do silano BTSE, elaborou-se um planejamento de experimentos, 3^2 , com 9 ensaios e duas repetições, considerando como variáveis independentes a temperatura de cura (T) e o tempo de cura (t) e como variável de resposta a impedância real do filme protetivo na frequência de 0,031Hz.

Tabela 23 - Valores propostos para as variáveis independentes no estudo das condições de cura do silano BTSE.

Variável Independente	Níveis de Variação		
	1	2	3
Temperatura (°C)	100	140	180
Tempo de cura (min)	5	15	30

Com duas variáveis independentes com três níveis de variação foram planejados nesta etapa do estudo nove experimentos, conforme mostra a Tabela 24.

Tabela 24 - Matriz geral de ensaios planejados para o estudo das condições de cura do silano BTSE.

Nº Ordem Padrão	Id	Temperatura de cura (°C)	Tempo de cura (min)	Temperatura de cura codificada (°C)	Tempo de cura codificado (min)
1	108	100	5	-1	-1,0
2	100	100	15	-1	0
3	150	100	30	-1	1,5
3*	150(*)	100	30	-1	1,5
4	164	140	5	0	-1,0
5	123	140	15	0	0
6	131	140	30	0	1,5
7	122	180	5	1	-1,0
8	106	180	15	1	0
9	118	180	30	1	1,5
9*	118(*)	180	30	1	1,5

(*) Ensaios repetidos.

4. RESULTADOS E DISCUSSÃO

Com base nos resultados experimentais obtidos na literatura (VAN OOIJ et al., 2005), pode-se propor uma relação que representa o desenvolvimento de um sistema de tratamento de metais com silanos eq.(40).

Cada uma dessas etapas tem suas peculiaridades próprias, que devem ser verificadas e estudadas cuidadosamente.

A etapa 1 envolve as considerações para escolha do silano, quanto o seu caráter hidrofílico, pré-requisito necessário para o tratamento de metais. A etapa 2 envolve o conhecimento das reações de hidrólise do silano, principalmente o tempo de hidrólise, a concentração da solução, o solvente adequado e o pH da solução. A etapa 3 envolve o conhecimento do pré-tratamento adequado que melhore o caráter hidrofílico da superfície dos metais, normalmente um pré-tratamento alcalino. Os parâmetros importantes que devem ser considerados nesta etapa são: a concentração da solução alcalina, a temperatura e tempo de imersão. A etapa 4 envolve o conhecimento das condições de cura do filme protetivo, é nesta etapa que se dá a formação dos siloxanos hidrofóbicos na superfície do metal, cuja formação depende basicamente da temperatura de cura.

Esta relação foi proposta inicialmente por Van Ooij et al. (2005) que propuseram somente três etapas, não considerando o caráter hidrofílico da superfície do metal, conforme mostra a eq.(41).

Subramanian et al. (1999) verificaram que o tratamento de metais com silanos na proteção contra a corrosão, além de levar em consideração as propriedades dos polímeros, devem também considerar as características de cada metal e o caráter hidrofílico de sua superfície, que segundo eles, pode ser incrementado através do tratamento da superfície do metal com uma solução alcalina tornando-a mais ativa.

No caso do tratamento do aço carbono com o silano BTSE foi considerada a relação mais completa, sendo que as etapas (1) e (2) foram consideradas nos estudos de hidrólise, a etapa (3) nos estudos do tratamento alcalino e a etapa (4) nos estudos das condições de cura.

4.1 HIDRÓLISE DO SILANO BTSE

A hidrólise do silano BTSE pode ser dividida em duas etapas: a etapa de solubilização, que requer a presença de álcool e a etapa de hidrólise que requer a presença de água. Portanto no meio onde se processa a hidrólise é necessário que se tenha álcool e água.

Devido ao seu caráter pouco hidrofílico, o silano BTSE requer grande quantidade de álcool para sua solubilização. A maioria dos autores utiliza uma concentração de metanol superior a 90%. Teo et al. (2004) realizaram estudos utilizando para hidrólise do silano BTSE uma mistura com 1% de BTSE, 6% de água e 93% de metanol, o pH da solução foi mantido entre 4 e 4,5 e o tempo de hidrólise foi de aproximadamente 5 h a 25°C.

A utilização de grande quantidade de álcool melhora a solubilidade do BTSE, porém diminui a velocidade de hidrólise, pois a concentração de água que é essencial para a formação do silanol eq.(42).

Segundo Zhu et al. (2003) a grande quantidade de álcool ainda é um obstáculo para utilizar silanos em larga escala nos sistemas industriais no tratamento de superfícies metálicas, devido à característica do álcool de ser inflamável e prejudicial à saúde humana.

Os bi-silanos não funcionais, como é o caso do BTSE possuem pelo menos dois grupos silil tri substituído e os substituintes são basicamente os grupos alcóxi, que em contato com a água sofrem hidrólise para gerar os silanóis e respectivos

álcoois.

As condições de hidrólise dos silanos devem ser bem controladas para que não ocorram reações indesejáveis, como as reações de condensação que ocorrem ainda em solução, consumindo os silanóis e diminuindo a disponibilidade destes para reagir com as hidroxilas da superfície do metal, comprometendo a qualidade do filme protetivo.

O acoplamento dos silanóis à superfície metálica se dá através de ligações de hidrogênio, que se formam com as hidroxilas do metal e com as hidroxilas do silanol para formar as estruturas representadas na Figura 56.

Figura 56 - Modelo que representa a adesão das moléculas de BTSE às hidroxilas da superfície do aço através de ligações de hidrogênio, anterior ao processo de cura.

Submetendo o aço tratado desta maneira a um processo de cura em estufa a temperaturas superiores a 100°C a água será removida e aparecerão as ligações de condensação do silanol com a superfície do metal do tipo: $\text{Fe} - \text{O} - \text{Si}$ e as ligações de “cross linking” entre as moléculas de silanol, através das hidroxilas livres

que não reagiram com a superfície do metal ligações do tipo: Si — O — Si, conforme mostra a Figura 57.

Figura 57 - Representação das ligações químicas que ocorrem após o processo de cura do BTSE.

De maneira geral a idéia é que se tenha o silano na forma mais hidrolisada possível, isto é, com o maior número de hidroxilas livres capazes de reagirem com as hidroxilas do metal e também entre si, nas chamadas ligações de “cross linking”, porém nem sempre isto é possível, pois a hidrólise ocorre em etapas e em velocidades cada vez mais lentas. Cunliffe et al. (2001) verificaram que a hidrólise do silano GPMS se dava em duas etapas: a primeira mais rápida na qual o primeiro grupo alcóxi é hidrolisado e a segunda envolvendo os demais. Normalmente a hidrólise do primeiro grupo alcóxi ocorre de forma mais rápida para os outros a velocidade cai com o tempo.

A hidrólise também depende da concentração de água no meio reacional, que favorece o deslocamento da reação no sentido de formação dos silanóis e isto também foi confirmado por Cunliffe et al. (2001). Se a concentração de água for muito elevada, pode tornar a reação de hidrólise tão rápida que as moléculas dos silanóis produzidos começam a condensar entre si, inibindo a reação do silanol com as hidroxilas do metal.

Dependendo do tipo de silano a reação de hidrólise poderá ser catalisada pelos íons H^+ ou pelos íons OH^- . No caso do BTSE as reações de hidrólise são favorecidas pela presença de íons H^+ . Dados da literatura apontam como pH=4 como ideal para hidrólise desses silanos.

O ideal então é que se tenha um meio reacional para hidrólise dos silano BTSE rico em água e pH ligeiramente ácido, porém existe o problema da solubilidade dos silanos em água, que normalmente é muito baixa o que requer o uso de um álcool junto com água, normalmente etanol ou metanol para ajudar na solubilidade.

A maioria dos trabalhos disponíveis na literatura aberta, indicam como meio reacional ideal para hidrólise dos silano BTSE um solvente constituído basicamente de (80-98)% de álcool e (20-2)% de água com pH=4.

Este tipo de solvente rico em álcool é ainda um fator limitante para o uso dos silanos em larga escala na indústria como protetivos contra a corrosão do aço carbono, principalmente devido a forte emissão de produtos voláteis nos ambientes de produção (VOC's), que vem sofrendo restrições cada vez maiores dos órgãos ambientais.

A saída então foi desenvolver estudos no sentido de diminuir a presença de álcool no meio reacional, utilizando como solvente uma mistura de etanol, água, e silano respectivamente na proporção 49:49:2 e gotas de ácido acético para acertar o pH no valor igual a 4.

Como se trata de uma mistura pouco comum decidiu-se estudar melhor como as reações de hidrólise do silano BTSE se comportam neste meio e para isto foi utilizada a técnica de análise por espectroscopia de absorção no infravermelho (FTIR) para realizar esses estudos.

Antes de iniciar os trabalhos decidiu-se verificar a real natureza do produto que seria testado e a sua respectiva pureza, para tanto foi utilizada uma amostra padrão do silano BTSE para compará-la com a amostra de BTSE que ia ser utilizada nos experimentos. Utilizando a técnica espectroscópica de absorção no infravermelho foram obtidos os espectros de absorção indicados na Figura 58.

Figura 58 - Comparação dos espectros de absorção do silano BTSE utilizado nos experimentos e uma amostra padrão de BTSE da Sigma-Aldrich.

O índice de correlação do espectro do silano Silquest Y 9805 com o do silano da Sigma-Aldrich foi de 0,96. Este índice cujo o valor ideal é 1 sugere uma grande similaridade entre os dois silanos, indicando a boa qualidade do silano utilizado (SILQUEST Y 9805).

4.1.1 Seleção das bandas de absorção no infravermelho

Devido a forte presença de água e álcool etílico no meio reacional, que cobrem grande parte do espectro infravermelho, decidiu-se levantar os espectros individuais de cada composto na sua forma pura para verificar quais bandas de absorção do BTSE poderiam ser utilizadas para monitorar as reações de hidrólise. Inicialmente foi levantado o espectro de absorção da água conforme mostra a Figura 59.

Figura 59 - Espectro de absorção no infravermelho da água.

Na Figura 59 verifica-se que as bandas de absorção da água são largas cobrindo uma grande faixa do espectro, devido a isto a presença de água sempre é indesejável nas análises por infravermelho. Isto a princípio dificulta o uso desta técnica na análise de substâncias que contenham água, que é o caso. Porém como a quantidade de água no meio reacional de hidrólise neste estudo é da ordem de 50% suspeitou-se da possibilidade de poder enxergar as bandas do BTSE.

O passo seguinte foi obter o espectro de absorção do etanol puro conforme mostra a Figura 60.

Figura 60 - Espectro de absorção no infravermelho do etanol puro.

Sobrepondo os espectros de absorção do BTSE, etanol e água, observam-se algumas bandas do BTSE que não são inteiramente cobertas pelas bandas de absorção da água nem do etanol, conforme mostra a Figura 61. Porém como a quantidade de BTSE na solução é da ordem de 2% isto implicaria na obtenção de bandas do BTSE de intensidade muito baixa.

Figura 61 - Espectro de absorção no Infravermelho do BTSE puro sobreposto aos espectros da água pura e do etanol puro.

Na Figura 61 as setas indicam as bandas do BTSE que não sofrem grande influência das bandas de absorção da água e do etanol. Apenas as bandas na região de 1166 cm^{-1} , 1150 cm^{-1} , 1106 cm^{-1} , 1066 cm^{-1} , 954 cm^{-1} e 765 cm^{-1} poderiam ser observadas na presença de água e etanol.

O próximo passo foi o de conhecer o espectro de absorção do solvente (mistura de água + etanol + gotas de ácido acético) e compará-lo ao espectro do BTSE puro para verificar o posicionamento das referidas bandas. O espectro obtido aparece na Figura 62.

— Espectro do Solvente — Espectro do BTSE

Figura 62 - Espectro do Silano BTSE da Sigma-Aldrich sobreposto ao espectro do solvente (água + etanol + gotas de ácido acético).

Verificou-se que as bandas observadas anteriormente poderiam ser mantidas como bandas possíveis para monitoramento da hidrólise do BTSE. A questão agora era verificar a quais grupos funcionais do silano BTSE puro e seus compostos relacionados em solução aquo-etanólica essas bandas se referiam.

Com base em informações da literatura elaborou-se um comparativo entre as bandas de absorção observadas com as bandas identificadas na literatura, conforme mostra a Tabela 25.

Tabela 25 – Identificação das bandas de absorção observadas para monitoramento da hidrólise do BTSE no solvente (água + álcool + gotas de ácido acético).

Bandas de Absorção observadas (cm ⁻¹)	Bandas de absorção identificadas na literatura		
	Banda de absorção (cm ⁻¹)	Ligações a que se refere	Tipo de Vibração
765	760	Si — C e C — H	Estiramento
921	920	Si — OH	Estiramento
954	957	Si — O — C	Estiramento simétrico
1066	1070	Si — O — C	Estiramento assimétrico
1106	1110	Si — O — CH ₂ CH ₃	Estiramento assimétrico
1150	1147	Si — O — CH ₂ CH ₃	Estiramento assimétrico
1166	1167	Si — OEt	Estiramento assimétrico

Fontes: Sócrates (1994) e Zhengcai eta al., (1997)

Segundo Zhu et al. (2003) a banda de absorção na região de 1145 é atribuída também ao estiramento assimétrico da ligação Si—O nos grupos funcionais siloxanos do tipo SiOSi. Portanto esta banda também permitiria monitorar as reações de condensação. Seleccionando apenas a região de interesse do espectro de absorção e ampliando visualiza-se melhor as bandas de absorção observadas, conforme mostra a Figura 63.

Figura 63 – Detalhe das bandas de absorção do BTSE puro que se destacam do espectro do Solvente (álcool + água + gotas de ácido acético)

Devido à baixa concentração do silano na mistura (2%), havia uma dúvida se pelo menos uma das bandas possíveis do silano BTSE seria possível de ser monitorada. Para melhor visualizar as bandas do silano BTSE na mistura foi utilizada a calculadora de espectros, recurso disponível no Espectrômetro Spectrum One, que possibilitou a subtração das bandas de absorção do solvente das bandas de absorção do silano BTSE. Isto permitiu visualizar de forma bastante significativa as bandas em 1166, 1150, 1106 e 1068 cm^{-1} , referentes as ligações C—Si—OEt, a banda na região de 950 cm^{-1} , referente a ligação Si — OEt e a banda na região de 920 cm^{-1} , que representa a ligação Si — OH. As bandas selecionadas foram então utilizadas para monitorar a hidrólise do BTSE em função do tempo. Os espectros obtidos para diferentes tempos de hidrólise aparecem na Figura 64.

Figura 64 – Variação da intensidade de transmitância das bandas de absorção no infravermelho durante o processo de hidrólise do BTSE em função do tempo: — 14, — 21, — 30, — 40 e — 56 minutos.

Na Figura 64 os espectros com os picos maiores referem-se aos menores tempos de hidrólise, com o passar do tempo os picos de absorção que se referem às ligações do tipo C — Si — OEt vão diminuindo e os picos que representam a ligação Si — OH vão aumentando, conforme ilustram as Figuras 65 e 66.

Figura 65 - Detalhe que mostra as variações das bandas de absorção do silano BTSE nas regiões de 950cm⁻¹ e 920cm⁻¹ após os tempos de hidrólise de — 14, — 21, — 30, — 40 e — 56 minutos.

Isto foi uma confirmação de que essas bandas poderiam realmente ser utilizadas para monitorar as reações de hidrólise do silano BTSE no meio reacional em questão.

Figura 66 - Detalha que mostra as variações da banda de absorção do silano BTSE na região de 1068cm⁻¹ após os tempos de hidrólise de — 14, — 21, — 30, — 40 e — 56 minutos.

Como a banda de absorção na região de 1145cm⁻¹ pode representar também o estiramento das ligações do tipo Si — O — Si (ZHU et al. 2003) pode se verificar na Figura 64 que esta banda após cerca de 40 minutos de hidrólise assume intensidade superior a banda 1166cm⁻¹. No início do processo de hidrólise as bandas 1145 e 1166cm⁻¹ na forma de uma banda dupla, representam apenas o estiramento das ligações do tipo: Si — O — CH₂CH₃ de intensidades muito próximas. Com o passar do tempo pode-se observar que a intensidade da banda de absorção na região de 1145cm⁻¹ aumenta enquanto que a da região 1166cm⁻¹ diminui. Isto pode ser atribuído ao estiramento assimétrico da ligação Si—O nos grupos funcionais siloxanos do tipo SiOSi. Portanto esta banda (1145cm⁻¹) também permite monitorar as reações de condensação.

4.1.2 Tratamento dos dados de espectroscopia infravermelho

Os valores obtidos de transmitância das bandas nas regiões de 1067, 1106 e 1166 cm^{-1} para as reações de hidrólise do silano BTSE em pH=4, resultantes do módulo da diferença entre a transmitância da mistura menos a transmitância do solvente, foram coletados em função do tempo de hidrólise e os resultados aparecem na Tabela 26.

Tabela 26 - Valores de transmitância das bandas selecionadas para monitorar a hidrólise do BTSE.

Tempo de Hidrólise (min)	Módulos dos Valores de Transmitância Para Cada Banda de Absorção (Transmitância da Mistura – Transmitância do Solvente)			
	Silanol 921 cm^{-1}	Silano 1067 cm^{-1}	Silano 1106 cm^{-1}	Silano 1166 cm^{-1}
13,8	3,25	5,40	5,38	3,10
21,3	4,03	4,63	4,78	2,60
30,0	4,68	3,85	4,03	2,05
40,0	5,20	3,58	3,65	1,78
56,3	5,13	3,23	3,18	1,35
92,5	5,05	2,83	2,63	0,95
133,8	5,03	2,78	2,58	0,90
180,0	5,03	2,78	2,60	0,88
225,0	4,90	2,83	2,70	0,90

Colocando os valores obtidos de transmitância em função do tempo de hidrólise obtêm-se as curvas representadas na Figura 67.

Figura 67 – Monitoramento das reações de hidrólise do silano BTSE em pH=4 em função do tempo.

Com base na Figura 67 verifica-se que as transmitâncias das bandas 1067, 1106 e 1166 cm^{-1} variam de maneira muito semelhante, pois se referem ao mesmo tipo de ligação (Si — O — C) e apresentam um pico máximo de transmitância próximo a 90 minutos, depois do qual ocorre estabilização dos valores de transmitância. Isto sugere que a hidrólise do silano BTSE pode ser considerada completa, no meio reacional em questão, após 90 minutos.

Colocando em gráfico de correlação os valores de transmitância somente das bandas que se referem às ligações que sofrem o processo de hidrólise, isto é, as ligações do tipo Si — O — C, fixando do eixo das ordenadas a intensidade da banda 1067 cm^{-1} , observa-se que as bandas 1106 e 1166 cm^{-1} se correlacionam perfeitamente com a banda 1067 cm^{-1} , isto confirma que essas bandas se referem a um mesmo tipo de ligação, como mostra o gráfico da Figura 68.

Figura 68 – Correlação entre as bandas de absorção do BTSE que se referem ao mesmo tipo de ligação (Si – O – CH_2CH_3).

Como o coeficiente de correlação é bastante elevado ($>0,98$), qualquer uma dessas bandas poderia ser adotada para representar as reações de hidrólise do BTSE. Optou-se então por escolher a banda de absorção 1067cm^{-1} , que será considerada daqui por diante.

Tomando como base o gráfico de transmitância da banda de absorção 1067cm^{-1} , verifica-se que existem pelo menos três inclinações distintas para a variação da transmitância com o tempo, no período de 0 a 90 minutos, como mostra o gráfico da Figura 69.

Figura 69 – Variação da transmitância da banda a 1067cm^{-1} durante a hidrólise do BTSE em função do tempo de hidrólise.

A Figura 69 sugere que neste período a cinética das reações de hidrólise se processa com pelo menos três velocidades diferentes: uma etapa muito rápida que acontece no período de 0 a 30 minutos, uma segunda no período de 30 a ~55 minutos e uma terceira etapa mais lenta, que acontece no período de 55 a 92 minutos eq.(43 – 45).

Zhengcai et al. (1997) realizaram estudos da cinética de hidrólise do BTSE numa mistura contendo 25% (v/v) de BTSE, 50% (v/v) de etanol e 25% (v/v) de água e chegaram a conclusão que a hidrólise de BTSE neste meio ocorria no máximo até duas etapas, pois segundo eles a quantidade elevada de etanol inibia a ocorrência das demais etapas.

Observando a transmitância da banda na região de 921cm^{-1} , que representa o estiramento da ligação Si — OH, em relação a banda de absorção na região de 1067cm^{-1} , que representa as ligações Si — O — Et, verifica-se que a taxa de hidrólise das ligações Si — O — C e a taxa de geração dos grupos Si — OH caminham juntas até o tempo de hidrólise igual a 40 minutos, isto sugere que a partir deste ponto as reações de hidrólise continuam até atingir o máximo em 90 minutos, porém o máximo de hidroxilas ocorre no tempo de hidrólise de 40 minutos. A partir deste ponto podem estar ocorrendo as reações de condensação dos silanóis, que são indesejáveis, consumindo as hidroxilas dos silanóis para formar ligações do tipo: Si — O — Si. Esta reação é inconveniente, pois reduz o número de hidroxilas livres necessárias para reação com as hidroxilas do metal. Um ponto positivo observado é que a taxa de consumo das hidroxilas, por assim dizer, se estabiliza a partir do tempo de hidrólise de 40 minutos. Isto pressupõe que a partir deste ponto a taxa de geração de hidroxilas e consumo passam a ser semelhantes, conforme mostra a Figura 70.

Figura 70 - Variação da transmitância da banda de absorção na região de 921cm-1 em relação a banda na região de 1067cm-1.

Em função do exposto, o silano BTSE, no meio reacional em questão, estaria em condições ótimas para ser utilizado no tratamento do aço, após 40 minutos de hidrólise. Foram realizados mais alguns experimentos monitorando as reações hidrólise no solvente com diferentes valores de pH e os resultados aparecem na Figura 71.

Figura 71 - Influência do pH da solução na transmitância da banda de absorção na região de 1067cm⁻¹.

A Figura 71 mostra que para pH=3 a taxa de hidrólise do silano BTSE, monitorada pela banda 1067cm^{-1} , não favorece a hidrólise nos momentos iniciais. Isto pode ser verificado pelos pontos no intervalo entre 0 e 30 minutos, porém, a partir deste ponto a hidrólise prossegue rapidamente. Para pH=4 o máximo é atingido ao redor de 90min. Para pH=5 o meio mantém baixos níveis de transmitância ao longo do tempo, sugerindo taxas de hidrólise muito baixas levando a hidrólise total do BTSE após 220 minutos. Desta forma o pH ideal para hidrólise do silano BTSE no solvente em questão é 4.

4.2 TRATAMENTO ALCALINO

A seguir serão apresentados e discutidos os resultados experimentais obtidos nos estudos do tratamento alcalino, referente a matriz geral de ensaios apresentados na Tabela 20.

4.2.1 Tratamento estatístico dos dados de impedância obtidos no tratamento alcalino I

Utilizando a técnica de Espectroscopia de Impedância Eletroquímica – EIS foram levantados os diagramas de Nyquist dos filmes de BTSE desenvolvidos sobre os corpos-de-prova provenientes dos experimentos realizados no tratamento alcalino I. No total foram obtidos 27 diagramas que superpostos aparecem na Figura 72.

Figura 72 – Diagramas de impedância de Nyquist para os filmes protetivos de BTSE depositados sobre aço carbono pré-tratado com soluções alcalinas de NaOH em diferentes condições segundo o projeto fatorial de experimentos.

Como se observa fica difícil na Figura 72 fazer qualquer avaliação visual dos efeitos das variáveis do tratamento alcalino na variável de resposta. Em virtude disto optou-se utilizar o valor da impedância real (Z') em ohms.cm^2 na frequência de 0,031Hz conforme mostra a Tabela 27.

Uma análise mais detalhada dos dados permitiu verificar que os valores mais altos de impedância (Z') correspondiam aos tratamentos nos quais foram utilizadas as menores concentrações de NaOH e maiores tempos de imersão, conforme mostram as Figuras 73 e 74.

Figura 73 - Variação da impedância real (Z') dos filmes de BTSE com a concentração da solução alcalina para o tempo de imersão dos corpos de prova de 10min.

Figura 74 - Variação da impedância real (Z') dos filmes de BTSE com o tempo de imersão do corpo de prova de aço na solução alcalina de concentração 2,5%.

Tabela 27 - Matriz de ensaios do estudo do tratamento alcalino I com a resposta de impedância real (Z') em 0,031Hz.

n° RUN	ID	Concen- tração (%)	Conc. Cód (x1)	Tempo (min)	Tempo Cód (x2)	Tempe- ratura (°C)	Tempe- ratura Cód (x3)	Z' (ohm.cm ²)
1	L1	5,00	0	2	-1	50	0	244
2	I5	7,50	1	2	-1	50	0	546
3	O2	2,50	-1	10	1	30	-1	1704
4	B7	7,50	1	6	0	30	-1	461
5	B1	5,00	0	2	-1	70	1	317
6	O1	7,50	1	10	1	30	-1	368
7	O6	7,50	1	2	-1	30	-1	584
8	F7	5,00	0	10	1	30	-1	443
9	F4	5,00	0	2	-1	30	-1	318
10	I3	7,50	1	6	0	50	0	352
11	J2	2,50	-1	10	1	70	1	1564
12	J5	7,50	1	6	0	70	1	546
13	I4	7,50	1	2	-1	70	1	976
14	H3	2,50	-1	10	1	50	0	1197
15	H1	2,50	-1	6	0	70	1	1242
16	E1	5,00	0	6	0	30	-1	519
17	I6	5,00	0	6	0	50	0	296
18	C3	5,00	0	6	0	70	1	635
19	F1	2,50	-1	2	-1	50	0	1271
20	I7	5,00	0	10	1	50	0	863
21	L3	2,50	-1	6	0	50	0	1249
22	M6	2,50	-1	2	-1	70	1	496
23	H6	5,00	0	10	1	70	1	374
24	O5	2,50	-1	6	0	30	-1	461
25	C1	7,50	1	10	1	70	1	989
26	I2	7,50	1	10	1	50	0	1238
27	F5	2,50	-1	2	-1	30	-1	416

A análise estatística dos dados obtidos foi realizada através do software MINITAB13 e os resultados aparecem nas Tabelas 28 e 29.

Tabela 28 – Estimativa dos coeficientes de regressão da impedância real (Z') obtida na frequência de 0,031Hz para os filmes de BTSE em função das variáveis codificadas: concentração da solução alcalina (x1), tempo de imersão na solução alcalina (x2) e temperatura da solução alcalina (x3).

Termo	Coeficiente	Desvio Padrão da Estimativa (SE)	Student (t)	Probabilidade (p)
Termo constante	435,071	157,72	2,758	0,013
x1	-196,708	73,01	-2,694	0,015
x2	198,409	73,01	2,718	0,015
x3	103,616	73,01	1,419	0,174
x1*x1	424,638	126,46	3,358	0,004
x2*x2	132,313	126,46	1,046	0,310
x3*x3	-116,530	126,46	-0,921	0,370
x1*x2	-149,445	89,42	-1,671	0,113
x1*x3	31,453	89,42	0,352	0,729
x2*x3	-4,924	89,42	-0,055	0,957

$$R^2 = 65,9\%$$

Com base na estimativa dos coeficientes de regressão verifica-se na coluna de probabilidades que os coeficientes estimados para o termo constante, as variáveis individuais x1 e x2 e para o termo quadrático x1*x1 são significativas, pois estão dentro do nível de confiança de 98,7%, 98,5%, 98,5% e 99,6% (significância de 1,3%, 1,5%, 1,5% e 0,4%) respectivamente. Existe uma suspeita que a interação x1*x2 é significativa ou importante, pois a estimativa do respectivo coeficiente está dentro do nível de confiança de 88,70%. Segundo Box et al. (1978) pág. 109 coeficientes estimados com níveis de confiança da ordem de 80%, deve se suspeitar que são importantes para o modelo, em virtude disto podem ser considerados no modelo. Isto vale também para a variável individual x3, cuja estimativa está dentro

do nível de confiança de 82,6%.

Tabela 29 – Análise de variância para a análise de regressão da impedância real (Z') obtida a 0,031Hz para os filmes de BTSE em função das variáveis codificadas x_1 , x_2 e x_3 .

Fonte	Graus de Liberdade	Somas Quadráticas	Adj SS	Adj MS	Coeficiente de Fisher Para um nível de confiança de 95% (F)	Probabilidade (p)
Regressão	9	3146926	3146926	349658	3,64	0,010
Linear	3	1598336	1598336	532779	5,55	0,008
Quadrática	3	1268423	1268423	422808	4,41	0,018
Interação	3	280168	280168	93389	0,97	0,428
Erro Resid	17	1631133	1631133	95949	-	-
Total	26	4778059	-	-	-	-

Com base na análise de variância da regressão verifica-se na coluna de probabilidades da Tabela 29 que a regressão como um todo é significativa, pois está dentro do nível de confiança de 99%. Os termos lineares e quadráticos também são significativos, pois estão dentro do nível de confiança 99,2% e 98,2% respectivamente. Já as interações de duas variáveis não são.

Com base nesses dados, foi possível verificar que a concentração tem efeito negativo, isto é, quanto menor a concentração da solução alcalina maior é o valor da impedância e conseqüentemente melhor é a qualidade do filme protetivo desenvolvido. Já o tempo de imersão tem efeito positivo. No caso da temperatura pode-se considerar um leve efeito positivo.

Para testar se os efeitos obtidos estavam relacionados às variáveis estudadas e não tão somente a variações aleatórias inerentes ao processo, foi utilizado o teste de normalidade para verificar se esses efeitos diferiam significativamente de zero, conforme mostra a Figura 75.

Figura 75 – Distribuição normal dos efeitos verificados no tratamento alcalino I: tempo e concentração da solução alcalina.

Para o nível de confiança de 95% pode-se concluir que o efeito da concentração da solução alcalina e o tempo de imersão são significativos, isto é, diferem significativamente de zero e a temperatura não é significativa.

Como o teste de normalidade indica que somente os efeitos correspondentes a concentração e ao tempo de imersão são significativos, pode-se estabelecer com base nesta informação, um modelo matemático/estatístico básico, que representa a variação da impedância com a concentração (x_1), tempo (x_2) e temperatura (x_3) eq.(47).

$$Z_{\text{est}} = 435,071 - 196,708x_1 + 198,409x_2 + 103,616x_3 + 424,638x_1^2 \quad (47)$$

Onde: Z_{est} = Impedância Estimada

(*) *Modelo vale para as variáveis codificadas*

Este modelo básico foi avaliado através do teste de normalidade dos resíduos $(Z - Z_{est})$ obtidos, conforme demonstram as Figuras 76 e 77.

Figura 76 – Distribuição normal dos resíduos para o modelo básico representado pela eq.(47) .

Foi verificada também a independência desses resíduos com relação a ordem de execução dos experimentos, conforme mostra a Figura 77.

Figura 77 – Distribuição sequencial dos resíduos para o modelo básico representado pela eq.(47) segundo a ordem de execução .

O gráfico da Figura 77 mostra que não existe uma tendência dos residuais darem para mais ou para menos, isto é, oscilam em torno do zero, que se configura numa situação ideal, onde os valores dos residuais são independentes da ordem de execução dos experimentos.

Por outro lado foi possível também verificar a relação da impedância real (Z') com as variáveis: Tempo e Concentração através da superfície de resposta representada na Figura 78.

Figura 78 - Superfície de resposta da Impedância Z em função das variáveis codificadas referente ao estudo do tratamento alcalino I.

A figura 78 mostra que para valores baixos de concentração da solução alcalina e tempos de imersão altos são obtidos os melhores valores de impedância das camadas protetivas.

Este modelo pode ser utilizado para prever a impedância na frequência de 0,031Hz para valores dados de concentração (C) e tempo de imersão (t) na solução alcalina eq.(47).

Determinando agora a derivada do modelo proposto eq.(47) em relação a variável codificada da concentração (x_1), considerando as demais variáveis constantes obtem-se a expressão representada pela eq.(48).

$$(dZ_{est}/dx_1) = -196,708 + 849,276 x_1 \quad (48)$$

Igualando esta expressão a zero obtém-se um valor de concentração codificada na qual a impedância real é mínima eq.(49).

$$x_1 = 0,232$$

$$x_1 = \frac{C - 5}{2,5}$$

$$C = 5,6\% \quad (49)$$

Isto quer dizer que para concentrações da ordem de 6% a impedância (Z_{est}) seria mínima, que certamente não interessa para esta aplicação.

Para comparar os valores de impedância obtidos através do modelo real foram escolhidas duas situações extremas do tratamento alcalino: a primeira representa a melhor condição testada, com a concentração da solução alcalina $C=2,5\%$ e tempo de imersão $t=10\text{min}$, a segunda a pior condição avaliada: $C=7,5\%$ e $t=2\text{min}$. Os valores médios de impedância real (Z') obtidos experimentalmente nessas condições e os respectivos valores de impedância (Z'_{est}) estimados através do modelo proposto estão representados na Figura 79.

Figura 79 - Valores médios experimentais de impedância obtidos em condições extremas e os respectivos valores de impedância estimados através do modelo.

concentrações da solução alcalina de 2,5%.

4.2.2 Tratamento estatístico dos dados de impedância obtidos no tratamento alcalino II

Os testes realizados até então estavam indicando que os melhores resultados de impedância estavam sendo obtidos com concentrações baixas da solução alcalina e tempos de imersão maiores.

Decidiu-se então elaborar um segundo plano de experimentos para verificar o efeito da utilização de concentrações mais baixas do que 2,5% e tempos de imersão maiores que 10min, fixando a temperatura em 50°C. No total foram planejados e executados 9 experimentos sendo duas variáveis em três níveis, conforme mostra a Tabela 30.

Tabela 30 - Matriz geral de ensaios do tratamento alcalino II.

Identificação da Amostra	Tempo de Imersão na Solução Alcalina (min)	Concentração da Solução Alcalina (%)
J3	10	0,1
N2	10	1,3
J1	10	2,5
O7	15	0,1
N3	15	1,3
G3	15	2,5
K2a	20	0,1
C6	20	1,3
E3	20	2,5

Utilizando a técnica de Espectroscopia de Impedância Eletroquímica – EIS foram obtidos os diagramas de Nyquist para as camadas desenvolvidas com o uso do silano BTSE sobre os corpos de prova provenientes do tratamento alcalino II. No total foram obtidos nove diagramas que sobrepostos aparecem na Figura 80.

Figura 80 – Diagramas de impedância de Nyquist obtidos para os filmes de BTSE desenvolvidos após submeter os corpos de prova de aço às condições do tratamento alcalino II.

Aparentemente foi verificada a mesma tendência em relação ao tratamento alcalino I, isto é, os valores mais altos de impedância (Z') correspondiam aos tratamentos nos quais foram utilizadas as menores concentrações de NaOH e maiores tempos de imersão.

Os valores da impedância obtidos na frequência de 0,031 Hz aparecem na Tabela 31.

Tabela 31 - Apresenta a ordem na qual foram executados os experimentos e os resultados de impedância obtidos na frequência de 0,031Hz.

nº RUN	ID	Tempo (min)	Tempo Ccd.	Concentração (%)	Conc. Cod.	Z' (ohm.cm ²)
1	K2a	20	1	0,10	-1	2254
2	E3	20	1	2,50	1	1890
3	O7	15	0	0,10	-1	944
4	J1	10	-1	2,50	1	996
5	N3	15	0	1,30	0	948
6	C6	20	1	1,30	0	1571
7	J3	10	-1	0,10	-1	1843
8	N2	10	-1	1,30	0	991
9	G3	15	0	2,50	1	838

Para se ter uma idéia mais quantitativa realizou-se a análise estatística fatorial dos dados conforme mostra a Tabela 32.

Tabela 32 – Análise fatorial e estimativa dos coeficientes de regressão para Z' em função do tempo e concentração.

Termo	Efeito	Coeficiente	Desvio Padrão da Estimativa (SE)	Student (t)	Probabilidade (p)
Constante		1363,9	170,2	8,01	0,000
Tempo (min)	628,0	314,0	208,4	1,51	0,192
Concentração (%)	-438,9	-219,4	208,4	-1,05	0,341
Tempo (min) x Concentração (%)	241,0	120,5	255,3	0,47	0,657

Com base nesses dados verificou-se que o tratamento alcalino II não apresentou efeitos significativos. O teste de normalidade para os efeitos obtidos confirma que nenhum deles é significativo conforme pode-se observar na Figura 81.

Figura 81 – Distribuição dos efeitos padronizados obtidos no tratamento alcalino II.

Foram realizados mais alguns testes com concentrações ainda menores e verificou-se que os corpos de prova nessas concentrações vão adquirindo uma

coloração escura prejudicando a aparência, que é uma característica de qualidade importante dos laminados de aço carbono.

Os resultados de impedância obtidos nos estudos do Tratamento Alcalino indicam que as condições de concentração e tempo de imersão afetam de maneira significativa a qualidade protetiva das camadas desenvolvidas a partir de silanos hidrolizados. Esta influência está relacionada basicamente a quantidade de sítios ativos hidroxilados do tipo Fe – OH existentes na camada de passivação, desenvolvida durante o tratamento alcalino, cuja formação de espécies do tipo Fe – OH em meio alcalino haviam sido previstas nos trabalhos de Pourbaix (1965), Armstrong et al. (1972) e mais recentemente por Muller et al., (1994) e Beverskog et al. (1996).

Os resultados obtidos mostram que soluções alcalinas concentradas dificultam a formação da camada de passivação. Isto está de acordo com as previsões termodinâmicas estabelecidas por Pourbaix (1965) e mais tarde revisadas e confirmadas por Beverskog et al. (1996). Para valores elevados de pH ocorre a corrosão do ferro, gerando íons hidroxilados solúveis do tipo $\text{Fe}(\text{OH})^{2-}$ e não aderentes a superfície do metal, reduzindo a presença dos sítios ativos hidroxilados (Fe – OH) tornando a camada de passivação mais permeável a passagem da corrente de corrosão. Isto está de acordo com as previsões estabelecidas por Giddey et al. (2001) de que a corrente de corrosão depende da espessura, porosidade e estabilidade do filme de passivação do aço e que a estabilidade da camada de passivação diminui com o aumento da concentração da solução alcalina.

No sentido de verificar melhor o fenômeno de passivação do aço em soluções alcalinas, decidiu-se realizar ensaios potenciodinâmicos levantando as curvas de polarização de amostras de aço imersas em soluções alcalinas em diferentes concentrações, Figura 82.

Figura 82 – Curvas de polarização do aço em soluções alcalinas de NaOH em diferentes concentrações.

A Figura 82 mostra que quanto maior a concentração da solução alcalina maior é a corrente de passivação e, conseqüentemente, maior é a corrente de corrosão, que não favorece a deposição dos silanos hidrolizados. Isto está de acordo com as previsões termodinâmicas de Beverskog et al. (1996) que prevê a dissolução da camada de passivação com o aumento da concentração da solução alcalina deslocando o equilíbrio representado pela equação eq.(50) no sentido de dissolução da camada de passivação.

Embora muito próximos, é possível perceber também que para soluções menos concentradas há uma tendência do potencial caminhar no sentido mais positivo favorecendo a formação da camada de passivação.

4.3 TRATAMENTO DOS DADOS DE IMPEDÂNCIA DO ESTUDO DAS CONDIÇÕES DE CURA DO FILME DE BTSE

Utilizando a técnica de Espectroscopia de Impedância Eletroquímica – EIS foram levantados os diagramas de Nyquist dos filmes de BTSE desenvolvidos sobre os corpos de prova provenientes dos experimentos planejados, relacionados na Tabela 22, onde variou-se as condições de cura do silano BTSE. No total foram obtidos nove diagramas que superpostos aparecem na Figura 83.

Figura 83 - Os diagramas de impedância de Nyquist para os ensaios do projeto fatorial de experimentos do estudo da cura do filme de BTSE.

Verificou-se que os maiores valores de impedância correspondiam às temperaturas nas quais os filmes de silano foram curados a 140°C, como mostra a Figura 84.

Figura 84 - Valores médios da impedância real obtidos na frequência de 0,030Hz para diferentes temperaturas de cura da camada de silano.

Os valores de impedância real obtidos na frequência de 0,030Hz aparecem na Tabela 33.

Tabela 33 - Matriz geral de ensaios planejados e respostas em Z real a 0,030Hz para o estudo das condições de cura.

Ordem de execução dos ensaios	Identificação da Amostra	Temperatura de Cura (°C)	Tempo de Cura (min)	Z Impedância Real (ohm.cm ²)
1	100	100	15	871
2	131	140	30	1360
3	123	140	15	1504
4	164	140	5	1947
5	118	180	30	1502
6	106	180	15	1121
7	108	100	5	790
8	150	100	30	1015
9	122	180	5	1081
10	150(*)	100	30	882
11	118(*)	180	30	1654

(*) Ensaios feitos em réplica

Com base nos dados obtidos utilizou-se o software MINITAB13 para obtenção da superfície de resposta que aparece representada na Figura 85.

Figura 85 – Superfície de resposta da impedância real (Z') dos filmes de BTSE curados a diferentes condições de temperatura e tempo de cura.

A Figura 85 mostra que a variação da impedância com a temperatura é muito mais significativa do que com o tempo de imersão e que a impedância máxima é obtida para temperaturas ao redor de 150°C

Os parâmetros quantitativos da análise de regressão aparecem na Tabela 34.

Tabela 34 – Coeficientes de regressão dos dados de impedância real a 0,030Hz em função das variáveis temperatura e tempo de cura do filme de BTSE.

Termo	Coeficiente	Desvio Padrão da Estimativa (SE)	Student (t)	Probabilidade (p)
Constante	-6910,84	3163,64	-2,184	0,081
Temperatura (°C)	132,16	45,54	2,902	0,034
Tempo (min)	-81,66	77,99	-1,047	0,343
Temperatura (°C) x Temperatura (°C)	-0,46	0,16	-2,882	0,035
Tempo (min) x Tempo (min)	1,34	1,75	0,765	0,479
Temperatura (°C) x Tempo (min)	0,28	0,31	0,899	0,410
$R^2 = 75,7\%$				

Com base na coluna de probabilidades da Tabela 34 verifica-se que a estimativa do termo constante é importante para o modelo dentro do nível de

confiança de 92% e que a estimativa do coeficiente de regressão para a variável temperatura e do coeficiente do termo quadrático da variável temperatura são também importantes para o modelo dentro do nível de confiança de 96,6% e 96,5% respectivamente.

Foi realizada também a análise de variância para regressão da impedância em função da temperatura de cura e do tempo de cura conforme mostra a Tabela 35.

Tabela 35 – Análise de variância dos dados de impedância real (Z') obtida na frequência de 0,031Hz em função das variáveis temperatura e tempo de cura dos filmes de BTSE.

Fonte	Graus de Liberdade	Somas Quadráticas	Adj SS	Adj MS	Coeficiente de Fisher Para um nível de confiança de 95% (F)	Probabilidade (p)
Regressão	5	2195844	2195844	439169	3,11	0,119
Linear	2	857941	1392088	696044	4,94	0,065
Quadrático	2	1223884	1223884	611942	4,34	0,081
Interação	1	114019	114019	114019	0,81	0,411
Erro Residual	5	704814	704814	140963		
“Lack-of-Fit	3	662016	662016	220672	10,31	0,090
Erro Puro	2	42799	42799	21399		
Total	10	2900658				

Com base na coluna de probabilidades (p) da Tabela 35 verifica-se que a regressão como um todo é importante para o modelo dentro do nível de confiança de 88,1% e que também os termos lineares e quadráticos são importantes para o modelo dentro do nível de confiança de 93,5% e 91,9% respectivamente..

Com base na análise de dados efetuada pode-se propor o modelo representado pela eq.(51).

$$Z_{\text{est}} = -6910,84 + 132,16 \cdot T - 0,46 \cdot T^2 \quad (*) \quad (51)$$

Onde: Z_{est} = Impedância Estimada

T = Temperatura de cura dos filmes de BTSE

() Modelo vale para as variáveis reais*

Verifica-se que o modelo tem um ponto de máximo para a temperatura. Derivando-se a eq.(51) em relação a temperatura e igualando a zero obtém-se a expressão representada pela eq.(52)

$$132,16 - 0,92 \cdot T = 0 \quad (52)$$

$$\Rightarrow T = 143^\circ\text{C}$$

Portanto a temperatura de cura ideal para o silano BTSE depositado sobre o aço carbono é da ordem de 140°C . Isto está de acordo com as previsões de Van Ooij et al. (2001) e Franquet et al.(2003) que verificaram que o aumento da temperatura de cura implica no aumento da impedância real das camadas desenvolvidas a partir do silano BTSE, o motivo deste aumento está no adensamento do filme devido a ocorrência das ligações de condensação dos silanóis com as hidroxilas do metal e às ligações de “cross linking”.

Durante o tempo de cura ocorre a perda de moléculas de água deixando o filme com características hidrófobas e protetivas contra a corrosão.

Van Ooij et al. (2001) estudou a cura de filmes de BTSE a temperaturas da ordem de 100°C e verificou que a cura se dá por completa após o tempo de 4 horas.

Este tempo no entanto é demasiadamente longo para aplicação em processos contínuos de fabricação de chapas de aço.

Por outro lado Franquet et al.(2003) estudaram a cura de filmes de BTSE a temperaturas da ordem de 200°C e verificaram que a cura se dá por completa por volta de 30 minutos nesta temperatura.

Neste estudo verificou-se que a temperatura passa por um ponto ótimo ao redor de 140°C e que para temperaturas superiores a esta ocorre uma diminuição da impedância real dos filmes de BTSE. O que pode estar ocorrendo neste caso é a ocorrência das reações de “cross linking” e adensamento dos filmes de BTSE para temperaturas que variam de 100 a 140°C , com a formação de ligações resistentes a

água do tipo Si – O – Si tornando o filme menos hidrofílico. Para temperaturas superiores a 140°C a impedância dos filmes de BTSE cai possivelmente devido à ruptura das ligações do tipo Si – O – Si tornando o filme menos resistente a água e mais poroso.

Representando as variações do módulo da impedância e do ângulo de fase em função da frequência para os filmes de BTSE curados sobre aço carbono à 140°C, obtém-se os diagramas de Bode representados na Figura 86.

Figura 86 – Diagramas de impedância de Bode para os de filmes de BTSE depositados sobre aço carbono curados a diferentes temperaturas com o mesmo tempo de cura: (a) variação da impedância com a frequência (b) variação do ângulo de fase com a frequência.

Através dos diagramas de Bode verifica-se que a impedância aumenta com a temperatura, atingindo um máximo em 140°C. Este aumento de impedância pode ser atribuído em grande parte ao aumento das características capacitivas do filme de BTSE, conforme mostra a Figura 86 (b), com ângulo de fase elevados por larga faixa de frequências.

4.4 CIRCUITO ELÉTRICO EQUIVALENTE UTILIZADO PARA AJUSTE DOS DADOS DE IMPEDÂNCIA DOS FILMES DE BTSE OBTIDOS NO ESTUDO DO TRATAMENTO ALCALINO I

O circuito elétrico equivalente normalmente utilizado para representar o sistema em que se tem um substrato metálico revestido com um filme barreira protetivo é o representado na Figura 17 pg.32 (vide revisão da literatura). Os resultados de impedância obtidos para os filmes de BTSE são apresentados nas Figuras 87 e 88.

Figura 87 – Diagramas de impedância de Nyquist das amostras B1, I4 e O2 do projeto fatorial de experimentos do estudo do tratamento alcalino I.

Figura 88 – Diagramas de Impedância de Bode das amostras B1, I4 e O2 do projeto fatorial de experimentos do estudo do tratamento alcalino I: (a) variação do módulo da impedância com a frequência (b) variação do ângulo de fase com a frequência.

Com base na representação de Bode da Figura 88 verifica-se que o circuito elétrico equivalente tem uma única constante de tempo (RC), devido apresentar um único pico no ângulo de fase. Por outro lado, os diagramas de Nyquist

da Figura 87 apresentam arcos capacitivos deformados, indicando a possibilidade de haver mais de um processo ou constante de tempo ocorrendo simultaneamente, que não puderam ser diferenciados. Em vista disso, foi utilizado um circuito elétrico equivalente simples, como o apresentado na Figura 89.

Figura 89 – Circuito elétrico equivalente que representa os filmes de BTSE curados sobre aço (SCHAFTINGHEN et al., 2004).

Deve-se salientar que nesse circuito a capacitância da dupla camada foi substituída por um elemento de fase constante (CPE) podendo-se dessa forma levar em conta as heterogeneidades da superfície do aço recoberto por um filme com defeitos.

O comportamento não ideal do elemento capacitivo que representa o filme de silano também foi verificado por Franquet et. al (2003), Van Ooij et. al (2001) e Schaftinghen et al. (2004) no estudo de circuitos equivalentes para representar filmes de silanos aplicados sobre metais. Sugeriram a utilização do elemento de fase constante (CPE) no lugar do elemento capacitivo, para representar a capacitância do filme de silano.

Utilizando os recursos do software Zview2 foram feitas diversas simulações com os dados experimentais de impedância, utilizando o modelo de circuito elétrico equivalente de Mansfeld (Figura 17) e o circuito simples proposto na Figura 89 e o melhor grau de ajuste foi obtido com o modelo simples, conforme mostra a Figura 90.

Figura 90 – Comparação entre os diagramas de Nyquist obtidos experimentalmente com os diagramas obtidos através do modelo matemático.

A Tabela 36 mostra os valores dos elementos do circuito equivalente para os ajustes mostrados na Figura 90.

Tabela 36 - Valores dos elementos do circuito equivalente e respectivos erros de ajuste.

Amostra	R_{el} (Ω)	CPE-T (F)	CPE-P	R_p (Ω)
B1	24	0,0044	0,62	478
	%erro=0,73	%erro=1,93	%erro=1,16	%erro=4,08
I4	29	0,00079	0,81	1077
	%erro=0,61	%erro=1,49	%erro=0,57	%erro=1,53
O2	25	0,00040	0,72	1921
	%erro=0,62	%erro=1,26	%erro=0,42	%erro=1,30

O ajuste foi realmente muito bom em vista dos baixos valores de erro dos elementos obtidos pelo ajuste. Os valores de CPE-P estão abaixo de 1, indicando realmente o afastamento do comportamento ideal de um capacitor, justificando o emprego do CPE no lugar de um capacitor ideal.

4.5 PROPOSIÇÃO DE UM MODELO FÍSICO PARA O FILME DE BTSE SOBRE AÇO CARBONO

Com base nos resultados de ajuste dos dados de impedância, pode-se propor um modelo físico para o filme de BTSE, que seria constituído de uma única camada não homogênea e apresentando defeitos, conforme ilustra a Figura 91.

Figura 91 – Modelo físico proposto para o filme de BTSE aplicado sobre aço carbono.

Este modelo físico do filme de BTSE é coerente com o circuito elétrico equivalente usado representado pela Figura 89.

A confirmação da existência do filme de BTSE foi realizada através da técnica de EDS por meio de microsonda eletrônica (Electron Probe Microanalyser - EPMA), acoplada ao microscópio eletrônico de varredura (MEV). Utilizou-se para isto o equipamento JXA – 8900R da JEOL existente na Cosipa. Este equipamento permitiu a obtenção de micrografias e a análise elementar da superfície do aço.

Partiu-se de uma amostra de aço carbono na qual foi depositado o filme de BTSE (amostra O2 utilizada no estudo do tratamento alcalino I). Esta amostra foi dividida em duas partes: na primeira foram mantidas as características originais do filme de BTSE e a segunda o filme foi removido através de lixamento. As micrografias com aumento de 40 vezes para cada uma dessas superfícies aparecem ilustradas na Figura 92.

Figura 92 – Micrografias eletrônicas obtidas através de imagem de elétrons secundários (SEI) de duas superfícies de uma amostra de aço: com filme de BTSE (a) e lixada (b).

A Figura 92(a) mostra que o filme de BTSE não é homogêneo.

A análise elementar da superfície com BTSE e da porção lixada aparecem representadas qualitativamente pelos espectros das Figuras 93 e 94 respectivamente.

Figura 93 – Análise elementar qualitativa da superfície de aço carbono com o filme de BTSE.

Figura 94 – Análise elementar qualitativa da superfície de aço carbono lixada

Comparando as Figuras 93 e 94 verifica-se que na superfície tratada com o silano BTSE existe a presença do elemento silício e oxigênio e uma presença mais acentuada de carbono, elementos característicos da molécula de BTSE. Isto comprova a existência deste tipo de composto na superfície do aço.

Variações na energia do feixe primário da microsonda eletrônica para menores valores (1kV) que incide sobre uma amostra de aço na qual foi depositado um filme de BTSE, torna possível obter uma imagem capaz de revelar a camada de

silano, conforme mostra a Figura 95.

Figura 95 – Micrografias eletrônicas através de imagem de elétrons secundários (SEI) de uma superfície de aço tratada com o silano BTSE, obtidas com diferentes níveis de energia do feixe: (a) 15kV e (b) 1kV.

A Figura 95 mostra que quando se diminui a energia da radiação primária, inibe-se a emissão de elétrons secundários dos elementos mais pesados, como é o caso do Fe, que constitui a grande parte do substrato metálico, o mesmo não acontece na mesma intensidade com os elementos mais leves, como é o caso do Si, C e O, constituintes da camada de silano. Com esta diferença de emissão é possível verificar a existência do filme de silano, representado pela Figura 95(b), atenuando as imperfeições do substrato metálico representado pela Figura 95(a). Esta é uma técnica muito interessante para estudo de filmes orgânicos sobre superfícies de elementos pesados.

Para investigar melhor a questão de falhas no filme de BTSE, propostas no modelo, decidiu-se observar uma amostra de aço tratada com BTSE em microscópio elétrico (amostra I4 utilizada no estudo do tratamento alcalino). Empregando a técnica de imagem por elétrons secundários (SEI) verificou-se a existência de falhas na camada de silano, conforme ilustra a Figura 96.

10 μ m

Detalhe de uma falha verificada no filme de BTSE depositado sobre aço carbono com aumento de 2000 X.

Observando-se a Figura 96 verifica-se uma falha no filme de BTSE da ordem de 10 micrometros. É interessante observar também que a espessura do filme é muito fina, estimado pela escala da figura como algo entre (0,1 – 0,3) μ m, semelhante aos valores encontrados por Van Ooij et al. (1998) e Child et al. (1999).

5. CONCLUSÕES

5.1 A hidrólise do silano BTSE em solução aquo-etanólica a 2% ocorre de forma ideal em pH=4. Em pH=6 a velocidade é baixa e em pH=3 a reação não ocorre de maneira satisfatória .

5.1 O tempo de hidrólise total do silano BTSE em solução aquo-etanólica a 2% e pH=4 se dá em 90 minutos, porém as reações de condensação dos silanóis oriundos da hidrólise iniciam-se após 40 minutos. Desta forma conclui-se que o tempo ideal para hidrólise do silano BTSE é 40 minutos.

5.3 O tempo de imersão do aço na solução alcalina apresentou um efeito positivo havendo uma indicação clara de que para tempos de imersão maiores o resultado é melhor. O tempo de 10 minutos de imersão para um processo industrial contínuo pode ser considerado aceitável.

5.4 A concentração da solução alcalina também apresentou um efeito significativo e negativo, isto é, quanto menor a concentração da solução alcalina maiores são os valores de impedância obtidos. Devido ao fato de não ter sido verificado qualquer efeito da concentração para valores menores que 2,5%, estabeleceu-se este valor de concentração como ideal para o tratamento alcalino.

5.5 Em vista de a temperatura da solução alcalina não ter mostrado qualquer efeito na impedância das camadas de silano desenvolvidas, o ideal é que se trabalhe então à temperatura ambiente para se evitar o desperdício de energia.

5.6 As variações verificadas na impedância real dos filmes desenvolvidos em função do tratamento alcalino acham-se relacionadas à presença de hidroxilas na camada do aço. Isto é, a presença de hidróxidos é essencial para formação dos filmes protetivos a base de silanos.

5.7 A temperatura é o principal parâmetro que influencia na cura do silano BTSE.

Com base nos dados obtidos verificou-se que a temperatura ótima para cura do filme de silano desenvolvido sobre o aço carbono é de 140°C. Em temperaturas superiores a esta (~180°C) há uma diminuição do caráter protetivo do filme e isto pode ser atribuído ao rompimento das ligações do tipo Si-O-Si.

5.8 O bom ajuste dos dados experimentais de impedância com o modelo matemático de circuito elétrico equivalente, constituído de uma única constante de tempo (RC), permite propor um modelo físico estrutural para o filme de BTSE desenvolvido nessas condições sobre o aço carbono, constituído de uma única camada não homogênea e com falhas.

5.9 A diminuição na energia da radiação primária do feixe de elétrons no MEV, na obtenção de micrografias eletrônicas por imagem de elétrons secundários (SEI), permitiu revelar a existência do filme de silano aplicado sobre o aço carbono.

6. SUGESTÕES PARA FUTUROS TRABALHOS

6.1 Estudar o BTSE como protetivo temporário com exposição de corpos de prova de aço carbono revestidos e expostos em diferentes atmosferas e ensaios acelerados de câmara úmida.

6.2 Aplicar um sistema de pintura sobre o pré-tratamento de silano sobre aço carbono e avaliar a resistência à corrosão, aderência e flexibilidade do sistema.

6.3 Estudar outros silanos para proteção do aço carbono, estudando sua hidrólise e condição de cura.

7. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ALAGAR, M.; BILAL, I.M.; MOHAN, V. Silicate esteres with additives as temporary protectives on steel surfaces. **British Corrosion Journal**, London, v. 34, n. 1, p. 75 – 79, 1999.

ARMSTRONG, R.D, WRIGHT, J.D. Impedance studies of polyethylmetacrylate coatings formed upon. **Corrosion Science**, Oxford, v. 33, n. 10, p. 1529-1539, 1992.

ARMSTRONG, R.D.; BAURHOO, I. Solution soluble species in the operation of the iron electrode in alkaline solution. **Journal Electroanalytical Chemistry**, Amsterdam, v. 34, n.1, p. 41-46, Jan., 1972.

BARBOSA, E. **Reprodução da experiência da gota salina**. São Bernardo do Campo: Faculdade de Engenharia Industrial (FEI), Laboratório de Química do Centro Universitário, 2003. (Relatório Parcial).

BEVERSKOG, B.; PUIGDOMENECH, I. Revised pourbaix diagrams for Iron at 25 – 300°C. **Corrosion Science**, Oxford, v. 38, n. 12, p. 2121-2135, Dec., 1996.

BEXELL, U.; OLSSON, M. Characterization of a non-organofunctional silane film deposited on Al, Zn and Al-43.4Zn-1.6Si alloy-coated steel: Part II. Interfacial characterization by ToF-SIMS and AES. **Surface and Interface Analysis**, London, v. 31, n. 3, p. 223-231, Mar., 2001.

BOB, R.; LOVEDAY, D.; PETERSON, P. **Electrochemical Impedance Spectroscopy (EIS)**. Warminster. 2005. Apresenta as teorias básicas da técnica de impedância eletroquímica. Disponível em <<http://www.gamry.com>>. Acesso em: 22 jul. 2005.

BOX, G.E.P.; HUNTER, W.G.; HUNTER, J.S. **Statistics for Experimenters**: an introduction to design data analysis and model bulding, 1.ed. New York: John Wiley and Sons, 1978. 653p.

BRITISH STANDARDS. **BS 1133**: packaging code: temporary protectives and their aplication. London: British Standards International, 1991. Subsection 6.2.

CHILD, T. F.; VAN OOIJ, W. J. Application of silane technology to prevent corrosion of metals and improve paint adhesion. **TRANSACTIONS OF THE INSTITUTE OF METAL FINISHING**, London, v. 77, n. 2, p. 64-70, Mar. 1999.

COLEMAN, W. F. **Simplified pourbaix diagram of iron**. Wellesley. Apresenta os trabalhos desenvolvidos pelo Departamento de Química do Wellesley College. Disponível em <<http://www.wellesley.edu/chemistry>>. Acesso em 05 de ago. 2005.

CUNLIFFE, A.V.; EVANS, S.; TOD, D.A.; TORRY, S.A.; WYLIE, P. Optimum preparation of silanes for steel pre-treatment. **International Journal of Adhesion & Adhesives**, Guildford, Inglaterra, v. 21, n. 4, p. 287-296, 2001.

DUARTE, R.; CABRAL, A. M.; MONTEMOR, M. F.; FERNANDES, J. C. S.; FERREIRA, M. G. S. **Environmentally friendly pré-treatmensts for aluminium alloys**. Lisboa: Instituto Superior Técnico, 2002 (Relatório, 1049-001).

EVANS, U.R. **The Metal Industry**. London, 1926. p. 481-482, 507-508.

FRANQUET, A.; PEN, C.L.; TERRYN, H.; VEREEKEN, J. Effect of bath concentration and curing time on the structure of non-functional thin organosilane layers on aluminium. **Electrochimica Acta**, New York, v. 48, n.9, p. 1245-1255, Apr., 2003.

FRANQUET, A.; TERRY, H.; VEREEKEN, J. IRSE Study on effect of thermal curing on the chemistry and thickness of organosilane films coated on aluminium. **Applied Surface Science**, Amsterdam, v. 211, n.1-4. p. 259-269, Apr., 2003.

FRANQUET, A.; LAET, J.; SCHARAM, T.; TERRY, H.; SUBRAMANIAN, V.; VAN OIJ, W.J.; VEREECKEN, J. Determination of the thickness of thin silane films on aluminium surfaces by means of spectroscopic ellipsometry. **Thin Solid Films**, n.384, p. 37-45, 2000.

GIDDEY, S.; CHERRY, B.; LAWSON, F.; FORSYTH, M. Stability of oxide films formed on mild steel in turbulent flow conditions of alkaline solutions at elevated temperatures. **Corrosion Science**, Oxford, v. 43, n.8, , p. 1497-1517, Aug., 2001.

HASU, C. H.; MASFIELD, F. Concerning the conversion of the constant phase element parameter Y into a capacitance. **Corrosion**, Houston, v. 57, n.9, p. 747, Sept., 2001.

JANG, J.; KIM, E.K. Corrosion protection of epoxy-coated steel using different silane coupling agents. **Journal of Applied Polymer Science**, New York, v. 71, n.4, p. 585 – 593, Jan., 1999.

KENDIG, M.W.; JEANJAQUET, S.; LUMSDEN, J. Electrochemical impedance of coated metal undergoing loss of adhesion. In: SCULLY, J.R.; SILVERMAN, D.C.; KENDIG, M.W. (orgs.). **Electrochemical impedance: analysis and interpretation**. Philadelphia, ASTM , 1993. p. 407-427. (STP 1188 ASTM).

LEIDHEISER, H.; COSTA, J.M.; GRANATA, R.D. Corrosion behavior of steel pre-treated with silanes. **Corrosion**, Houston, v. 43, n.6, p. 382-387, June, 1987.

MANSFELD, F. Use of electrochemical impedance spectroscopy for the Study of corrosion protection by polymer coatings. **Journal of Applied Electrochemistry**, Dordrecht, v. 25, n. 3, p. 187-202, Mar., 1995.

MISAWA, T.; HASHIMOTO K.; SHIMODAIRA, S. The mechanism of formation of iron oxide and oxyhydroxides in aqueous solutions at room temperature. **Corrosion Science**, Oxford, v.14, p. 131-149, 1974.

MULLER, B.; KIPP, S.; LACMANN, R.; SCHNEEWEISS, M.A. Topological aspects of iron corrosion in alkaline solution by means of scanning force microscopy (SFM). **Surface Science**, Amsterdam, v. 311, n.1-2, p. 153-158, May. 1994.

NATIONAL CORROSION SERVICE, **Guide to temporary corrosion protectives**. Teddington. 2003. Apresenta um guia para protetivos temporários. Disponível em <<http://www.npl.co.uk>>. Acesso em: 05 de ago. 2005.

OLIVEIRA, M.F. **Estudo da influência de organo-silanos na resistência a corrosão de aço-carbono por meio de técnicas eletroquímicas**. São Paulo: Escola Politécnica da Universidade de São Paulo (USP), Departamento de Engenharia Química, 2003. (Relatório Parcial).

PANONI, F. D. Utilização do inibidor de corrosão nitrito de sódio no sistema de ultra-som “on Line” da COSIPA. In: 48º CONGRESSO ANUAL DA ABM, 48., Rio de Janeiro, **Anais**. São Paulo: ABM, 1993. p.111-125.

PEN, C.L.; FRANQUET, A.; TERRYN, H.; VEREEKEN, J. Characterisation of the structure of thin silane layers on aluminium by coupling electrochemical impedance spectroscopy and ellipsometry. In: INTERNATIONAL CORROSION CONGRESS: Frontiers in corrosion science and technology, 15., Granada, 2002. **ICC: abstracts**. Granada: CSIC, 2002. res. 271..

PETRUNIN, M. A.; NAZAROV, A. P.; ZAITSEV, R. M.; MIKHAILOVSKII, N. Phase interactions in a system composed of a metal and an anticorrosive siloxane coating. **Protection of Metals**, Moscou, v. 26, n. 5, p. 587-592, sept./oct. 1990.

PLUEDDEMANN, E.P.; Clark, H. A.; Nelson, L. E.; Hoffmann, K. R. New silane coupling agents for reinforced plastics. **Modern Plastics**, New York, v. 39, p. 135, 1962.

PLUEDDEMANN, E.P. **Silane coupling agents**. 1.ed. New York: Plenum, 1982. 235p..

POURBAIX, M. **Thermodynamique des solutions aqueuses diluées, représentation graphique du rôle du pH et du potentiel**. London: Arnold, 1949. 136p..

SABATA, A.; KNUEPPEL, B. A.; VAN OOIJ, W. J. TOFSIMS studies of cleaning procedures and silane surface treatments of steels. **Journal of Testing and Evaluation**, Philadelphia, v. 23, n. 2, p. 119 – 125, Mar., 1995.

SABÓIA, G.E.F. Pretetivos temporários contra a corrosão. In: ENCONTRO BRASILEIRO DE TRATAMENTO DE SUPERFÍCIES, 5., São Paulo, 1987. **EBRATS 87**: anais. São Paulo, ABTS, 1987. p. 299-313.

SCHAFTINGHEN, T. V.; PEN, C. L.; TERRY, H.; HÖRZENBERGER, F. Investigation of the barrier properties of silanes on cold rolled steel. **Electrochimica Acta**, New York, v. 49, n.17-18, p. 2997 – 3004, Jul., 2004.

SMITH, A.L. **Analysis of Silicones**. New York: Robert E. Krieger, 1983. 407p.

SOCRATES G. **Infrared characteristic group frequencies**: tables and charts. 2.ed. New York: John Wiley & Sons, 1994. 347p.

SUBRAMANIAN, V.; VAN OOIJ, W. J. Effect of the amine functional group on corrosion rate of iron coated with films of organofunctional silanes. **Corrosion**, Houston, v. 54, n.3, p. 204-215, Mar., 1998.

SUBRAMANIAN, V.; VAN OOIJ, W. J. Silane based metal pretreatments as alternatives do chromating. **Surface Engineering**, London, v. 15, n. 2, p. 168 – 172, Apr., 1999.

TEO, M.; KIM, J.; WONG, P. C.; WONG, K. C.; MITCHELL, K. A. R. Investigations of interfaces formed between bis-1,2-(triethosysilyl)ethane (BTSE) and aluminium after different forest product laboratory pre-treatment times. **Applied Surface Science**, Amsterdam, v. 221, n. 1-4, p. 340 – 348, Jan., 2004.

TITZ, J.; WAGNER, G. H.; SPAEHN, H.; EBERT, M.; JUETTNER, K.; LORENZ, W. J.. Advances in corrosion protection by organic coatings. **Journal of the Electrochemical Society**, New York, v. 136, 261, p. 89-93, 1989.

TRANSPORT INFORMATION SERVICE, **Classification of corrosion protection methods**. Berlin. 2000. Apresenta um guia para classificação dos métodos de proteção contra a corrosão. Disponível em:<<http://www.tis-gdv.de>>. Acesso em: 05 de ago. 2005.

TSCHINKEL W.; NEUGEBAUER, H.; NECKEL, A. In situ FTIR spectroscopy of iron electrodes in alkaline solutions. **Journal of the Electrochemical Society**., v. 5, n. 137, p. 1475-1480, May., 1990.

VAN OOIJ, W. J. Improved service life of coated metals by engineering the polymer-metal interface. In: BAUER, D. R.; MARTIN, J.W. (ed.) **Service life prediction of organic coatings: a systems approach**. Washington: ACS, 1999. cap. 23. (ACS symposium series, v. 722).

VAN OOIJ, W.J.V.; CHILD, T. Protecting metals with silane coupling agents. **Chemtech**, Washington, v. 28, n. 2, p. 26-35, Feb., 1998.

VAN OOIJ, W.J.; SABATA, A. TOFSIMS studies of films of various silanes on steel and electrogalvanized steel substrates. **Journal of Adhesion Science and Technology**, Zeist, v. 5, p.843, 1991.

VAN OOIJ, W.J.V.; STACY, M.; PALANIVEL, V.; LAMAR, A.; AHU, D. The use of organofunctional silanes as a major constituent in organic coatings for enhanced corrosion protection. In: ASM INTERNATIONAL SURFACE ENGINEERING CONFERENCE, 1., ANNUAL INTERNATIONAL FEDERATION FOR HEAT TREATMENT & SURFACE ENGINEERING, 13., Columbus, 2003. **ASM; 13th-IFHTSE**: papers presented. Columbus: ASM, 2003. p. 165-173. Disponível em: <http://www.eng.uc.edu/~wvanooij/SILANE/use_orgfunsil.pdf> . Acesso em: 05 de ago. 2005.

VAN OOIJ, W.J.; SUBRAMANIANN, V.; CHILD, T. Sol-Gel processes for corrosion control of metals. In: WORKSHOP ON ADVANCED METAL FINISHING TECHNIQUES FOR AEROSPACE APPLICATIONS, Keystone, 1998. **Proceedings**. Keystone: Air Force Laboratory, 1998.

VAN OOIJ, W.J.V.; ZHU, D. Electrochemical impedance spectroscopy of bis-[triethoxysilylpropyl]tetrasulfide on Al 2024-T3 substrates. **Corrosion**, Houston, v. 57, n. 5, p. 413-427, May., 2001.

VAN OOIJ, W.J.V.; ZHU, D.; PRASAD, G.; JAYASEELAN, S.; FU, Y.; TEREDESAI, N. Silane based chromate replacements for corrosion control, paint adhesion, and rubber bonding. **Surface Engineering**, London, v. 16, n. 5, p. 386 – 396, Oct., 2000.

WALKER, P. Organo silanes as adhesion promoters for organic coatings. **Journal of Coatings Technology**, Philadelphia, v. 52, n. 670, p. 49-61, Nov., 1980.

WEST, J.M. **Basic corrosion oxidation**. 2.ed. New York: Ellis Horwood, 1986. 264p.

WOLYNEC, S. **Técnicas eletroquímicas em corrosão**, São Paulo: Escola Politécnica da Universidade de São Paulo, Departamento de Engenharia Metalúrgica e de Materiais, 1998. Cap. 6., p.6.1 – 6.29.

ZHENGCAI, P.; VAN OOIJ, W.J.V.; MARK, J.E. Hydrolysis kinetics stability of bis(triethoxysilyl)ethane in water-ethanol solution by FTIR spectroscopy. **Journal of Adhesion Science Techonology**, Zeist, v. 11, n. 1, p. 29-47, 1997.

ZHU, D.; VAN OOIJ, W.J.V. Corrosion protection of metals by water-based silane mixtures of bis-[trimethoxysilylpropyl]amine and vinyltriacetoxysilane. **Progress in Organic Coatings**, Lausanne, v. 49, n. 1, p. 42 –53, Jan., 2004.

ZHU, D.; VAN OOIJ, W.J.V. Structural characterization of bis-[3-(triethoxysilyl)propyl]tetrasulfide and bis-[trimethoxysilylpropyl]amine silanes by fourier-transform infrared spectroscopy and electrochemical impedance spectroscopy. **Journal of Adhesion Science and Technology**, Zeist, v.16, n. 9, p. 1235-1260, Sept., 2002.

ZHU, D.; VAN OOIJ, W.J.V. Corrosion protection of AA 2024-T3 by bis-[3-(triethoxysilyl)propyl]tetrasulfide in sodium chloride solution, Part 2: mechanism for corrosion protection. **Corrosion Science**, Osford, v. 45, n. 10, p. 2177-2197, Oct., 2003.