VERA ROSA CAPELOSSI

**FILMES FINOS À BASE DE POLISSILANOS COMO PRÉ-TRATAMENTOS
PROTETORES CONTRA CORROSÃO DE AÇO “GALVANNEALED”**

São Paulo

2011

VERA ROSA CAPELOSSI

**FILMES FINOS À BASE DE POLISSILANOS COMO PRÉ-TRATAMENTOS
PROTETORES CONTRA CORROSÃO DE AÇO “GALVANNEALED”**

**Tese apresentada à Escola
Politécnica da Universidade de São
Paulo para obtenção do título de
Doutor em Engenharia**

São Paulo

2011

VERA ROSA CAPELOSSI

**FILMES FINOS À BASE DE POLISSILANOS COMO PRÉ-TRATAMENTOS
PROTETORES CONTRA CORROSÃO DE AÇO “GALVANNEALED”**

**Tese apresentada à Escola
Politécnica da Universidade de São
Paulo para obtenção do título de
Doutor em Engenharia**

**Área de Concentração:
Engenharia Química**

**Orientadora:
Prof. ^a Dra. Idalina Vieira Aoki**

**São Paulo
2011**

Este exemplar foi revisado e alterado em relação à versão original, sob responsabilidade única do autor e com a anuência de seu orientador.

São Paulo, de dezembro de 2011.

Assinatura do autor _____

Assinatura do orientador _____

Capelossi, Vera Rosa

**Filmes finos a base de polissilanos como pré-tratamentos
protetores contra corrosão de aço “galvannealed” / V.R.**

Capelossi. -- ed.rev. -- São Paulo, 2011.

347 p.

**Tese (Doutorado) - Escola Politécnica da Universidade de
São Paulo. Departamento de Engenharia Química.**

**1. Silanos 2. Aço “galvannealed” 3. Íons de Ce (IV) 4. Íons de
Ce (III) 5. Projeto estatístico de experimentos I. Univer-
sidade de São Paulo. Escola Politécnica. Departamento de Enge-
nharia Química II. t.**

RESUMO

Atualmente o aço “galvannealed” é submetido à fosfatização e/ou cromatização como pré-tratamento superficial; no entanto, por questões econômicas e ambientais, estuda-se a viabilidade de utilizar os silanos como pré-tratamento alternativo. Os silanos são moléculas organofuncionais conhecidas por atuar como agentes de ligação entre superfícies orgânicas e inorgânicas, promotores de adesão em sistemas de pintura e também por fornecerem proteção contra a corrosão. A proteção à corrosão depende principalmente do silano a ser utilizado, das condições de hidrólise e de cura. O objetivo deste trabalho é estudar as condições de hidrólise através de um projeto estatístico de experimentos e o efeito na proteção contra corrosão, de um agente promotor de polimerização redox (íons de cério IV) ou de um inibidor de corrosão (íons de cério III) aplicado aos filmes de silanos (bis-silano funcional: bis-1,2-[[trietoxisilil]propil] tetrasulfeto (BTESPT) e bis-(γ -trimetoxysililpropil)amina (BTSPA)) obtidos em 1%, 2% ou 3% de concentração de silano em massa de solução solvente água/etanol (50/50%), nos pHs 4,0, 5,0, 6,5 e 9,0, depositados sobre o aço “galvannealed”. A natureza porosa natural da superfície desse aço, consequência do tratamento térmico do revestimento de zinco, leva à necessidade de tempos maiores de imersão do metal na solução hidrolizada do silano para que seja completamente molhada levando à formação de um filme compacto e homogêneo. A adição de nanopartículas de sílica também foi estudada variando sua concentração nos filmes. A aplicação dos filmes sobre a superfície metálica foi feita pelo processo de dip-coating. Os filmes foram obtidos em mono e bi-camadas. As condições de cura, em estufa, para a mono camada foram à temperatura de 150°C por 40 minutos. As condições de cura, em estufa, para a bi-camada foram: primeira camada à temperatura de 150°C por 20 minutos e segunda camada à temperatura de 150°C por 40 minutos. Os estudos eletroquímicos foram realizados utilizando medidas de técnica de varredura do eletrodo vibratório (SVET) e de espectroscopia de impedância eletroquímica (EIS), medidas de resistência de polarização linear (R_p) e curva de polarização potenciodinâmicas, obtidas respectivamente, em solução aerada de NaCl 0,05 mol.L⁻¹ e 0,1 mol L⁻¹. A caracterização química dos filmes foi feita através das técnicas de espectroscopia no infravermelho (IR) e micro Raman. A caracterização física das amostras foi analisada por medida da viscosidade cinemática. Foram obtidas medidas de ângulo de contato para caracterizar a hidrofobicidade da superfície do metal recoberto pelo filme de polissilanos modificados. As imagens de microscopias óptica, eletrônica de varredura (MEV) e de força atômica (AFM) foram obtidas para conhecer a morfologia do filme e dispersão (homogeneidade) das nanopartículas de sílica no filme. Os resultados mostraram que tanto para o filme de BTSPA como de BTESPT o pH ideal para a obtenção de um filme mais resistente à corrosão foi o pH 4,0. As análises físico-químicas mostram que a adição de íons Ce (III) ou íons Ce (IV) melhoram as propriedades protetoras e reticulação dos filmes, respectivamente, formando um filme mais homogêneo e compacto. As caracterizações morfológicas mostraram que as nanopartículas de sílica, quando em excesso, formam aglomerados na superfície porosa do “galvannealed”, promovendo trincas e diminuindo as propriedades anticorrosivas dos filmes.

Palavras-Chave: silanos, aço “galvannealed”, íons de Ce (IV), íons de Ce (III), sílica, projeto estatístico de experimentos.

ABSTRACT

Currently, galvanized carbon steel has been submitted to phosphating and/or chromating as surface pre-treatment; however, for economic and environmental issues, the viability to use silanes as an alternative pre-treatment has been studied. The silanes are organofunctional molecules known for acting as coupling agents, adhesion promoters in paintings as well as for supplying protection against corrosion. The protection against corrosion depends mainly on the silane to be used, cure and hydrolysis conditions. The aim of this work is to study the conditions of the hydrolysis by a statistical project of experiments and the effect on corrosion protection, of either redox polymerization agent (ions of cerium IV) or a corrosion inhibitor (ions of cerium III) added to silane films (bis-functional silane: bis-[trimethoxysilylpropyl]amine (BTSPA) and bis-1.2-[triethoxysilylpropyl]tetrasulfide (BTESPT)) obtained at silane concentration of 1%, 2% or 3% in mass of the solvent solution (50/50%) at pHs 4,0, 5,0, 6,5 and 9,0, deposited on galvanized steel. The natural porous nature of the galvanized steel surface as a result of the thermal annealing treatment of the zinc coating leads to higher needed immersion times in the hydrolyzed silane solution in order to promote a complete wetting of the surface to reach a compact and homogeneous film. The addition of silica nanoparticles was also studied at different concentrations in the films. The samples of galvanized steel were immersed in the hydrolysis solution by dip-coating process. The films were obtained in mono and double layers. The cure conditions for the monolayer were obtained at temperature of 150°C for 40 minutes. The cure conditions for the double layer were obtained: at temperature of 150°C for 20 minutes for the first layer and at temperature of 150°C for 40 minutes for the second layer. The electrochemical studies were performed using the scanning voltammetry technique (SVET), electrochemical impedance spectroscopy (EIS), linear polarization resistance (R_p) and potentiodynamic polarization curves, all measurements were obtained in aerated NaCl 0.1 mol.L⁻¹ or 0.05 mol.L⁻¹ solution. The chemical properties of the films were analyzed by infrared (IR) and micro Raman spectroscopies. The physical characterization of samples was performed by measuring the kinematic viscosity. The contact angle measurements were obtained in order to characterize the hydrophobicity of the silane film coated metal surface. The images from optical, scanning electron (SEM) and atomic force microscopies (AFM) were performed to characterize the morphology of the film and/or the dispersion of silica nanoparticles in the film. The results showed that for BTSPA as well as for BTESPT the ideal pH to obtain a more corrosion resistant silane film is pH 4.0. The physico-chemical analysis showed that the addition of cerium (III) or cerium (IV) ions increases the cross linking of the film, and the film obtained was more homogeneous, compact and corrosion resistant. The morphological characterization showed that in the porous of galvanized surface silica nanoparticles agglomerated, consequently promoting cracks and the decrease of anti-corrosive properties of the films.

Key-words: silane, steel galvanized, silica, cerium (IV) ions, cerium (III) ions, project of experiments ,

SUMÁRIO

LISTA DE FIGURAS	i
LISTA DE TABELAS	xvi
1. INTRODUÇÃO	1
2. REVISÃO DA LITERATURA	3
2.1. Aço “galvannealed”	3
2.2. Sistemas de pré-tratamentos da superfície metálica utilizados na indústria	6
2.2.1. Fosfatização	7
2.2.2. Cromatização	10
2.3. Silanos	11
2.3.1. Ligações Químicas presentes na formação dos filmes de silanos ..	12
2.3.2. Aplicação dos silanos	13
2.3.3. Parâmetros que influenciam na obtenção do filme de silanos	14
2.3.3.1. pH da Solução de Hidrólise	14
2.3.3.2. Tempo de hidrólise da solução	15
2.3.3.3. Concentração de silano na solução de hidrólise	16
2.3.3.4. Cura dos filmes de silano	17
2.3.3.5. Diferentes tipos de silanos	19
2.3.3.6. Silanos com diferentes grupos funcionais	19
2.3.3.7. Adição de micro e nano partículas de sílica ou alumina para melhorar as propriedades tribológicas dos filmes de possilanos	20
2.3.3.8. Adição de íons Ce(IV) para melhorar as propriedades protetoras de filmes de polissilanos	21
2.4. Sonificação nas reações químicas	23
2.4.1. Sonificação na síntese de polímeros	27
2.4.2. Efeitos da sonificação em diversas aplicações	30
2.4.3. Sonificação em soluções aquosas	32
2.4.4. Sonificação em reações homogêneas e heterogêneas	33
2.4.5. Sonificação em organossilanos	34
2.5. Planejamento Estatístico de Experimentos	37
2.6. Fundamento das técnicas utilizadas para caracterização do filme polissilânico	40

2.6.1. Técnicas Eletroquímicas	40
2.6.1.1. Potencial de circuito aberto	40
2.6.1.2. Espectroscopia de impedância eletroquímica (EIS)	42
2.6.1.3. Resistência à polarização linear (R_p)	46
2.6.1.4. Curvas de polarização potenciodinâmicas	47
2.6.1.5. Técnica de varredura por eletrodo vibratório	49
2.6.2. Técnicas de caracterização química dos filmes de polissilanos.....	52
2.6.2.1. Espectroscopia na região do infravermelho.....	52
2.6.2.2. Espectroscopia Raman.....	59
2.6.3. Técnicas de caracterização morfológica	64
2.6.3.1. Microscopia óptica (MO).....	64
2.6.3.2. Microscopia eletrônica de varredura (MEV).....	66
2.6.3.3. Microscopia de força atômica (AFM)	69
2.6.3.4. Ângulo de contato.....	72
2.6.4. Medida de viscosidade da solução de silano hidrolisado	74
3. MATERIAIS E MÉTODOS	76
3.1. Reagentes e Soluções.....	76
3.2. Preparação do substrato.....	76
3.3. Preparação dos filmes polissilânicos	77
3.3.1. Filmes do silano BTSPA.....	77
3.3.1.1. Projeto de experimentos no estudo das condições de hidrólise do silano BTSPA	78
3.3.1.2. Adição de nanopartículas de sílica no filme de silano BTSPA..	81
3.3.1.3. Microestrutura do aço galvaneado e a consequente influência do tempo de permanência do substrato na solução hidrolisada de BTSPA nas propriedades protetoras do filme de silano	82
3.3.1.4. Adição de íons Ce(III) ou Ce (IV) no filme de silano	83
3.3.2. Filmes de sulfosilano BTESPT	84
3.3.2.1. Projeto de experimentos no estudo do silano BTESPT	85
3.3.2.2. Adição de íons Ce (IV) e Ce (III) no filme do sulfosilano BTESPT	86
3.3.2.3. Adição de íons Ce (IV) no filme do sulfossilano BTESPT em diferentes pHs	87

3.3.2.4. Adição de nanopartículas de sílica no filme do sulfossilano BTESPT aditivado com íons Ce (IV).....	87
3.3.2.5. Adição de nanopartículas de sílica no filme de silano BTESPT aditivado com íons Ce (III).....	88
3.3.2.6. Microestrutura do aço galvaneado e a consequente influência do tempo de permanência do substrato na solução hidrolisada de BTESPT nas propriedades protetoras do filme de silano	88
3.3.2.7. Sonificação da solução solvente contendo íons de Ce (IV) ou Ce (III) para obtenção do filme de silano.....	89
3.4. Célula eletroquímica e eletrodos	90
3.5. Ensaios eletroquímicos.....	91
3.5.1. Potencial de circuito aberto (E_{OC}).....	91
3.5.2. Espectroscopia de impedância eletroquímica (EIS).....	91
3.5.4. Curvas de polarização potenciodinâmicas	92
3.5.5. Técnica de varredura por eletrodo vibratório (scanning vibrating electrode technique – SVET)	92
3.6. Caracterização química	93
3.6.1. Espectroscopia na região do infravermelho (FTIR).....	93
3.6.2. Espectroscopia Raman	94
3.7. Caracterização das Superfícies	95
3.7.1. Caracterização das superfícies por microscopia óptica (MO)	95
3.7.2. Caracterização da superfície por microscopia eletrônica de varredura (MEV)	96
3.7.3. Caracterização da superfície por microscopia de força atômica (AFM)	97
3.7.4. Caracterização da superfície por medida do ângulo de contato	98
3.8. Medida de viscosidade da solução de silano hidrolisado.....	99
4. RESULTADOS E DISCUSSÕES.....	101
4.1. Caracterização morfológica e microestrutural do aço “galvaneado” ..	101
4.2. Filmes de silano BTSPA sobre aço “galvaneado”	105
4.2.1. Estudo da influência das condições de hidrólise do filme de BTSPA nas propriedades protetoras do filme obtido.	105
4.2.1.1. Ensaios eletroquímicos.....	105
4.2.1.1.1. Medidas de potencial de circuito aberto.....	105

4.2.1.1.2. Medidas de espectroscopia de impedância eletroquímica (EIS).....	107
4.2.1.1.3. Curvas de polarização potenciodinâmicas	112
4.2.1.2. Análise estatística da influência das variáveis de resposta impedância real a 30 mHz, densidade de corrente de corrosão e ângulo de contato	115
4.2.1.2.1. Resultados da variável de resposta impedância real a 0,030 Hz.....	115
4.2.1.2.2. Resultados da variável de resposta densidade de corrente de corrosão, i_{corr}	121
4.2.1.2.3. Resultados da variável de resposta ângulo de contato....	125
4.2.1.3 Caracterização da superfície dos corpos de prova antes e após ensaios de imersão.....	129
4.2.1.3.1 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)	129
4.2.2. Estudo da influência de partículas de sílica no filme de BTSPA. ..	132
4.2.2.1. Ensaios eletroquímicos.....	133
4.2.2.1.1. Medidas de potencial de circuito aberto.....	133
4.2.2.1.2. Medidas de espectroscopia de impedância eletroquímica.....	135
4.2.2.1.3. Medidas de resistência de polarização linear.....	136
4.2.2.1.4. Levantamento das curvas de polarização potenciodinâmicas	137
4.2.3. A microestrutura do aço “galvannealed” e a consequente influência do tempo de permanência do substrato na solução hidrolisada nas propriedades protetoras do filme do silano BTSPA.....	139
4.2.3.1. Ensaios Eletroquímicos	140
4.2.3.1.1. Medidas de potencial de circuito aberto	140
4.2.3.1.2. Medidas de espectroscopia de impedância eletroquímica	141
4.2.3.1.3. Medidas de resistência de polarização linear.....	142
4.2.3.1.4. Levantamento das curvas de polarização potenciodinâmicas	143
4.2.4 Estudo da influência da adição de íons Ce (III) ou Ce (IV) no filme de silano BTSPA	144
4.2.4.1. Ensaios Eletroquímicos	145
4.2.4.1.1. Medidas de potencial de circuito aberto.....	145

4.2.4.1.2. Medidas de espectroscopia de impedância eletroquímica	147
4.2.4.1.3. Medidas de resistência de polarização linear.....	148
4.2.4.1.4. Levantamento das curvas de polarização potenciodinâmicas	149
4.2.5. Avaliação da melhor condição de obtenção do filme do silano BTSPA através da medida de impedância com o tempo de imersão no meio agressivo	151
4.2.5.1. Caracterização superficial do aço galvanized tratado ou não com filmes de polissilanos	154
4.2.5.1.1. Microscopia óptica.....	154
4.3. Filmes de silano BTESPT sobre aço “galvanized”	155
4.3.1. Estudo da influência das condições de hidrólise nas propriedades protetoras do filme de BTESPT.....	155
4.3.1.1. Ensaio eletroquímico.....	155
4.3.1.1.1. Medidas de potencial de circuito aberto.....	155
4.3.1.1.2. Medidas de espectroscopia de impedância eletroquímica, EIS	157
4.3.1.1.3. Levantamento das curvas de polarização potenciodinâmicas	160
4.3.1.2. Análise estatística da influência das variáveis de resposta impedância real à 30 mHz, densidade de corrente de corrosão e ângulo de contato	162
4.3.1.2.1. Resultados da variável de resposta impedância real a 0,030 Hz.....	163
4.3.1.2.2. Resultados da variável resposta densidade de corrente de corrosão, i_{corr}	168
4.3.1.2.3. Resultados da variável resposta ângulo de contato.....	172
4.3.1.3. Caracterização da superfície do aço “galvanized” pré-tratado com filme de BTESPT	177
4.3.1.3.1. Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)	177
4.3.2. Estudo da influência da concentração de íons Ce (IV) na obtenção do filme de BTESPT.....	179
4.3.2.1. Ensaio eletroquímico.....	179
4.3.2.1.1. Medidas de potencial de circuito aberto.....	180

4.3.2.1.2. Medidas de espectroscopia de impedância eletroquímica	181
4.3.2.1.3. Medidas de resistência de polarização linear.....	183
4.2.2.1.4. Levantamento das curvas de polarização potenciodinâmicas	184
4.3.2.2. Caracterização química dos filmes de sulfossilano	185
4.3.2.2.1. Espectroscopia na região do infravermelho (IR)	185
4.3.3. Estudo da influência da adição de íons Ce (IV) em diferentes pHs na obtenção do filme de BTESPT	189
4.3.3.1. Ensaio eletroquímico.....	190
4.3.3.1.1. Medidas de potencial de circuito aberto.....	190
4.3.3.1.2. Medidas de espectroscopia de impedância eletroquímica	191
4.3.3.1.3. Medidas de resistência de polarização linear.....	193
4.3.3.1.4. Levantamento das curvas de polarização potenciodinâmicas	193
4.3.3.2. Caracterização da superfície	195
4.3.3.2.1. Microscopia óptica obtida durante as medidas de SVET .	195
4.3.3.2.2. Microscopia óptica	196
4.3.4. Estudo da influência da adição de íons Ce (III) na obtenção do filme BTESPT.	198
4.3.4.1. Ensaio eletroquímico.....	198
4.3.4.1.1. Medidas de potencial de circuito aberto.....	198
4.3.4.1.2. Medidas de espectroscopia de impedância eletroquímica	199
4.3.4.1.3. Medidas de resistência de polarização linear.....	201
4.3.4.1.4. Levantamento das curvas de polarização potenciodinâmicas	202
4.3.4.2. Caracterização química do filme de silanos.....	204
4.3.4.2.1. Espectroscopia na região do infravermelho (FTIR).....	204
4.3.5. Estudo da influência de partículas de sílica na obtenção do filme BTESPT aditivado com íons Ce (IV).	206
4.3.5.1. Ensaio eletroquímico para filmes aplicados em mono camada	207
4.3.5.1.1. Medidas de potencial de circuito aberto	207
4.3.5.1.2. Medidas de espectroscopia de impedância eletroquímica	208
4.3.5.1.3. Medidas de resistência de polarização linear.....	210

4.3.5.1.4. Levantamento das curvas de polarização potenciodinâmicas	211
4.3.5.2. Ensaios eletroquímicos para filmes aplicados em bi-camada..	213
4.3.5.2.1. Medidas de potencial de circuito aberto.....	214
4.3.5.2.2. Medidas de espectroscopia de impedância eletroquímica	215
4.3.5.2.3. Medidas de resistência de polarização linear.....	217
4.3.5.2.4. Levantamento das curvas de polarização potenciodinâmicas	218
4.3.5.2.5. Técnica de varredura com eletrodo vibratório (SVET)	219
4.3.5.3. Caracterização química do filme de silano com íons Ce (IV) e partículas de SiO ₂	222
4.3.5.3.1. Espectroscopia na região do infravermelho	222
4.3.5.4. Caracterização da superfície	224
4.3.5.4.1. Microscopia eletrônica de varredura (MEV)	224
4.3.5.4.2. Microscopia de força atômica (AFM).....	228
4.3.6. Estudo da influência da adição de partículas de sílica na obtenção do filme BTESPT aditivado com íons Ce (III).	233
4.3.6.1. Ensaios eletroquímicos para filmes aplicados em mono camadas	234
4.3.6.1.1. Medidas de potencial de circuito aberto.....	234
4.3.6.1.2. Medidas de espectroscopia de impedância eletroquímica	235
4.3.6.1.3. Medidas de resistência de polarização linear.....	236
4.3.6.1.4 Levantamento das curvas de polarização potenciodinâmicas	237
4.3.6.2. Ensaios eletroquímicos para filmes aplicados em bi-camada	239
4.3.6.2.1. Medidas de potencial de circuito aberto.....	239
4.3.6.2.2. Medidas de espectroscopia de impedância eletroquímica	240
4.3.6.2.3. Medidas de resistência de polarização linear.....	241
4.3.5.2.4. Levantamento das curvas de polarização potenciodinâmicas	242
4.3.6.3. Técnica de varredura com eletrodo vibratório (SVET)	243
4.3.6.4. Caracterização química	246
4.3.6.4.1. Espectroscopia na região do infravermelho	246

[illegible]

4.3.9.2.1. Microscopia óptica.	281
4.3.10. Estudo do tempo de prateleira da solução hidrolisada de silano BTESPT aditivado com íons Ce (IV) ou Ce (III).	282
4.3.10.1. Ensaios eletroquímicos para verificação do tempo de prateleira da solução hidrolisada com íons Ce (IV)	283
4.3.10.2. Ensaios eletroquímicos para verificação do tempo de prateleira da solução hidrolisada com íons Ce (III).....	285
5. CONSIDERAÇÕES FINAIS	289
6. CONCLUSÕES.....	290
7. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	291

LISTA DE FIGURAS

Figura 2. 1 – Influência da temperatura do tratamento térmico na formação das fases Zn/Fe.[15]	5
Figura 2. 2- Imagens por MEV da amostra de aço “galvannealed”, com vista de topo (A) e corte transversal com as fases intermetálicas (B) [3].	6
Figura 2. 3– Imagens de microscopia eletrônica de varredura obtidas por elétrons secundários, das microestruturas da camada de fosfatização obtidas nos processo de fosfatização de zinco por imersão (A), por spray (B) e por laminação (C).[18]	9
Figura 2. 4-Estrutura de um (a) monossilano e um (b) bissilano [27].	12
Figura 2. 5-Esquema simplificado do mecanismo de ligação entre as moléculas de silano e a camada de hidróxido sobre o metal: (a) antes da condensação: ligações de hidrogênio na interface e (b) após a condensação: ligações covalentes de siloxanos na interface [30].	13
Figura 2. 6 - Mecanismo da oxidação de álcool alílico com Ce (IV) atuando como co-catalisador.[91,92]	22
Figura 2. 7- Espaço de variação na forma cúbica para as variáveis independentes, x_1 (tempo de hidrólise), x_2 (Concentração) e x_3 (pH) [49].	38
Figura 2. 8 – Arranjo experimental para a determinação do potencial de corrosão em circuito aberto. ET = eletrodo de trabalho; ER = eletrodo de referência. [116]	41
Figura 2. 9 – Representação genérica de um sistema metal/solução. (a) Diagrama de Nyquist e (b) Diagrama de Bode. [122,123]	44
Figura 2. 10-Determinação do número de constantes de tempo, de acordo com o procedimento apresentado por Orazem et al.(2006)e Bryan et al. (2010).FONTE: Ferrari (2011).[121]	45
Figura 2. 11– Circuito equivalente do sistema metal/solução [122,123]	45
Figura 2. 12–Circuito equivalente para filmes poliméricos defeituosos. [125] ..	46
Figura 2. 13– Arranjo esquemático para a obtenção das curvas de polarização.[44]	48
Figura 2. 14–Curvas de polarização anódica (i_a) e catódica (i_c) um diagrama monologarítmico. [116]	49

Figura 2. 15– Diagrama esquemático de um microscópio óptico.(Kahn, 2005) [160]	65
Figura 2. 16– Ilustração de lupas estereoscópicas com iluminação incidente e transmitida. [159].....	66
Figura 2. 17– Esquema simplificado de um MEV mostrando a coluna e a câmara de amostras (Kahn, 2005) [160].	67
Figura 2. 18– (A) representação esquemática do volume de excitação primária mostrando as zonas das quais os sinais podem ser detectados e (B) efeito da topografia na zona de excitação primária. (Kahn e Duarte et al.) [160,162].....	68
Figura 2. 19– Diagrama esquemático do sistema de funcionamento de AFM. (Ferreia et al. (2006)) [165].....	70
Figura 2. 20 – Representação esquemática dos modos de operação em AFM: (a) modo contato; (b) modo não-contato e (c) modo intermitente.(Ferreia et al. (2006)). [165].....	70
Figura 2. 21– Representação esquemática do método da força para determinação do ângulo de contato dinâmico.(Seebergh & Berg (1992)) [169]	72
 Figura 3. 1– Representação esquemática do procedimento experimental para obtenção do filme de silano BTSPA e BTESPT no estudo das condições de hidrólise dos projetos de experimentos	78
Figura 3. 2 – Foto ilustrativa do Dip Coater disponível no Laboratório de Eletroquímica e Corrosão (LEC) do Departamento de Engenharia Química da USP.....	81
Figura 3. 3 – Representação esquemática do procedimento experimental para obtenção dos filmes de silano BTSPA (sem íons cério) e BTESPT (com íons cério) com nanopartículas de SiO ₂	82
Figura 3. 4 – Representação esquemática do procedimento experimental para obtenção dos filmes BTSPA (sem íons cério) e BTESPT (com íons cério) no estudo do tempo de permanência e sonificação da solução.	83
Figura 3. 5– Representação esquemática do procedimento experimental para obtenção dos filmes BTSPA e BTESPT com íons Ce (IV) ou Ce (III).	84
Figura 3. 6– Esquema da célula Flat Cell da PAR, utilizada para amostras planas.....	90
Figura 3. 7– Foto ilustrativa de um sistema para medidas com o SVET. [178].	93

Figura 3. 8– Foto ilustrativa das amostras do silano BTESPT analisadas por espectroscopia no infravermelho.....	93
Figura 3. 9 – Espectrofotômetro de infravermelho disponível na Central Analítica do Instituto de Química da USP.	94
Figura 3. 10– Espectrofotômetro Raman disponível no Laboratório de Corrosão e Proteção da Universidade de Antioquia, Medellín, Colombia.....	95
Figura 3. 11–Estereomicroscópio óptico Opton modelo TNE-1 disponível no LEC do Departamento de Engenharia Química da USP.....	96
Figura 3. 12– Foto ilustrativa da amostra embutida para a micrografia da secção transversal.	96
Figura 3. 13– Microscópio Eletrônico de Varredura Phillips XL 30, disponível no LabMicro do Departamento de Engenharia Metalúrgica e de Materiais da Escola Politécnica da USP.....	97
Figura 3. 14- AFM Shimadzu SPM 9500 do LabMicro do Departamento de Engenharia Metalúrgica e de Materiais da Escola Politécnica da USP.....	98
Figura 3. 15– Equipamento Thermo Cahn DCA 300. (Thermo Fisher Scientific Process Instruments)	99
Figura 3. 16– Foto ilustrativa da solução de hidrólise do BTESPT+50 ppm íons Ce (IV) pH 4,0 a) antes e b) após 5 minutos sonificação	99
Figura 3. 17– Viscosímetro Tamson Instruments – Holland TV 2000 disponível no LEC do Departamento de Engenharia Química da USP.....	100

Figura 4. 1- Micrografias obtidas por MEV, imagens de elétrons secundários da superfície do aço“galvannealed”, em diferentes magnitudes: vista de topo (A) 2000Xe (B)2500	103
Figura 4. 2- Micrografias otidos por MEV, imagem de elétrons retroespalhados, da secção transversal da superfície do aço “galvannealed”: como recebido (A), tratado a 150 °C (B)e tratado a 200 °C (C).....	104
Figura 4. 3- Monitoramento do E_{oc} com o tempo para as amostras revestidas com BTSPA em: diferentes pHs (A), diferentes tempos de hidrólise (B) e diferentes concentrações de silano BTSPA (C), obtidas em solução de NaCl 0,1 mol.L ⁻¹	106
Figura 4. 4 - Diagrama de Nyquist (A) e Bode ((B) e (C)) do aço “galvannealed”, aço “galvannealed” fosfatizados e aço “galvannealed” com filme de 1% BTSPA	

para diferentes pH e 60 minutos de hidrólise, obtidos após uma hora de imersão em solução de NaCl 0,1 mol.L ⁻¹	109
Figura 4. 5- Determinação do número de constantes de tempo, de acordo com o procedimento apresentado por Orazem et al.(2006)e Bryan et al. (2010) e descrito de forma simplificada por Ferrari (2011) [117], a partir do diagrama de impedância apresentado na Figura 4.4.	110
Figura 4. 6- Diagrama de Nyquist (A) e Bode ((B) e (C)) do aço “galvannealed”, aço “galvannealed” fosfatizados e aço “galvannealed” com filme de 1% BTSPA, pH 4,0 e diferentes tempos de hidrólise, obtidos após uma hora de imersão em solução de NaCl 0,1 mol L ⁻¹	111
Figura 4. 7- Diagramas de Nyquist (A) e Bode ((B) e (C)) do aço “galvannealed”, aço “galvannealed” fosfatizado e aço “galvannealed” com filme de silano de diferentes concentrações de BTSPA, 60 minutos de hidrólise e pH 4,0, obtidos após uma hora de imersão em solução de NaCl 0,1 mol.L ⁻¹	112
Figura 4. 8 - Curvas de polarização do aço “galvannealed”, aço “galvannealed” fosfatizado e aço “galvannealed” revestido com BTSPA para: diferentes pHs (A), diferentes tempos de hidrólise (B) e diferentes concentrações de BTSPA (C), em meio aerado e após 90 minutos de imersão em solução 0,1mol.L ⁻¹ de NaCl, com velocidade de varredura vv=0.5 mV s ⁻¹	114
Figura 4. 9 -Gráfico pareto para a impedância real (Z') a 0,030 Hz como resposta em função das variáveis codificadas mostrando aquelas que são significativas e que devem estar no modelo.....	119
Figura 4. 10 -Superfície de Resposta dos valores da impedância real (Z') em função das variáveis codificadas concentração de silano (x ₂) e pH da solução (x ₃) para o tempo de hidrólise 60 minutos.	120
Figura 4. 11-Valores preditos e observados e os resíduos do modelo da impedância real (Z') como resposta.	120
Figura 4. 12-Gráfico pareto para densidade de corrente de corrosão (i _{corr}) como resposta em função das variáveis codificadas.	123
Figura 4. 13-Superfície de resposta para a densidade de corrente de corrosão (i _{corr}) em função das variáveis codificadas pH da solução (x ₃) e tempo de hidrólise (x ₁) na concentração de 1,5% de silano.....	124
Figura 4. 14-Valores preditos e observados e os resíduos do modelo da densidade de corrente de corrosão (i _{corr}) como resposta.	125

Figura 4. 15-Gráfico pareto para o ângulo de contato (θ) como resposta em função das variáveis codificadas.....	127
Figura 4. 16-Valores preditos e observados e os resíduos do modelo do ângulo de contato (θ) como resposta.....	128
Figura 4. 17-Imagens obtidas por MEV de: (A) de elétrons secundários de aço “galvannealed” como recebido no aumento de 300X e (B) aumento de 2000X e (C) depois da imersão por 24 horas em solução 0,1 mol L ⁻¹ NaCl; (D) imagem de elétrons retroespalhados da superfície recoberta com o filme de BTSPA ;(E) espectro de EDS do aço “galvannealed” com filme de BTSPA antes e (F) depois da imersão por 24 horas em solução 0,1 mol.L ⁻¹ NaCl.....	132
Figura 4. 18- Monitoramento do E _{OC} com o tempo para as amostras de aço galvannealed revestidas com bi-camada de silano BTSPA e diferentes concentrações de partículas de SiO ₂ na primeira camada, em solução de NaCl 0,1 mol.L ⁻¹	133
Figura 4. 19-Diagramas de Nyquist (A) e de Bode ((B) e (C)) do aço “galvannealed”, aço “galvannealed” fosfatizado e aço “galvannealed” com bi-camada de filme de BTSPA e diferentes concentrações de partículas de SiO ₂ , obtidos após uma hora de imersão em solução de NaCl 0,1 mol.L ⁻¹	136
Figura 4. 20-Curvas de polarização do aço “galvannealed”, aço “galvannealed” fosfatizado e aço “galvannealed” revestido com filme duplo de BTSPA e diferentes concentrações de partículas de SiO ₂ , em meio aerado e após 90 minutos de imersão em solução 0,1mol.L ⁻¹ de NaCl, com velocidade de varredura vv=0.5 mV s ⁻¹	138
Figura 4. 21- Monitoramento do E _{OC} com o tempo para as amostras revestidas com de silano BTSPA, em solução de NaCl 0,1 mol L ⁻¹	140
Figura 4. 22-Diagramas de Nyquist (A) e de Bode ((B) e (C)) do aço “galvannealed”, aço “galvannealed” fosfatizado e aço “galvannealed” com filme de BTSPA, obtidos após uma hora de imersão em solução de NaCl 0,1 mol.L ⁻¹	142
Figura 4. 23 - Curvas de Polarização do aço “galvannealed”, aço “galvannealed” fosfatizado e aço “galvannealed” revestido com BTSPA, em meio aerado e após 90 minutos de imersão em solução 0,1mol.L ⁻¹ de NaCl, com velocidade de varredura vv=0.5 mV s ⁻¹	143

Figura 4. 24- Monitoramento do E_{OC} com o tempo para as amostras revestidas com mono e bi-camada de silano BTSPA aditivado com íons de Ce (III) e Ce (IV) e sem íons de cério, em solução de NaCl 0,1 mol.L ⁻¹	146
Figura 4. 25- Diagramas de Nyquist (A) e de Bode ((B) e (C)) do aço “galvannealed”, aço “galvannealed” fosfatizado e aço “galvannealed” com mono e bi-camada de filme de BTSPA aditivado com 50 ppm de íons Ce (III) ou 50 ppm de íons Ce (IV), obtidos após uma hora de imersão em solução de NaCl 0,1 mol.L ⁻¹	148
Figura 4. 26 - Curvas de Polarização do aço “galvannealed”, aço “galvannealed” fosfatizado e aço “galvannealed” revestido com BTSPA com ou sem aditivo com íons de Ce (III) ou Ce (IV), em meio aerado e após 90 minutos de imersão em solução 0,1mol.L ⁻¹ de NaCl, com velocidade de varredura $vv=0.5 \text{ mV s}^{-1}$	150
Figura 4. 27- Diagrama de Nyquist (A) e Bode ((B) e (C)) do aço “galvannealed”, aço “galvannealed” fosfatizado e aço “galvannealed” com filme de silano 1% BTSPA, 60 minutos de hidrólise e pH 4,0, 15 minutos de permanência do substrato na solução de hidrólise, obtidos após 1 hora, 3 horas, 6 horas, 24 horas, 48 horas de imersão em solução de NaCl 0,1 mol L ⁻¹	152
Figura 4. 28 – Imagens de microscopia óptica do aço “galvannealed” sem revestimento (A) e do aço “galvannealed” pré-tratado com filme de silano BTSPA na melhor condição (B). As imagens foram obtidas após 48 horas de imersão em solução de NaCl 0,1 mol L ⁻¹	154
Figura 4. 29-Monitoramento do E_{OC} com o tempo para as amostras revestidas com BTESPT em: diferentes pHs (A), diferentes tempos de hidrólise (B) e diferentes concentrações de silano BTESPT (C), obtidas em solução de NaCl 0,1 mol.L ⁻¹	156
Figura 4. 30 - Diagramas de Nyquist (A) e de Bode ((B) e (C)) do aço “galvannealed”, aço “galvannealed” fosfatizado e aço “galvannealed” com filme de 3% BTESPT+50 ppm ions Ce (IV) para diferentes pHs e 135 minutos de hidrólise, obtidos após três horas de imersão em solução de NaCl 0,1 mol.L ⁻¹	158
Figura 4. 31 - Diagramas de Nyquist (A) e de Bode ((B) e (C)) do aço “galvannealed”, aço “galvannealed” fosfatizado e aço “galvannealed” com filme	

de 3% BTESPT+50 ppm íons Ce (IV) para diferentes tempos de hidrólise e pH 4,0, obtidos após três horas de imersão em solução de NaCl 0,1 mol.L ⁻¹	159
Figura 4. 32 - Diagramas de Nyquist (A) e de Bode ((B) e (C)) do aço “galvannealed”, aço “galvannealed” fosfatizado e aço “galvannealed”revestido com filme feito em diferentes concentrações de BTESPT+50 ppm íons Ce (IV), 135 minutos de hidrólise e pH 4,0, obtidos após três horas de imersão em solução de NaCl 0,1 mol.L ⁻¹	160
Figura 4. 33 - Curvas de polarização do aço “galvannealed”, aço “galvannealed” fosfatizado e aço “galvannealed” revestido com BTESPT+50 ppm íons Ce (IV) para: diferentes pH (A), diferentes tempos de hidrólise (B) e diferentes concentrações de BTESPT (C), em meio aerado e após 200 minutos de imersão em solução 0,1mol.L ⁻¹ de NaCl, com velocidade de varredura vv=0.5 mV.s ⁻¹	161
Figura 4. 34 -Gráfico pareto para a resposta impedância real (Z') em função das variáveis codificadas para o silano BTESPT com 50ppm de Ce (IV).	166
Figura 4. 35- Superfície de resposta dos valores da impedância real (Z') em função das variáveis codificadas concentração de silano BTESPT (x ₂) e tempo de hidrólise (x ₁) para o pH 4,0.....	167
Figura 4. 36- Valores preditos e observados e os resíduos do modelo da impedância real (Z') como resposta para o silano BTESPT com 50 ppm de Ce (IV).	168
Figura 4. 37- Análise do gráfico pareto para a densidade de corrente de corrosão (i _{corr}) como resposta em função das variáveis codificadas.	170
Figura 4. 38- Superfície de resposta para densidade de corrente de corrosão (i _{corr}) em função das variáveis codificadas concentração de silano (x ₂) e tempo de hidrólise (x ₁), mantendo o pH no ponto mínimo (-1).....	171
Figura 4. 39-Valores preditos e observados e os resíduos do modelo da densidade de corrente de corrosão (i _{corr}) como resposta.	172
Figura 4. 40- Gráfico pareto para o ângulo de contato (θ) como resposta em função das variáveis codificadas.....	174
Figura 4. 41- Superfície de resposta dos valores de ângulo de contato (θ) em função das variáveis codificadas concentração de silano (x ₂) e tempo de hidrólise (x ₁) para pH 4,0.....	175

Figura 4. 42- Valores preditos e observados e os resíduos do modelo do ângulo de contato (θ) como resposta.	175
Figura 4. 43- Imagens de MEV de: (A) imagem de elétrons retroespalhados e espectro de EDS do aço “galvannealed” com filme de BTESPT antes e (B) depois da imersão por 24 horas em solução 0,1 mol.L ⁻¹ NaCl.	178
Figura 4. 44- Monitoramento do E_{OC} com o tempo para as amostras revestidas com silano BTESPT aditivado com diferentes concentrações de íons Ce (IV), em solução de NaCl 0,1 mol L ⁻¹	180
Figura 4. 45- Diagramas de Nyquist (A) e de Bode ((B) e (C)) do aço “galvannealed”, aço “galvannealed” fosfatizado e aço “galvannealed” com filme de BTESPT aditivado com diferentes concentrações de íons Ce (IV), obtidos após três horas de imersão em solução de NaCl 0,1 mol.L ⁻¹	182
Figura 4. 46– Determinação do número de constantes de tempo, de acordo com o procedimento apresentado por Orazem et al.(2006) e Bryan et al. (2010), ,a partir do diagrama de impedância apresentado na Figura 4.45.	183
Figura 4. 47 - Curvas de Polarização do aço “galvannealed”, aço “galvannealed” fosfatizado e aço “galvannealed” revestido com BTESPT com diferentes concentrações de íons Ce (IV), em meio aerado e após 210 minutos de imersão em solução 0,1mol.L ⁻¹ de NaCl, com velocidade de varredura $vv=0.5 \text{ mV s}^{-1}$	184
Figura 4. 48-Espectros no infravermelho das amostras de BTESPT com e sem adição de íons Ce (IV), com e sem cura a 150 °C por 40 minutos, em estufa.	187
Figura 4. 49- Monitoramento do E_{OC} com o tempo para as amostras revestidas com silano BTESPT aditivado com 50 ppm de íons Ce (IV) em diferentes pHs, em solução de NaCl 0,1 mol.L ⁻¹	191
Figura 4. 50-Diagramas de Nyquist (A) e de Bode ((B) e (C)) do aço “galvannealed”, aço “galvannealed” fosfatizado e aço “galvannealed” com filme de BTESPT aditivado com 50 ppm de íons Ce (IV) em diferentes pHs, obtidos após três horas de imersão em solução de NaCl 0,1 mol.L ⁻¹	192
Figura 4. 51-Curvas de polarização do aço “galvannealed”, aço “galvannealed” fosfatizado e aço “galvannealed” revestido com BTESPT com 50 ppm de íons Ce (IV) em diferentes pH, em meio aerado e após 210 minutos de imersão em solução 0,1mol.L ⁻¹ de NaCl, com velocidade de varredura $vv=0.5 \text{ mV s}^{-1}$	194

Figura 4. 52- Imagens de microscopia óptica obtidas durante as medidas de SVET.....	195
Figura 4. 53- Imagens obtidas no estereomicroscópio para o aço “galvannealed” (a), para o aço “galvannealed” revestido com filme de silano BTESPT aditivado com 50 ppm íons Ce (IV) em pH 4,0 (b), 5,0 (c) e 6,5 (d), depois de 48 horas de imersão em solução de NaCl 0,1 mol.L ⁻¹	197
Figura 4. 54- Monitoramento do E _{OC} com o tempo para as amostras revestidas com silano BTESPT aditivado com 50 ppm de íons Ce (III) mono e bi-camada e monocamada com Ce(IV) , em solução de NaCl 0,1 mol.L ⁻¹	199
Figura 4. 55- Diagramas de Nyquist (A) e de Bode ((B) e (C)) do aço “galvannealed”, aço “galvannealed” fosfatizado e aço “galvannealed” com filme de BTESPT aditivado com 50 ppm de íons Ce (III) em mono e bi-camada e com 50 ppm de íons Ce (IV) em mono camada, obtidos após três horas de imersão em solução de NaCl 0,1 mol.L ⁻¹	201
Figura 4. 56- Curvas de Polarização do aço “galvannealed”, aço “galvannealed” fosfatizado e aço “galvannealed” revestido com BTESPT com 50 ppm de íons Ce (III) mono e bi-camadas, e mono camada com Ce(IV) em meio aerado e após 210 minutos de imersão em solução de NaCl 0,1mol.L ⁻¹ , com velocidade de varredura vv=0.5 mV s ⁻¹	202
Figura 4. 57-Espectros no infravermelho das amostras do silano BTESPT com e sem adição de íons Ce (III), com e sem cura a 150 °C por 40 minutos, em estufa.	205
Figura 4. 58 - Monitoramento do E _{OC} com o tempo para as amostras revestidas com silano BTESPT aditivado com 50 ppm de íons Ce(IV) e diferentes concentrações de nanopartículas de SiO ₂ , em solução de NaCl 0,1 mol L ⁻¹	208
Figura 4. 59 - Diagramas de Nyquist (A) e de Bode ((B) e (C)) do aço “galvannealed”, aço “galvannealed” fosfatizado e aço “galvannealed” com filme de BTESPT aditivado com 50 ppm de íons Ce (IV) e diferentes concentrações de SiO ₂ , obtidos após 3 horas de imersão em solução de NaCl 0,1 mol L ⁻¹ . .	210
Figura 4. 60 - Curvas de Polarização do aço “galvannealed”, aço “galvannealed” fosfatizado e aço “galvannealed” revestido com BTESPT com 50 ppm de íons Ce (IV) e diferentes concentrações de SiO ₂ , em meio aerado e após 210 minutos de imersão em solução de NaCl 0,1molL ⁻¹ , com velocidade de varredura vv=0.5 mV s ⁻¹	212

Figura 4. 61 - Monitoramento do E_{OC} com o tempo para as amostras revestidas com mono e bi-camadas de silano BTESPT aditivado com 50 ppm de íons Ce (IV) e diferentes concentrações de partículas de SiO_2 , em solução de NaCl 0,1 mol L ⁻¹	214
Figura 4. 62 - Diagramas de Nyquist (A) e de Bode ((B) e (C)) do aço “galvannealed”, aço “galvannealed” fosfatizado e aço “galvannealed” com mono e bi-camada de filme de BTESPT aditivado com 50 ppm de íons Ce (IV) e diferentes concentrações de SiO_2 , obtidos após 3 horas de imersão em solução de NaCl 0,1 molL ⁻¹	217
Figura 4. 63 - Curvas de polarização do aço “galvannealed”, aço “galvannealed” fosfatizado e aço “galvannealed” revestido com mono e bi-camada de filme BTESPT aditivado com 50 ppm de íons Ce (IV) e diferentes concentrações de SiO_2 , em meio aerado e após 210 minutos de imersão em solução de NaCl 0,1molL ⁻¹ , com velocidade de varredura $vv=0.5\text{ mV s}^{-1}$	218
Figura 4. 64-Mapeamento da corrente por SVET para amostras revestidas em mono camada de BTESPT com ions Ce (IV) e 50 ppm de SiO_2 , obtidas depois de zero horas de imersão em solução de NaCl 0,05mol.L ⁻¹	220
Figura 4. 65- Mapeamento da corrente por SVET para amostras revestidas em mono camada com ions Ce (IV) e 50 ppm de SiO_2 , obtidas depois de 3 horas de imersão em solução de NaCl 0,05mol.L ⁻¹	220
Figura 4. 66- Mapeamento da corrente por SVET para amostras revestidas em mono camada com ions Ce (IV) e 50 ppm de SiO_2 , obtidas depois de 12 horas de imersão em solução de NaCl 0,05mol.L ⁻¹	221
Figura 4. 67- Mapeamento da corrente por SVET para amostras revestidas em mono camada com ions Ce (IV) e 50 ppm de SiO_2 , obtidas depois de 24 horas de imersão em solução de NaCl 0,05mol.L ⁻¹	221
Figura 4. 68 -Espectros no infravermelho das amostras de BTESPT+ íons Ce (IV) e, com e sem adição de nanopartículas de SiO_2 , com e sem cura a 150 °C por 40 minutos, em estufa.....	223
Figura 4. 69 - Imagens de MEV da superfície do aço “galvannealed” antes (A) 300X e após (B) 24 horas de imersão em solução de NaCl 0,1 mol.L ⁻¹ em 100X.....	224

Figura 4. 70 -Imagens de MEV da superfície do aço “galvannealed” com filme de silano BTESPT com 50ppm de íons Ce(IV) e 50 ppm de partículas de SiO ₂ (A) antes e (B) após 24 horas de imersão em solução de NaCl 0,1 molL ⁻¹	225
Figura 4. 71 - Imagens de MEV da superfície (A) do aço “galvannealed” e (B) superfície do silício monocristalino ambas com filme de silano BTESPT com 50 ppm de íons Ce(IV) e 300 ppm de partículas de SiO ₂	226
Figura 4. 72 - Imagens de MEV da superfície do aço “galvannealed” com filme de silano BTESPT com 50 ppm de íons Ce(IV) e 300 ppm de partículas de SiO ₂ , após 24 horas de imersão em solução de NaCl 0,1 mol.L ⁻¹	227
Figura 4. 73 - Imagens de elétrons retroespalhados (A) e EDS da superfície do aço “galvannealed” com filme de silano BTESPT com 50 ppm íons Ce(IV) e 300 ppm de partículas de SiO ₂ . A Figura A corresponde ao espectro da região A e Figura B corresponde ao espectro da região B da Figura A.....	228
Figura 4. 74- Imagens de altura e fase de AFM 5 x 5μm (A)e 1 x 1 μm (B) do disco de silício pré-tratado com filme de silano BTESPT+50 ppm de ions Ce (IV).	229
Figura 4. 75-Imagens de altura e fase de AFM 5 x 5μm (A)e 1 x 1 μm (B) do disco de silício pré-tratado com filme de silano BTESPT+50 ppm de ions Ce (IV)+50 ppm SiO ₂	230
Figura 4. 76- Imagens de altura e fase de AFM 5 x 5μm (A)e 1 x 1 μm (B) do disco de silício pré-tratado com filme de silano em bi-camada sendo: silano BTESPT+50 ppm de ions Ce (IV)+50 ppm SiO ₂ e BTESPT+50 ppm de ions Ce (IV).	230
Figura 4. 77- Imagens de contraste de fase de AFM 5 x 5μm (A)e 1 x 1 μm (B) do disco de silício pré-tratado com filme de silano BTESPT e 50 ppm de ions Ce (IV).....	231
Figura 4. 78- Imagens de contraste de fase de AFM 5 x 5μm (A)e 1 x 1 μm (B) do disco de silício pré-tratado com filme de silano BTESPT+50 ppm de ions Ce (IV)+50 ppm SiO ₂	232
Figura 4. 79- Imagens de contraste de fase de AFM 5 x 5μm (A)e 1 x 1 μm (B) do disco de silício pré-tratado com filme de silano em bi-camada sendo: silano BTESPT+50 ppm de ions Ce (IV)+50 ppm SiO ₂ e BTESPT+50 ppm de ions Ce (IV).	232

Figura 4. 80- Monitoramento do E_{OC} com o tempo para as amostras revestidas com silano BTESPT aditivado com 50 ppm de íons Ce (III) e diferentes concentrações de partículas de SiO_2 , em solução de NaCl $0,1 \text{ mol L}^{-1}$	234
Figura 4. 81 - Diagramas de Nyquist (A) e de Bode ((B) e (C)) do aço “galvannealed”, aço “galvannealed” fosfatizado e aço “galvannealed” com filme de BTESPT aditivado com 50 ppm de íons Ce (III) e diferentes concentrações de SiO_2 , obtidos após 3 horas de imersão em solução de NaCl $0,1 \text{ mol L}^{-1}$. .	236
Figura 4. 82 - Curvas de Polarização do aço “galvannealed”, aço “galvannealed” fosfatizado e aço “galvannealed” revestido com BTESPT com 50 ppm de íons Ce (III) e diferentes concentrações de SiO_2 , em meio aerado e após 210 minutos de imersão em solução de NaCl $0,1 \text{ mol L}^{-1}$, com velocidade de varredura $vv=0.5 \text{ mV s}^{-1}$	238
Figura 4. 83 - Monitoramento do E_{OC} com o tempo para as amostras revestidas com silano BTESPT mono e bi-camadas aditivado com 50 ppm de íons Ce(III) e diferentes concentrações de partículas de SiO_2 , em solução de NaCl $0,1 \text{ mol L}^{-1}$	239
Figura 4. 84 -Diagramas de Nyquist (A) e de Bode ((B) e (C)) do aço “galvannealed”, aço “galvannealed” fosfatizado e aço “galvannealed” com filme de BTESPT mono e Bi-camadas aditivado com 50 ppm de íons Ce (III) e diferentes concentrações de SiO_2 , obtidos após 3 horas de imersão em solução de NaCl $0,1 \text{ mol L}^{-1}$	241
Figura 4. 85 -Curvas de Polarização do aço “galvannealed”, aço “galvannealed” fosfatizado e aço “galvannealed” revestido com BTESPT mono e bi-camadas com 50 ppm de íons Ce (III) e diferentes concentrações de SiO_2 , em meio aerado e após 210 minutos de imersão em solução de NaCl $0,1 \text{ mol L}^{-1}$, com velocidade de varredura $vv=0.5 \text{ mV s}^{-1}$	243
Figura 4. 86- Mapeamento da corrente por SVET para amostras revestidas em mono camada com ions Ce (III) e 100 ppm de SiO_2 , obtidas depois de zero horas de imersão em solução de NaCl $0,05 \text{ mol.L}^{-1}$	244
Figura 4. 87 - Mapeamento da corrente por SVET para amostras revestidas em mono camada com ions Ce (III) e 100 ppm de SiO_2 , obtidas depois de 3 horas de imersão em solução de NaCl $0,05 \text{ mol.L}^{-1}$	244

Figura 4. 88 - Mapeamento da corrente por SVET para amostras revestidas em mono camada com íons Ce (III) e 100 ppm de SiO ₂ , obtidas depois de 12 horas de imersão em solução de NaCl 0,05mol.L ⁻¹	245
Figura 4. 89-Mapeamento da corrente por SVET para amostras revestidas em mono camada com íons Ce (III) e 100 ppm de SiO ₂ , obtidas depois de 24 horas de imersão em solução de NaCl 0,05 mol.L ⁻¹	245
Figura 4. 90-Espectros no infravermelho das amostras de BTESPT+ íons Ce (III) e, com e sem adição de nanopartículas de SiO ₂ , com e sem cura a 150 °C por 40minutos, em estufa.	248
Figura 4. 91- Imagens de MEV da superfície do aço “galvannealed” com filme de silano BTESPT bi-camada aditivado com 50ppm de íons Ce(III) e 100 ppm de partículas de SiO ₂ (A) antes e (B) após 24 horas de imersão em solução de NaCl 0,1 mol L ⁻¹	249
Figura 4. 92- Imagens de elétrons retroespalhados e EDS da superfície do aço “galvannealed” com filme de silano BTESPT bi-camada aditivado com 50 ppm íons Ce(III) e 100 ppm de partículas de SiO ₂ e os espectros de EDS das regiões A e B, respectivamente.....	250
Figura 4. 93- Imagens de elétrons secundários por MEV da superfície do aço “galvannealed” com filme de silano BTESPT bi-camada aditivado com 50ppm de íons Ce(III) e 300 ppm de partículas de SiO ₂ (A) antes e (B) após 24 horas de imersão em solução de NaCl 0,1 mol L ⁻¹	251
Figura 4. 94-Imagens de elétrons retroespalhados e EDS da superfície do aço “galvannealed” com filme de silano BTESPT bi-camada aditivado com 50 ppm íons Ce(III) e 300 ppm de partículas de SiO ₂ . Espectros de EDS das regiões A e B, respectivamente.....	252
Figura 4. 95 - Monitoramento do E _{OC} com o tempo para as amostras revestidas com silano BTESPT aditivado com 50 ppm de íons Ce(IV), pH 4,0 e diferentes tempos de permanência na solução hidrolisada. Imersão em solução de NaCl 0,1 molL ⁻¹	254
Figura 4. 96 -Diagramas de Nyquist (A) e de Bode ((B) e (C)) do aço “galvannealed”, aço “galvannealed” fosfatizado e aço “galvannealed” com filme de BTESPT aditivado com 50 ppm de íons Ce(IV), pH 4,0 e diferentes tempos de permanência na solução hidrolisada. Foram obtidos após 3 horas de imersão em solução de NaCl 0,1 molL ⁻¹	256

Figura 4. 97 - Curvas de Polarização do aço “galvannealed”, aço “galvannealed” fosfatizado e aço “galvannealed” revestido com BTESPT com 50 ppm de íons Ce(IV), pH 4,0 e diferentes tempos de permanência na solução hidrolisada. Foram obtidos em meio aerado, após 210 minutos de imersão em solução de NaCl 0,1mol L ⁻¹ , com velocidade de varredura vv=0.5 mV s ⁻¹	257
Figura 4. 98 -Diagramas de Nyquist (A) e de Bode ((B) e (C)) do aço “galvannealed”, aço “galvannealed” fosfatizado e aço “galvannealed” pré-tratado com filme de BTESPT aditivado com 50 ppm de íons Ce (IV), pH 4,0, 5 minutos de sonificação e 15 min de tempo de permanência na solução hidrolisada de silano. Foram obtidos após 3 horas, 6 horas, 24 horas, 48 horas, 72 horas e 96 horas de imersão em solução de NaCl 0,1 mol L ⁻¹	264
Figura 4. 99-Espectros Raman das amostras de BTESPT com e sem ultrassom.	266
Figura 4. 100 -Espectros no infravermelho das amostras de BTESPT + íons Ce (IV), com e sem sonificação, com e sem cura a 150 °C por 40 minutos, em estufa.	268
Figura 4. 101–Imagens de MEV para as amostras revestidas com filme de silano obtidos (A) com ultrassom e (B) sem ultrassom.	271
Figura 4. 102- Imagens de elétrons retroespalhados e espectros EDS dos pontos numerados da superfície do aço “galvannealed”recoberto com filme de silano BTESPT com 50 ppm íons Ce (IV) sem sonificação.	272
Figura 4. 103 - Imagens de elétrons retroespalhados e EDS da superfície do aço “galvannealed” com filme de silano BTESPT aditivado com 50 ppm íons Ce(IV) com 5 minutos de sonificação.	273
Figura 4. 104– Imagens obtidas no estereomiscrópio do aço “galvannealed” como recebido (A) e do aço “galvannealed” pré-tratado com filme de silano BTESPT com íons Ce (IV), 5 minutos de sonificação da solução solvente, 15 minutos de permanência na solução hidrolisada, nos pH 4 (B), pH 5 (C) e pH 6,5 (D). As imagens foram obtidas após 96 horas de imersão na solução de NaCl 0,1 mol L ⁻¹	276
Figura 4. 105 - Diagramas de Nyquist (A) e de Bode ((B) e (C)) do aço “galvannealed”, aço “galvannealed” fosfatizado e aço “galvannealed” com filme de BTESPT aditivado com 50 ppm de íons Ce(III) bi-camadas, pH 4,0, 5 minutos sonificação da solução solvente e 15 minutos de permanência na	

solução hidrolisada. Foram obtidos após 3 horas, 24 horas, 48 horas, 72 horas e 96 horas de imersão em solução de NaCl 0,1 mol L ⁻¹	279
Figura 4. 106 – Imagens de estereomicroscópio obtidas para o aço “galvannealed” pré-tratado com filme de silano BTESPT com íons Ce (III), pH 4, 5 minutos de sonificação da solução solvente, 15 minutos de permanência do substrato na solução hidrolisada em mono camada (A) e bi-camada (B). As imagens foram obtidas após 96 horas de imersão em solução de NaCl 0,1 mol L ⁻¹	282
Figura 4. 107 – Imagens com o aspecto da solução de silano BTESPT com íons Ce (IV) sonificada obtidas ao longo de 4 semanas de estoque.....	284
Figura 4. 108– Imagens do aspecto da solução de silano BTESPT com íons Ce (III) sonificada obtidas ao longo de 4 semanas de estoque.	287

LISTA DE TABELAS

Tabela 2. 1– Características e propriedades intermetálicas do sistema Fe-Zn (Guttman, 1994; Kato et al. 1993) _____	4
Tabela 2. 2– Composição básica de um banho de fosfatização de zinco. [18] _____	7
Tabela 2. 3– Tabela da análise de variância [109,111] _____	40
 Tabela 3. 1 -Níveis de variação das variáveis independentes utilizadas na hidrólise do BTSPA e BTESPT.	79
Tabela 3. 2 – Matriz de ensaios para o projeto de experimentos no estudo do BTSPA para as variáveis independentes: concentração de silano, tempo de hidrólise e pH da solução de hidrólise com os valores reais e os seus valores codificados.	80
Tabela 3. 3–Matriz de ensaios no estudo do sulfossilano BTESPT para as variáveis independentes: concentração de silano, tempo de hidrólise e pH da solução de hidrólise com os valores reais e os seus valores codificados.	85
 Tabela 4. 1– Potencial de circuito aberto (E_{oc}) para o aço “galvannealed” tratado com BTSPA, após uma hora de imersão em NaCl 0,1 mol.L ⁻¹	107
Tabela 4. 2–Matriz de ensaios e resultados para as variáveis independentes: concentração de silano BTSPA, tempo de hidrólise e pH da solução de hidrólise, tendo como resposta os valores da impedância real a 0,030 Hz, da densidade de corrente de corrosão e do ângulo de contato.	116
Tabela 4. 3–Coeficientes de regressão do modelo e efeitos das variáveis: tempo de hidrólise, concentração de silano e pH da solução, para a resposta da impedância real (Z') a 0,030 Hz.	117
Tabela 4. 4– Análise de variância do modelo ou regressão para os valores de impedância real (Z') a 0,030 Hz.	118
Tabela 4. 5-Coeficientes de regressão do modelo e efeitos das variáveis: tempo de hidrólise, concentração de silano e pH da solução para a resposta densidade de corrente de corrosão.....	122
Tabela 4. 6– Análise de variância do modelo para a resposta de densidade de corrente de corrosão (i_{corr}).	123

Tabela 4. 7–Coeficientes de regressão do modelo e efeitos das variáveis: tempo de hidrólise, concentração de silano e pH da solução, para a resposta de ângulo de contato.....	126
Tabela 4. 8–Análise de variância para os valores de ângulo de contato.....	127
Tabela 4. 9- Potencial de circuito aberto (Eoc) para o aço “galvannealed” tratado com bi-camada de BTSPA e diferentes concentrações de nanopartículas de sílica na primeira camada, após estabilização do potencial em uma hora de imersão em NaCl 0,1 mol.L ⁻¹	134
Tabela 4. 10 -Medidas de resistência de polarização linear obtidas após 80 minutos de imersão em solução 0,1 mol.L ⁻¹ de NaCl.	137
Tabela 4. 11– Potencial de circuito aberto (Eoc) para o aço “galvannealed” tratado com BTSPA, após uma hora de imersão em NaCl 0,1 mol.L ⁻¹	141
Tabela 4. 12– Medidas de Resistência a polarização obtidas após 80 minutos de imersão em solução 0,1 mol.L ⁻¹ de NaCl.....	143
Tabela 4. 13– Potencial de circuito aberto (Eoc) para o aço “galvannealed” tratado com BTSPA, após estabilização do potencial em uma hora de imersão em NaCl 0,1 mol.L ⁻¹	146
Tabela 4. 14- Medidas de Resistência a polarização obtidas após 80 minutos de imersão em solução 0,1 mol.L ⁻¹ de NaCl.....	149
Tabela 4. 15- Medidas de resistência de polarização linear obtidas em imersão em solução 0,1 mol.L ⁻¹ de NaCl.	153
Tabela 4. 16– Potencial de circuito aberto (Eoc) de hidrólise e do pH de hidrólise do silano para o aço “galvannealed” tratado com BTESPT, após estabilização do potencial em três horas de imersão em NaCl 0,1 mol.L ⁻¹	157
Tabela 4. 17-Matriz de ensaios para as variáveis independentes: concentração de silano, tempo de hidrólise e pH da solução de hidrólise do BTESPT aditivado com 50 ppm de Ce (IV), tendo como resposta os valores da impedância real a 0,030 Hz, da densidade de corrente de corrosão e do ângulo de contato. (BTESPT)	164
Tabela 4. 18– Coeficientes de regressão do modelo e efeitos das variáveis: tempo de hidrólise, concentração de silano BTESPT com 50ppm de Ce (IV)e pH da solução para a resposta da impedância real (Z') a 0,030 Hz.....	165
Tabela 4. 19–Análise de variância para o modelo a partir dos valores da impedância real (Z') a 0,030 Hz.	166

Tabela 4. 20 – Coeficientes de regressão do modelo e os efeitos das variáveis: tempo de hidrólise do silano BTESPT com 50ppm de Ce (IV), concentração de silano e pH da solução, para a resposta densidade de corrente de corrosão.	169
Tabela 4. 21–Análise de variância para a resposta de densidade de corrente de corrosão (i_{corr}).	170
Tabela 4. 22–Coeficientes de regressão do modelo e os efeitos das variáveis: tempo de hidrólise, concentração de silano e pH da solução, para a resposta ângulo de contato.	173
Tabela 4. 23–Análise de variância do modelo para os valores de ângulo de contato.	174
Tabela 4. 24– Potencial de circuito aberto (E_{oc}) para o aço “galvannealed” tratado com BTESPT aditivado com íons Ce (IV), após estabilização do potencial em três horas de imersão em NaCl 0,1 mol.L ⁻¹ .	181
Tabela 4. 25- Medidas de resistência de polarização, R_p , obtidas após 200 minutos de imersão em solução 0,1 mol.L ⁻¹ de NaCl.	183
Tabela 4. 26- Bandas de absorção características do BTESPT no espectro do infravermelho.	186
Tabela 4. 27–Potencial de circuito aberto (E_{oc}) para o aço “galvannealed” tratado com BTESPT aditivado com 50 ppm de íons Ce (IV) em diferentes pHs, após estabilização do potencial em três horas de imersão em NaCl 0,1 mol.L ⁻¹ .	191
Tabela 4. 28 - Medidas de resistência de polarização obtidas após 200 minutos de imersão em solução 0,1 mol.L ⁻¹ de NaCl.	193
Tabela 4. 29– Potencial de circuito aberto (E_{oc}) para o aço “galvannealed” tratado com BTESPT aditivado com íons Ce (III) mono e bi-camada e monocamada com Ce(IV), após estabilização do potencial em três horas de imersão em NaCl 0,1 mol.L ⁻¹ .	199
Tabela 4. 30- Medidas de resistência de polarização obtidas após 200 minutos de imersão em solução 0,1 mol.L ⁻¹ de NaCl.	202
Tabela 4. 31– Potencial de circuito aberto (E_{oc}) para o aço “galvannealed” tratado com BTESPT aditivado com íons Ce (IV) e partículas de SiO ₂ , após estabilização do potencial em 3 horas de imersão em NaCl 0,1 mol L ⁻¹ .	208
Tabela 4. 32- Medidas de resistência de polarização obtidas após 200 minutos de imersão em solução 0,1 molL ⁻¹ de NaCl.	211

Tabela 4. 33 –Potencial de circuito aberto (Eoc) para o aço “galvannealed” tratado com mono e bi-camada de BTESPT aditivado com íons Ce(IV) e partículas de SiO ₂ , após estabilização do potencial em 3 horas de imersão em NaCl 0,1 mol L ⁻¹	215
Tabela 4. 34 - Medidas de resistência de polarização obtidas após 200 minutos de imersão em solução 0,1 mol.L ⁻¹ de NaCl.....	218
Tabela 4. 35– Potencial de circuito aberto (Eoc) para o aço “galvannealed” tratado com BTESPT aditivado com íons Ce(III) e partículas de SiO ₂ , após 3 horas de imersão em NaCl 0,1 mol.L ⁻¹	235
Tabela 4. 36 - Medidas de resistência de polarização obtidas após 200 minutos de imersão em solução 0,1 mol.L ⁻¹ de NaCl.....	237
Tabela 4. 37 – Potencial de circuito aberto (Eoc) para o aço “galvannealed” tratado com BTESPT mono e bi-camadas aditivado com íons Ce(III) e partículas de SiO ₂ , após 3 horas de imersão em NaCl 0,1 mol.L ⁻¹	240
Tabela 4. 38 - Medidas de Resistência a polarização obtidas após 200 minutos de imersão em solução 0,1 mol.L ⁻¹ de NaCl.....	242
Tabela 4. 39 – Potencial de circuito aberto (Eoc) para o aço “galvannealed” tratado com BTESPT aditivado com íons Ce(IV) e diferentes tempos de permanência na solução hidrolisada, após estabilização do potencial em 3 horas de imersão em NaCl 0,1 mol.L ⁻¹	254
Tabela 4. 40 - Medidas de Resistência a polarização obtidas após 200 minutos de imersão em solução 0,1 mol.L ⁻¹ de NaCl.....	257
Tabela 4. 41– Resultados de R _p e módulo da impedância(Z) à 30 mHz, obtidos para o aço “galvannealed” pré-tratado com filme de silano BTESPT e 50 ppm de íons Ce (IV) nos pHs 5 e 6,5	259
Tabela 4. 42–Valores do módulo da impedância (Z) à 30 mHz obtidos para os diferentes tempos de sonificação e permanência da solução hidrolisada em pH 4.....	261
Tabela 4. 43 – Valores de R _p obtidos para os diferentes tempos de sonificação e permanência da solução hidrolisada	262
Tabela 4. 44 - Medidas de resistência de polarização obtidas após cada medida de EIS em imersão de solução 0,1 mol.L ⁻¹ de NaCl.....	265
Tabela 4. 45 - Bandas de absorção características no espectro Raman	266

Tabela 4. 46 – Medidas de viscosidade cinemática a 25 ⁰ C obtidas através do capilar Fenske n.º 75.....	270
Tabela 4. 47 – Resultados de R_p e módulo da impedância ($ Z $) à 30 mHz, obtidos para o aço “galvannealed” pré-tratado com filme de silano BTESPT+50 ppm de íons Ce (IV), 5 minutos de sonificação, nos pHs 5 e 6,5.....	275
Tabela 4. 48 – Resultados de R_p e módulo da impedância ($ Z $) à 30 mHz, obtidos para o aço “galvannealed” pré-tratado com filme de silano BTESPT+50 ppm de íons Ce (III), 5 minutos de sonificação, no pH 4.....	277
Tabela 4. 49 - Medidas de resistência de polarização obtidas após cada medida de EIS em imersão de solução 0,1 mol.L ⁻¹ de NaCl.....	281
Tabela 4. 50 – Resultados de R_p e módulo da impedância ($ Z $) à 30 mHz, obtidos para o aço “galvannealed” pré-tratado com filme de silano BTESPT e 50 ppm de íons Ce (IV), sonificado e 15 minutos de permanência do substrato na solução estocada por vários dias.	283
Tabela 4. 51 – Resultados de R_p e módulo da impedância ($ Z $) à 30 mHz, obtidos para o aço “galvannealed” pré-tratado, em mono e bi-camada, com filme de silano BTESPT e 50 ppm de íons Ce (III), sonificado e 15 minutos de permanência do substrato na solução estocada por vários dias.....	286

1. INTRODUÇÃO

A aplicação de silanos se iniciou há muitos anos principalmente como promotores de aderência para tintas e com o objetivo de obter filmes finos protetores contra a corrosão de metais.

Silanos organofuncionais são híbridos de compostos organo-inorgânicos que podem ser usados como agentes de acoplamento de interfaces organo-inorgânicas. Dois grupos de organossilanos podem ser diferenciados: mono-trialcoxissilanos e bis-trialcoxissilanos. Monossilanos contêm somente um Si por molécula, ligado a três grupos orgânicos alcoxi (OR), enquanto bissilanos têm dois átomos de Si por molécula e seis grupos alcoxi OR no total, sendo o grupo OR hidrolisável. Os monossilanos apresentam no máximo três grupos SiOH, e os bissilanos seis grupos por molécula, após a hidrólise. 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 funcionais e não funcionais.

Os pré-tratamentos de fosfatização e de cromatização – à base de cromatos (que contêm íons de Cr(VI) aplicados sobre aços destinados à pintura são amplamente utilizados nas indústrias como métodos de prevenção contra corrosão e por suas excelentes características de promover adesão. Estes processos são funcionais, porém produzem efluentes tóxicos e cancerígenos sendo nocivos ao meio ambiente. Por esta razão, pré-tratamentos não tóxicos têm sido desenvolvidos nos últimos anos para substituí-los com eficiência.

Os pré-tratamentos à base de silanos surgem como alternativa promissora por melhorarem as características de resistência à corrosão do substrato e as propriedades de adesão dos revestimentos orgânicos aplicados posteriormente, além de provocarem impactos ambientais bem menores se comparados à cromatização e fosfatização. Nos últimos anos, diversos estudos foram iniciados visando a obtenção de filmes polissilânicos mais protetores contra a corrosão em diferentes superfícies metálicas, tais como aço-carbono, aço galvanizado e ligas de alumínio. No entanto, nenhum trabalho foi encontrado na literatura sobre a aplicação de filmes polissilânicos sobre a superfície do aço zincado e tratado termicamente, o aço “galvannealed”. Atualmente, os estudos visam a obtenção de filmes mais protetores para esses substratos, sendo variadas as condições de preparo, grupos funcionais, uso de agente polimerizante redox para facilitar a formação do filme e, que podem atuar como inibidores de corrosão. Neste trabalho, dois tipos de filmes de polissilanos foram estudados: um de bissilano funcional (amino silano) bis-(γ -

trimetoxysililpropil) amina (BTSPA) e um de sulfossilano, o bis-1,2-[(triethoxysilil) propil] tetrassulfeto (BTESPT). Considerando-se a falta de informações sobre as condições de obtenção do filme sobre o aço “galvannealed”, buscou-se encontrar as condições onde se possam obter os filmes de polissilanos modificados, ou não, para aumentar a resistência à corrosão do substrato tratado com esses filmes de modo que o processo possa ser aplicado como alternativa de pré- tratamento sem agredir o meio ambiente. Foram empregados projetos estatísticos de experimentos com o objetivo de estudar a influência das variáveis no processo de hidrólise como concentração do silano, pH da solução de hidrólise e tempo de hidrólise e chegar às condições próximas do ótimo para esse processo, com o menor número de experimentos. Foi estudado o efeito, na proteção contra a corrosão, de um agente promotor de polimerização redox (íons de cério IV) em mono camada e de um inibidor (íons de cério III) em mono e bi-camada de filmes de silanos (bissilano BTSPA e BTESPT obtidos em solução 50% em massa de água e 50% de etanol, depositados sobre o aço “galvannealed”. Visando melhorar as propriedades mecânicas dos filmes, foi estudada a adição de nanopartículas de sílica. O desempenho dos filmes obtidos foi medido por técnicas eletroquímicas (por meio do valor da impedância real a 0,030 Hz e da densidade de corrente de corrosão) e por medidas do ângulo de contato da superfície revestida com os filmes de silano. Foram levantadas as curvas de polarização potenciodinâmicas e feitas medidas de ângulo de contato para determinar o grau de hidrofobicidade da superfície do aço “galvannealed” revestida com filme de silanos. Foram feitas medidas de resistência de polarização linear (R_p) pela técnica de varredura com eletrodo vibratório (“*scanning vibrating electrode technique*” - SVET). As características físico-químicas dos filmes foram analisadas por espectroscopia no infravermelho e Raman. As soluções hidrolisadas do silano tiveram sua viscosidade cinemática medida. A morfologia do filme foi estudada por microscopia eletrônica de varredura (MEV), microscopia óptica (MO), estereomicroscopia e microscopia de força atômica (AFM).

2. REVISÃO DA LITERATURA

2.1. Aço “galvannealed”

O aço “galvannealed” tem sido amplamente utilizado na indústria automobilística, por este tipo de indústria ter sido alvo de grande exigência nos padrões de qualidade, uma vez que esse aço apresenta excelente resistência à corrosão e adesão à pintura [1-8]. O “galvannealed” resulta do tratamento térmico da chapa de aço revestida de zinco (chapa galvanizada).

A galvanização por imersão a quente é um processo de revestimento, realizado a elevadas temperaturas, podendo revestir qualquer tipo de aço. Entretanto, a utilização de temperaturas elevadas pode modificar as propriedades mecânicas desses materiais, sendo necessário, em alguns casos, o emprego de aços com propriedades mecânicas selecionadas [9]. A adição de alumínio no banho de zinco, bem como a temperatura do banho, são os principais parâmetros de controle nessa etapa.

As reações de galvanização envolvem uma complexidade de fenômenos (formação de fases intermetálicas na interface sólido/líquido, e transformações de fases por difusão no estado sólido), geram uma diversidade de fases (η , ζ , δ , γ e γ_1) com entalpias e valores de energia livre de formação muito próximos entre si (Tabela 2.1).

Após a galvanização por imersão a quente, as peças de aço são tratadas termicamente para a formação em maior quantidade de uma fase intermetálica Fe-Zn, a fase δ . No entanto, quatro fases intermetálicas são obtidas no recobrimento: fase η (é a mais externa e mais rica em Zn) – não apresenta boas propriedades de soldagem e pintura; fase ζ – apresenta uma maior concentração de zinco do que de Fe, porém promove trincamento do “galvanneal”; a fase δ – mais dútil e resistente à corrosão e a fase γ – maior concentração de ferro e menos resistente à corrosão [1-8,12-14].

Tabela 2. 1– Características e propriedades intermetálicas do sistema Fe-Zn (Guttmann, 1994; Kato et al. 1993)

Fases	Estrutura	Teor Fe (%m/m 450C)	Fórmula química	ΔH (kJmol ⁻¹)	ΔG (kJ mol ⁻¹)	Dureza (HV)
Eta- η	Hexagonal	<0,03	Zn	-	-	37
Zeta- ζ	Monoclinico	5-6	FeZn ₁₃	-11,7	-2,8	270
Delta- δ	Hexagonal	7-12	FeZn ₇	-11,5	-3,5	450-470
Gama- Γ	CFC	17-19	FeZn ₄	-11,7	-4,1	510-550
Gama1- Γ_1	CCC	23-28	Fe ₃ Zn ₁₀	-10,9	-4,2	450

Com relação à energia livre de Gibbs, no início da precipitação, a fase que difere grandemente em composição da matriz é favorecida devido à grande força impulsora para o evento de nucleação. Desde que a fase eta é a mais rica em zinco e tem uma grande diferença em composição em relação ao substrato de aço, a fase zeta é nucleada primeiramente e então cresce epitaxialmente no substrato a uma taxa elevada. À medida que o processo de galvanização prossegue, outras fases são formadas na interface substrato/recobrimento e deslocam a fase zeta para a parte externa do recobrimento [4].

A formação destas fases depende do processo de galvanização que envolvem a temperatura e o tempo de tratamento térmico do aço “galvannealed”. A Figura 2.1 mostra a influência da temperatura do tratamento térmico na formação das fases. Observa-se que no começo há apenas camada de zinco no substrato. Quando inicia o tratamento térmico, o ferro difunde na camada de zinco e vice versa. Neste momento, a multi camada consiste de muita fase Zeta e Delta. Com o tempo, a camada Gama, muito fina é visível na interface, a fase Zeta diminui e a fase Gamma aumenta, transformando o revestimento na superfície em bi-camada que consiste na fase Delta e Gama. No final do tratamento térmico é possível observar a fase Gama na interface do substrato [15].

Figura 2. 1 – Influência da temperatura do tratamento térmico na formação das fases Zn/Fe.[15]

Desta forma, o revestimento “galvanneal” comercial, satisfatório para a indústria automobilística, é constituído principalmente da fase intermetálica delta e as melhores propriedades do revestimento são conseguidas com teores de ferro entre 10% e 11% [9-11].

Uma forma de controlar o crescimento de algumas fases é por meio da adição de alumínio antes do tratamento térmico. A presença de alumínio no banho de zinco forma compostos de ferro e alumínio que acelera a presença de fases ferro-zinco.

A morfologia, composição e estrutura destas diferentes fases intermetálicas, a temperatura e tempo do tratamento térmico e a quantidade de alumínio influenciam as propriedades do revestimento, tais como, a resistência a corrosão, pintura, formação do filme, dureza do filme, adesão e hidrofobicidade.[1-8,10-11,15].

Na microestrutura, os revestimentos “galvanneal” apresentam poros organizados provenientes do crescimento da fase zeta em forma de bastonetes durante o processo de tratamento térmico e essa porosidade permite a entrada do eletrólito e a precipitação dos produtos de corrosão [1-8,13]. A Figura 2.2 mostra as micrografias obtidas por microscopia eletrônica de varredura (MEV),

vista de topo da superfície do aço “galvannealed” (A) e do corte transversal (B) especificando as quatro fases intermetálicas, sendo possível observar que os “bastonetes” são característicos da fase zeta. A fase mais externa e rica em zinco, reconhecida por apresentar-se na forma de lâminas, é a fase eta.

Figura 2. 2- Imagens por MEV da amostra de aço “galvannealed”, com vista de topo (A) e corte transversal com as fases intermetálicas (B) [3].

O sinergismo do aço “galvannealed” com a pintura resulta em boa aderência e boa resistência à corrosão, por esta razão, tem sido crescente o seu uso na indústria automobilística [1-8,12-14].

2.2. Sistemas de pré-tratamentos da superfície metálica utilizados na indústria

A engenharia de superfície vem ganhando espaço crescente no tratamento de materiais metálicos, aplicados em elementos de máquina e ferramentas para o setor metal/mecânico, em vários segmentos da indústria

automobilística, construção civil, eletroeletrônico, militar, petroquímico, dentre outros. O tratamento de superfície dos materiais metálicos tem papel fundamental na prevenção contra a corrosão visando aumentar a durabilidade e a vida útil dos materiais e, na promoção da aderência da pintura, que é uma película protetora e decorativa aplicada posteriormente nos materiais metálicos.

Os tratamentos superficiais comumente utilizados na indústria e de principal interesse são: fosfatização (sobre aço e zinco) e a cromatização (sobre ligas de alumínio).

2.2.1. Fosfatização

A fosfatização do aço, aço galvanizado e zinco representa um estágio essencial no tratamento superficial desses materiais. É empregado como pré-tratamento à pintura aumentando a proteção contra a corrosão, melhorando a conformação a frio e a aderência [17-18]

A fosfatização de zinco é um revestimento de conversão que é formado no substrato metálico, utilizando reações químicas entre os íons metálicos que são dissolvidos em ácidos e, em seguida, são diluídos com água para formar a solução do processo. Ao contrário dos processos tradicionais que utilizam corrente elétrica para formar o revestimento, a fosfatização de zinco se baseia nas reações que ocorrem no substrato metálico quando a solução do processo entra em contato com o metal. Os ácidos normalmente utilizados para dissolverem os íons metálicos são os ácidos nítrico e fosfórico [17-18].

No processo de fosfatização são adicionados alguns aceleradores com a finalidade de controlar a velocidade da reação, eliminar hidrogênio e controlar a formação de lamas [17-18].

Um exemplo de composição básica de um banho de fosfatização de zinco é apresentada na Tabela 2.2.

Tabela 2. 2– Composição básica de um banho de fosfatização de zinco. [18]

Fosfato primário de zinco	$\text{Zn}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2$
Ácido fosfórico	H_3PO_4
Aceleradores	ClO_3^- ; NO_3^-
Catalisadores	Ni, Cu
Água	H_2O

A primeira reação que ocorre quando a solução de fosfato de zinco entra em contato com a superfície metálica é a reação de decapagem que irá dissolver o metal da superfície. Após a reação de decapagem, há uma limpeza química que é importante para a adesão do revestimento no metal. Durante a reação de decapagem, ácidos livres próximos à superfície do metal são consumidos devido à dissolução do metal na superfície. Íons metálicos são transferidos para a solução do processo. O tipo desses íons metálicos depende do substrato tratado. Agentes oxidantes (aceleradores) são utilizados para minimizar a presença de hidrogênio [17-18].

A segunda reação que ocorre é a reação de deposição do revestimento. Por causa do consumo de ácidos livres na interface líquido-metal, o pH aumenta e os cátions metálicos, que não podem permanecer em solução, reagem com o fosfato na solução, depositando na superfície metálica cristais de fosfato de zinco [17-18].

As camadas fosfatizadas formadas sempre apresentam porosidade devido à formação dos cristais, do tipo de fosfato e do substrato. As camadas fosfatizadas formadas com cristais finos e uniformes apresentam baixa porosidade, com poros de dimensões pequenas, enquanto que, as camadas fosfatizadas com cristais grandes e não-uniformes apresentam alta porosidade, com poros de dimensões grandes [19].

A porosidade das camadas fosfatizadas expõe o substrato ao meio e, por esta razão, as camadas de fosfato apresentam baixa capacidade de proteger o substrato do processo de corrosão. [19].

A Figura 2.3 mostra as imagens da microestrutura dos cristais de fosfato de zinco em diferentes processos de fosfatização, obtidas por microscopia eletrônica de varredura

Figura 2. 3– Imagens de microscopia eletrônica de varredura obtidas por elétrons secundários, das microestruturas da camada de fosfatização obtidas nos processo de fosfatização de zinco por imersão (A), por spray (B) e por laminação (C).[18]

A lama é formada durante o processo de fosfatização devido à oxidação (utilizando aceleradores) dos íons metálicos (Fe^{2+}) dissolvidos na reação de decapagem que precipitam na forma de lama. Essa lama é retirada do processo por filtração. No caso dos íons metálicos de zinco (Zn^{2+}), são incorporados no processo e não formam lama [17-18].

O banho de fosfatização tem a sua composição variando ao longo do tempo de utilização devido o consumo de seus constituintes que se dá pela formação da camada no substrato, formação da lama e perda por arraste durante a retirada das peças fosfatizadas [18].

2.2.2. Cromatização

A cromatização é produzida pelo tratamento químico de uma superfície metálica que produz uma película gelatinosa contendo um complexo de cromo do metal. A formação da película ocorre por reação química entre a superfície do metal, ativadores, catalisadores e cromo trivalente e hexavalente. O processo químico é uma reação de oxi-redução, onde o metal é oxidado à sua valência normal (+2 ou +3) e o cromo hexavalente é reduzido ao estado trivalente. A película de cromato resultante adere ao metal e confere uma barreira autoprotetiva. O grau de proteção é melhorado pelo aumento do teor de cromato na película e também pelo aumento da espessura do depósito [19-21].

O banho de cromatização é constituído basicamente por íons de cromo hexavalente que podem ser introduzidos na forma de ácido crômico (óxido de cromo), bicromato de sódio ou bicromato de potássio ou cromato de sódio, ácidos orgânicos e inorgânicos (ácidos sulfúrico e clorídrico) e íons de cromo trivalente, presentes pela adição e pela formação durante o processo devido à redução do cromo hexavalente. O ataque químico facilita a formação de um filme protetivo que contém compostos complexos de cromo [19-22].

O mecanismo de formação da película cromatizada é considerado como um mecanismo de precipitação-dissolução, onde ocorre dissolução do metal, redução dos íons H^+ , redução do cromo hexavalente para cromo trivalente ou reação de precipitação. A película cromatizada formada pode ser utilizada como base para a pintura e outros acabamentos orgânicos (fins decorativos) [19-22].

O banho de cromatização hexavalente contém ainda, surfactantes (perfluorados), que são voláteis e tóxicos, e catalisadores (sulfato, fluoreto, complexos de flúor), os quais são altamente tóxicos e agressivos. Pela agressividade desse banho ao meio ambiente, pesquisadores tem

desenvolvido o banho de cromatização trivalente que são diferenciados por ter em sua composição um sal condutor a base de cloretos, ácidos carboxílicos como catalisador e alcanos sulfonados como surfactantes. Os banhos de cromatização trivalente se diferenciam ainda dos banhos de cromatização hexavalente, por precisarem de agitação a ar, filtração contínua e obrigatório sistema de troca iônica. No entanto, o banho de cromatização trivalente não ganha força quanto à sua aplicação, em relação ao banho de cromatização hexavalente, devido ao seu alto custo de produção, difícil ajuste dos parâmetros e tempo de vida útil limitado devido à elevada sensibilidade contra contaminações [19-22].

A composição do banho de cromatização varia com o tempo de utilização devido à formação da película cromatizada e da perda durante a filtração, precisando ter reposição periódica dos seus constituintes no banho [19-21].

Atualmente, alternativas de tratamento superficiais ambientalmente amigáveis tem sido desenvolvidas com o intuito de substituir a cromatização, que é altamente tóxica e agressiva ao meio ambiente.

2.3. Silanos

Os silanos são compostos organofuncionais e são conhecidos como excelentes promotores de adesão entre polímeros orgânicos e materiais inorgânicos. Apresentam propriedades químicas orgânicas e inorgânicas, daí o nome de híbridos, e, fórmula estrutural $R'-Si-(OR)_3$, onde OR é um grupo hidrolisável capaz de reagir com a superfície inorgânica e com os polímeros orgânicos. Outro grupo de silanos, chamados de “bissilanos”, com fórmula geral $(OR)_3Si-R'-Y-R'-Si-(OR)_3$ apresentam melhor desempenho como agentes de ligação. Estes “bissilanos” são tipicamente usados como agentes reticuladores e agentes de ligação, como exemplos de interesse específico tem-se o aminossilano bis-(γ -trimetoxysililpropil) amina (BTSPA) e o sulfossilano bis-1,2-[(triethoxysilil) propil] tetrassulfeto (BTESPT) [23-26,28,29].

Na Figura 2.4 estão representadas, de forma geral, as estruturas químicas de um monossilano (Figura 2.4 a) e de um bissilano (Figura 2.4 b).

Figura 2. 4-Estrutura de um (a) monossilano e um (b) bissilano [27].

2.3.1. Ligações Químicas presentes na formação dos filmes de silanos

Os silanos organofuncionais antes de serem aplicados na superfície do metal, devem passar por um processo de hidrólise para produzir grupos silanóis (Si-OH) em solução de água/etanol, conforme a reação [23-26]:

onde OR' representa grupo hidrolisável (por exemplo: metóxi, etóxi, etc).

Os silanos podem se ligar à superfície do metal (Me) por meio da formação de ligações de hidrogênio com os grupos hidroxilas presentes na superfície do metal (Me-OH) e posteriormente ocorre a formação de ligações covalentes siloxano (MeOSi) na superfície, e a reação é expressa como segue [23-26]:

Durante o processo de cura, ocorre a reação entre os grupos silanóis produzindo os siloxanos (Si-O-Si) levando à reticulação do filme formado [23-26]:

Para obter uma boa resistência à corrosão e uma interface estável que não seja sensível à umidade, a formação da ligação covalente Me-O-Si deve ser estimulada e a água como produto da reação deve ser removida do filme. A cura é aplicada para a formação da ligação covalente e para um melhor reticulação (*cross-linking*) do filme [23-26].

A Figura 2.5 apresenta o esquema das ligações covalentes chamadas de siloxanos Me-O-Si e Si-O-Si que são responsáveis pela ligação do filme ao metal.

Figura 2. 5-Esquema simplificado do mecanismo de ligação entre as moléculas de silano e a camada de hidróxido sobre o metal: (a) antes da condensação: ligações de hidrogênio na interface e (b) após a condensação: ligações covalentes de siloxanos na interface [30].

2.3.2. Aplicação dos silanos

Silanos organofuncionais tem sido utilizados como agentes de acoplamento nas últimas três décadas. Os agentes de acoplamento são moléculas que unem superfícies inorgânicas a superfícies orgânicas em materiais compostos formando fortes ligações resistentes à água e outros reagentes químicos. A principal aplicação tem sido em interfaces vidro/tinta, metal/tinta e metal/borracha.

As vantagens dos silanos são: filmes finos que promovem proteção contra corrosão comparável a pré-tratamentos à base de fosfatos e cromatos; favorecem a adesão de pinturas sobre metais; poucos centésimos de nanômetros são suficientes para dar a mesma resistência à corrosão que os filmes de cromatos; a hidrofobicidade dos silanos pode variar dependendo da escolha da função química presente; são ambientalmente amigáveis quando comparados aos cromatos; podem ser aplicados sobre muitos metais e ligas; o tratamento da superfície é um processo simples, que pode ser obtido mergulhando o metal durante poucos minutos em uma solução diluída de silano (ex. 2-5% vol), seguido por uma secagem ao ar [24] e cura posterior em temperaturas entre 80-150⁰C [23,24,31].

Em termos de proteção contra corrosão de metais, uma grande quantidade de silanos foi testada sobre uma variedade de metais como pré-tratamentos com e sem um revestimento protetor posterior (pintura)

[23,27,32,33]. Zhu e Van Ooij [34,35] desenvolveram silanos para proteção de metais contra a corrosão sendo usados tanto como pré-tratamentos como com revestimentos posteriores. Há trabalhos sobre a aplicação de silanos sobre aço galvanizado [29,35,39,43], mas não sobre o aço “galvannealed”.

2.3.3. Parâmetros que influenciam na obtenção do filme de silanos

Com o objetivo de aumentar a proteção contra corrosão conferida pelos silanos, foram realizados estudos visando a obtenção de filmes mais protetores, sendo variadas as condições de obtenção: [25,29,31,32,34-36,38-43] natureza do metal, limpeza da superfície, preparo da solução silânica e cura do filme. Na primeira categoria estão as propriedades do metal ou liga a ser usada, os agentes de limpeza e a duração da limpeza [25,33,36,37]. A solução silânica relaciona parâmetros como: concentração, razão água/etanol, pH da solução e duração da hidrólise. Os parâmetros de obtenção do filme são: o tempo de imersão dos corpos de prova e os parâmetros de cura.

A energia de superfície de um metal pode ser função da rugosidade ou morfologia da superfície, e isso precisa ser levado em conta quando se forma a primeira camada de silano. Normalmente, um filme polissilânico formado de uma solução 2-5% tem uma espessura da ordem de 100-250 nm. Portanto, qualquer superfície em escala micrométrica lisa será completamente coberta pelos filmes. Para superfícies rugosas, como no caso de uma amostra jateada ou até mesmo o aço “galvannealed”, uma alta concentração de silano pode ser necessária para assegurar que todos os poros sobre a superfície estejam molhados e cobertos pelo filme polissilânico formado [33].

2.3.3.1. pH da Solução de Hidrólise

O pH da solução é considerado o parâmetro mais importante e responsável pela estabilidade do silano em solução aquosa, pois controla o comportamento de um determinado silano durante as reações de hidrólise e condensação, já que ambas as reações são catalisadas por ácidos ou bases [24,35,44-46]. As reações de hidrólise e condensação ocorrem

simultaneamente na solução de silano, porém a velocidade de hidrólise de grande parte dos silanos, em soluções aquosas levemente ácidas, é bem mais rápida do que a velocidade de condensação [42]. Dessa forma, o pH da mistura deve ser ajustado para um determinado valor em que se tem a máxima velocidade de hidrólise das moléculas de silano e a mínima velocidade de condensação das moléculas de silano já hidrolisadas (silanóis) [32,44].

Pluddemman [24] afirma que a maioria das moléculas de silano (trialcoxisilanos) apresenta velocidade de hidrólise rápida em soluções aquosas homogêneas ajustadas em pH 4 e baixa velocidade de condensação. As soluções de silano ajustadas em valores altos de pH favorecem as reações de condensação dos grupos Si-OH presentes nas soluções, conduzindo à formação prematura de precipitados resultantes dos produtos de condensação.

Para o ajuste do valor do pH em faixa ácida, recomenda-se a adição de ácido acético, pois outros ácidos podem provocar a corrosão do metal e também uma possível delaminação da camada polimérica. Além disso, o ácido acético evapora rapidamente da superfície [24,32]. Subramanian e van Ooij [47] e Yuan e van Ooij [35] utilizam respectivamente, hidróxido de sódio (NaOH) e hidróxido de amônio (NH₄OH) para tornar o pH alcalino, quando desejado. Segundo Subramanian [48], o grau de polimerização dos aminosilanos é dependente do pH.

2.3.3.2. Tempo de hidrólise da solução

As reações de hidrólise e condensação dos silanos são dependentes do tempo. Entretanto, a solução de silano só é adequada para o tratamento de metais quando apresenta um número de grupos Si-OH suficiente para reagir com as hidroxilas presentes na superfície do metal. Sendo assim, se o tempo necessário para a reação de hidrólise não for suficiente, um filme oleoso do silano de partida será formado sobre a superfície. Neste caso, o filme não fornece boa proteção à corrosão devido à falta de uma estrutura reticulada e com boa aderência ao substrato [33]. Além disso, quando a hidrólise não é completa, os filmes formados tendem a apresentar baixas espessuras e presença de grupos não hidrolisados [33,35].

Estudos realizados por Capiotto [49] e Oliveira [45], que utilizaram altas relações água/etanol, mostram que o tempo ideal de hidrólise para os silanos testados está entre 30 e 40 minutos, pois os filmes de silano obtidos a partir de soluções hidrolisadas por até 40 minutos apresentaram um aumento gradativo nos valores de impedância real do substrato revestido com o filme obtido. A partir de 50 minutos de hidrólise, os resultados evidenciaram uma redução na proteção contra a corrosão, indicando que a solução começa a perder sua eficiência, devido à reação de condensação das moléculas de silano na solução e, por este motivo, não possuem mais disponibilidade para reagir com o substrato metálico e formar filmes com boa eficiência na proteção à corrosão [45].

Durante a hidrólise, as moléculas de silano podem sofrer reações de condensação, resultando em polimerização e eventual precipitação. No entanto, essas reações são prejudiciais para a qualidade do filme formado sobre o metal, pois o número de ligações resistentes diminui. Assim, são necessários alguns conhecimentos sobre a velocidade das reações de hidrólise e condensação, já que muitos silanos em pH 4 hidrolisam rapidamente e condensam lentamente. Em pH alto, ambas as reações ocorrem rapidamente, não conduzindo à formação de filmes de boa qualidade [44]. Sendo assim, o tempo e hidrólise da solução pode ser um fator determinante na obtenção de um filme de silano [50].

2.3.3.3. Concentração de silano na solução de hidrólise

A concentração do silano na solução de hidrólise mostrou ser um parâmetro importante para o processo [51]. A alta concentração de silano mostrou fornecer uma melhor cobertura, um filme espesso e melhor proteção contra a corrosão. No entanto, a alta concentração gera um aumento no custo do filme obtido, que deve ser um fator determinante na prática industrial. Para o tempo de contato do substrato com a solução de silano hidrolisado, foi observado que normalmente o aumento no tempo de contato não aumenta a espessura do filme [52].

A formação das primeiras monocamadas do filme (incluindo a ligação Me-O-Si) é comum ocorrer durante os primeiros instantes do contato com a solução de silano hidrolisado. Desta forma, o número máximo de ligações com o substrato é rapidamente atingido e nenhuma mais pode ser estabelecida mesmo após longos períodos de contato. Os grupos silanol restantes no filme, condensam entre eles, e com o tempo, eles formam uma rede densa de ligações siloxânicas de Si-O-Si, mostrando que a cura tem uma importante influência na formação destas ligações siloxânicas estáveis. Tempos de cura ao redor de 30 minutos são necessários para redução do número de grupos Si-OH no filme [24].

Os filmes de polissilanos atualmente são obtidos utilizando: o silano (2-4% v/v) hidrolisado em metanol ou etanol (90-98% v/v) e água (2-10 % v/v) [23,25-27,34,37-39,42,47,53]. A necessidade da alta concentração de etanol na solução silânica é o maior obstáculo na introdução dos silanos em sistemas industriais. As condições de obtenção dos filmes polissilânicos neste trabalho e em outros desenvolvidos no LEC- Laboratório de Eletroquímica e Corrosão [40,44,45,49,54-59] envolvem o uso de (1 a 4) % de silano, 51% de água e 47% de etanol (m/m), ou seja, visa otimizar o processo de modo que este se torne aplicável industrialmente, empregando uma solução com maior ponto de fulgor (*flash point*) pela presença massiva de água.

2.3.3.4. Cura dos filmes de silano

Os filmes de silano fornecem proteção contra a corrosão dos metais por funcionarem primeiramente como barreiras hidrofóbicas, prevenindo o transporte de íons ou mesmo o transporte da água até a interface metal/filme. Vários estudos têm mostrado que a reticulação (*cross-linking*) do filme de siloxano pode ser acelerada com o aumento da temperatura e do tempo de cura [25,28,35,40,44,51,54,60,61]. Dessa forma, o tempo e a temperatura de cura também são fatores muito importantes na formação da camada de silano, pois a cura modifica as características do filme, ou seja, modifica a espessura, a estrutura e a composição química dos filmes de polissilano.

Franquet et al. [36] mostraram que um aumento na concentração do silano BTSE, induz a formação de uma camada mais espessa e muito mais porosa. A etapa de cura, realizada após o recobrimento, cria uma modificação importante na estrutura do filme, pois a reação de condensação dos grupos Si-OH presentes no filme promove a formação de uma camada menos porosa, devido à reticulação do polímero.

Segundo Franquet et al. [42], os filmes de silano contendo uma rede polimérica densa de ligações Si-O-Si melhoram a função de barreira física do filme entre o substrato metálico e o meio corrosivo. No entanto, as faixas de temperatura e do tempo de cura podem variar de acordo com o metal e o silano utilizado. A cura completa dos filmes proporciona uma melhora na ação anticorrosiva dos filmes obtidos [44].

Franquet et al.[36,42] e van Ooij et al.[32] afirmam que o processo de cura contribui para a boa formação e desempenho da camada de silano, além de diminuir lentamente a espessura do filme. Os autores afirmam que a mudança na estrutura química do filme é função do tempo de cura.

Estudos realizados pelos autores usando as técnicas de espectroscopia no infravermelho e elipsometria mostram que a cura diminui a intensidade das bandas características dos grupos silanol (Si-OH) e ao mesmo tempo aumenta a intensidade das bandas referentes aos grupos Si-O-Si. A cura de um filme polimérico é feita para induzir a reticulação (*cross-linking*) da camada de polissilano. Neste caso, o processo de reticulação é resultado das reações de condensação entre os grupos silanol (Si-OH) presentes no filme, formando as ligações Si-O-Si (siloxano). Esta reação é acelerada pelo aumento da temperatura e do tempo de cura conduzindo à formação de uma ligação polimérica mais densa.

Aquino [44] estudou a influência do tempo e da temperatura de cura e, observou que as camadas de silano com o aumento do tempo e da temperatura de cura ficam mais reticuladas (*cross-linking*), o que proporciona o aumento do efeito de barreira física entre o substrato metálico e o meio agressivo, tornado os filmes mais protetores contra a corrosão.

2.3.3.5. Diferentes tipos de silanos

Zhu e Van Ooij [34] realizaram um estudo de misturas de silanos de bis-sulfo e bis-amino silanos sobre ligas de alumínio em solução 0,6 M de NaCl usando técnicas eletroquímicas e mostraram que o sistema de um só silano apresenta maior resistência à corrosão [34]. Além disso, o efeito do tempo de hidrólise e da temperatura de cura foi estudado para se obter informações sobre o mecanismo de proteção contra corrosão. Os autores sugerem que as propriedades de inibição da corrosão fornecida pelos silanos são devidas à alta hidrofobicidade de todo filme formado por ligações cruzadas resultantes da reticulação do filme pelas ligações siloxânicas [34].

Zhu e Van Ooij [62] estudaram a resistência à corrosão em ligas de alumínio pré-tratadas com um filme a base d'água de uma mistura de silanos bis-amino e vinil silano e relataram uma excelente adesão do filme ao substrato, estabilidade e espessura do filme dependentes da concentração do amino silano e uma proteção contra a corrosão tão eficiente quanto a de outros sistemas clássicos de pré-tratamento.

2.3.3.6. Silanos com diferentes grupos funcionais

O uso de aminossilanos na proteção contra a corrosão tem sido discutido em alguns trabalhos que afirmam não serem eles bons protetores contra a corrosão, tais como, bis-[trimetoxisililpropil] amina (BTSPA) [29]. A diferença é atribuída ao grupo amina protonado que pode atrair íons cloreto ao substrato. No caso de bissilanos, o maior número de grupos hidrolisáveis existentes nas moléculas ajuda na formação de ligações de condensação mais estáveis (ligações de siloxanos) e em maior número [29].

Montemor et al. [43] estudaram uma solução de silano constituída de três organossilanos funcionais tratada com nitrato de zirconio e aplicado como pré-tratamento sobre um aço galvanizado. Utilizaram técnicas eletroquímicas (espectroscopia de impedância eletroquímica - EIS) e analíticas (espectroscopia de elétrons auger - AES). Verificaram que a distribuição do silano e a quantidade de Si sobre a superfície dependem do tipo de silano

utilizado. Variando o tempo de imersão desde 2-30 dias, mostraram que o silano que apresentou a cobertura mais eficiente foram os aminosilanos, e por isso apresentou a melhor resistência à corrosão.

Cabral et al. [38] estudaram as características de proteção contra corrosão que um silano funcional - bis-[trietoxisililpropil] tetrassulfeto (BTESPT) - em NaCl 0,1 mol.L⁻¹ pode fornecer a uma liga de alumínio por meio de técnicas eletroquímicas (EIS) e técnicas analíticas (AES e espectroscopia de fotoelétrons de raios X (XPS)). As medidas de EIS mostraram uma alta resistência inicial, que pode estar relacionada à diminuição na velocidade de corrosão na presença do filme de silano e/ou a um efeito barreira, que melhora a proteção fornecida pelo filme de óxido natural presente nas ligas de alumínio. Quando o tempo de imersão aumenta, há o aparecimento de uma constante de tempo que foi atribuída à provável heterogeneidade do filme, resultante da existência de zonas com alta e baixa densidade de ligações cruzadas, ou à presença de uma camada interfacial entre o óxido de alumínio e o filme de silano. Ambas atuam aumentando a impedância total do sistema, mostrando que os bis-sulfo silanos têm um futuro promissor como substituinte dos cromatos na proteção da liga AA2024-T3.

2.3.3.7. Adição de micro e nano partículas de sílica ou alumina para melhorar as propriedades tribológicas dos filmes de possilanos

Além da eficiência contra a corrosão, outra grande preocupação no uso de filmes de silanos está nas propriedades mecânicas dos filmes. Em uso, estes filmes sobre metais deveriam ser capazes de resistir a danos mecânicos causados por impacto, risco e desgaste. Portanto, uma das formas que pesquisadores encontraram para melhorar essas propriedades foi à incorporação de nanopartículas sólidas nos filmes como SiO_2 , TiO_2 , CeO_2 e outras [40,54,63-76].

Montemor et al. [66] realizaram um estudo com o aço galvanizado tratado com silanos (bis-1,2-[trietoxisilil]etano silano (BTSE) ou bis-[trietoxisililpropil] tetrassulfeto (BTESPT)) contendo uma pequena quantidade de micropartículas de SiO_2 . Foi observado que a proteção contra corrosão oferecida pelo filme silânico micro-estruturado é comparável à camada de

cromatos. Entretanto, esta melhora diminui quando se coloca excesso de partículas de SiO_2 no filme, fato comprovado por medidas de polarização potenciodinâmica e EIS. Uma delaminação prematura do filme é o resultado da fraca adesão causada pelo aumento de porosidade e/ou tensão no filme devido à grande quantidade de micropartículas de sílica.

Suegama et.al.[40,54] utilizaram de zero a 500 ppm de nanopartículas de sílica no filme de silano aplicado como pré-tratamento no aço carbono e, verificaram que acima de 300 ppm a presença de sílica é deletéria.

2.3.3.8. Adição de íons Ce(IV) para melhorar as propriedades protetoras de filmes de polissilanos.

Para melhorar a atuação das camadas de silano, recentemente, estes filmes tem sido modificados por diferentes procedimentos [57,58,75-83]. Dentre os modificadores, um dos mais comuns é a adição de íons de Ce (III) e Ce(IV) [24,39,51,53,55-59,63-64,73,75-79,84-88]. Estes íons tem sido relatados como possuidores de propriedades de *self-healing* (autoregeneração) aos filmes barreira de silanos [39,81] e também de melhorar as propriedades de *cross-linking* da camada de silano [48,55-59,86].

Entre os complexos de lantanídeos, somente o cério tem um estado de oxidação tetrapositivo suficientemente estável para coexistir com ligantes orgânicos e sua natureza oxidante é grande a ponto de limitar seus complexos para aqueles com ligantes que não são facilmente oxidáveis. Os compostos de Ce (IV) representam os mais notáveis oxidantes dos reagentes lantanídeos, sendo o hexanitratocerato (IV) de amônio $(\text{NH}_4)_2[\text{Ce}(\text{NO}_3)_6]$ (abreviado como CAN, *cerium ammonium nitrate*), o mais conhecido deles. Como pode ser esperado para oxidantes fortes que recebem um elétron, a química do CAN, como se observa nos demais derivados de Ce (IV), as oxidações de espécies orgânicas aniônicas ou neutras envolvem sempre a formação de radical e/ ou cátion radical [90,91].

Iranpoor e Mothaghineghad relatam o uso de Ce (IV) como um eficiente catalisador para a quebra da ligação C-O em álcoois benzílicos terciários e alílicos sob condições solvolíticas e não solvolíticas [91,92]. Alcoólise seletiva destes álcoois é alcançada na presença de álcoois primários, secundários e

terciários e alguns outros compostos hidroxí em altos rendimentos usando Ce (IV) a partir do CAN. O mecanismo proposto para a reação indica que sua natureza catalítica poderia ser devida à regeneração do Ce (IV) pelos radicais OH e OR formados, através da retirada de um elétron de Ce (III) pelo radical presente no meio reacional. Assim, o CAN atua como auto-catalisador e a reação continua com a adição de grupamentos ROH presentes na solução (Figura 2.6).

Figura 2. 6 - Mecanismo da oxidação de álcool alílico com Ce (IV) atuando como co-catalisador.[91,92]

A ação e adição de hexanitratocerato (IV) de amônio à solução de hidrólise do silano não se encontra relatada na literatura. Durante a hidrólise dos silanos é formado o silanol (Si-OH), que apresenta características parecidas aos álcoois, então um estudo preliminar do efeito do hexanitratocerato (IV) de amônio foi feito com silano BTSE e foi possível observar que o filme apresenta uma maior resistência contra corrosão [56-59].

O mecanismo de reação do Ce (IV) no filme de silano proposto em estudos já efetuados por Suegama et al.[55,56], propõe que o Ce (IV) forma um complexo com o etanol que decomposto forma um radical livre que reagindo com outro radical livre leva à polimerização do álcool etanol via radicalar. A polimerização é característica do processo redox do Ce (IV) para etanol. O efeito dos íons Ce (IV) na formação do filme está em aumentar a polimerização que facilita a formação dos grupos siloxanos, além disso, os íons de Ce (IV) são recuperados como Ce (III) no processo e sua presença dá habilidades de *self-healing* pela formação de hidróxidos de Ce (III) [56,57,71,72,76-81]. O mecanismo proposto está representado pelas equações que seguem [56]:

Início:

Propagação:

2.4. Sonificação nas reações químicas

Sonoquímica ou sonificação é a área de pesquisa onde as moléculas sofrem reações químicas devido à aplicação de diferentes intensidades de ultrassom (20 kHz – 10 MHz). O fenômeno físico responsável pelo processo de sonificação é a cavitação acústica. Inúmeras teorias têm sido desenvolvidas para explicar como 20 kHz de radiação sônica podem quebrar as ligações químicas. Todas estão de acordo quanto ao fenômeno principal que é a criação, expansão e colapso de uma bolha que se forma no líquido. O estágio principal para o crescimento da bolha ocorre através da difusão de vapor de soluto para dentro do volume da bolha. O último estágio é o colapso da bolha, que ocorre quando o tamanho da bolha atinge o seu máximo [93,95].

Awati et al.^(a), apud Gedanken (2004) [93], demonstraram as vantagens da sonificação em relação aos métodos convencionais de preparação de titânio metálico. Awati et al.^(a) detectou uma distribuição/dispersão mais uniforme das nano partículas, uma maior área de superfície, melhor estabilidade térmica e pureza de fase, são algumas das vantagens de preparação dos nanocristalitos de titânio pelo método da sonificação. A sonificação também é um excelente método para o revestimento de superfícies com várias partículas, tais como: LiMn_2O_4 modificado com MgO e nanopartículas de ouro depositados em microesferas de sílica, formando uma camada lisa de revestimento. [93].

Em todos estes casos, as vantagens de usar radiação ultrassom são a produção de partículas menores, e a forma diferente dos produtos obtidos sonoquimicamente [93].

Alguns aspectos mais importantes da sonificação estão na aplicação em sínteses e modificações de materiais orgânicos e inorgânicos. O ultrassom pode induzir uma gama de conseqüências físicas e químicas. Os efeitos químicos do ultrassom abrangem três áreas: sonificação de líquidos homogêneos, sonificação de líquido-líquido heterogêneo ou sistema líquido-sólido, e catálise. Os efeitos físicos do ultrassom, que tem conseqüências químicas, incluem transporte de massa, emulsificação, aquecimento térmico e uma variedade de efeitos sobre os líquidos e os sólidos [94].

As conseqüências químicas do ultrassom não resultam de uma interação de ondas acústicas e da matéria em nível atômico ou molecular. O primeiro mecanismo do efeito sônico em líquidos irradiados com ultrassom é a cavitação acústica (formação, crescimento e colapso de bolhas). Durante a cavitação, o colapso das bolhas produz aquecimento local, aumento de pressão e tempo de vida muito curto favorecendo as reações químicas. Assim, a cavitação serve como um meio de concentração de energia difusa do som dentro de um conjunto de condições para produzir novos materiais a partir de precursores dissolvidos (geralmente voláteis). [94]

^(a)P.S. AWATI, S.V. AWATE, P.P. SHAH, V. RAMASWAMY, *Catal. Comm.* 4 (2003) 393-400.

As reações químicas não são geralmente vistas nas irradiações sônicas dos sólidos ou sistemas sólido-gás. A cavitação sônica em sistemas líquido-sólido produz o fenômeno de alta energia. Os efeitos físicos incluem melhoria do transporte de massa na mistura sonificada, a geração de danos na superfície interfacial líquido-sólido pelas ondas de choque, a geração de alta velocidade de colisão entre partículas na suspensão e a fragmentação de sólidos aumentando a área superficial. [94]

A sonificação de polímeros pode ter tanto efeito físico como químico. Exemplos de mudanças físicas induzidas por sonificação em polímeros incluem a dispersão de cargas e de outros componentes dentro da solução polimérica (como na formulação de tintas), o encapsulamento de partículas inorgânicas com polímeros, modificação no tamanho das partículas do polímero e o mais importante, a soldagem e corte dos termoplásticos. Mudanças químicas podem ocorrer durante a sonificação, como resultado da cavitação. [94]

A degradação das cadeias de polímeros foi um dos primeiros efeitos causados pela aplicação do ultrassom. Por degradação entende-se a uma diminuição irreversível do comprimento da cadeia sem necessariamente ter mudança química. A degradação é mais rápida para menor peso molecular, quando em baixas temperaturas, em soluções diluídas e em solventes com baixa volatilidade. Sonificação em altas temperaturas ou em solventes voláteis resultam em mais vapor atenuando o colapso das bolhas. Em soluções diluídas, as cadeias poliméricas se movimentam livremente em torno das bolhas. A degradação é mais eficiente em alta intensidade de ultrassom, devido ao grande número de bolhas com raios maiores. Outros fatores são quantificados como a natureza dos gases dissolvidos e a conformação que o polímero adota em solução. A degradação pode ser usada como um parâmetro adicional de processamento para controlar a distribuição do peso molecular [94].

Suslick & Price (1999) [94] relatam que todos os estudos em cadeias carbônicas poliméricas, os principais produtos de degradação são radicais livres (radicais macromoleculares) resultantes da quebra das ligações da cadeia. Uma segunda aplicação da degradação é usar esses radicais macromoleculares como espécies iniciantes na preparação de copolímeros. Os

autores citam que há muitos trabalhos que tem sonificado misturas de dois polímeros dissolvidos em um solvente comum, outros que combinam dois fragmentos macromoleculares diferentes para a formação de um copolímero. No entanto, estes métodos podem trazer problemas no controle da estrutura da cadeia. Uma alternativa pode ser a sonificação de um polímero dissolvido em uma solução contendo o segundo monômero. O radical macromolecular inicia a polimerização do segundo monômero. Exemplos desse tipo de reação são os poliestireno e metilmetacrilato [94].

O princípio de limpeza de uma superfície no ultrassom é o da colisão em alta velocidade do líquido na superfície causando o colapso das bolhas formadas pela radiação sônica. Este processo também pode ser utilizado para alterações químicas na superfície

Suslick & Price (1999) [94] afirmam que os primeiros a usarem a técnica da sonificação para modificação da superfície de polímeros foram Urban & Salazar-Rojas (1988)^(b), que trabalharam com um material isolante de poli vinilideno difluorado, observaram após tratamento com uma base forte que a dehidrofluoração produz uma superfície com duplas ligações carbono-carbono, sendo esse processo aumentado de forma significativa quando da utilização do ultrassom. O ultrassom melhora o contato entre a superfície sólida e a solução promovendo uma excelente molhabilidade e melhor transporte de massa dos reagentes.

O uso do ultrassom para acelerar reações químicas em sistemas heterogêneos líquido-sólido tem se tornado cada vez mais generalizado. A sonificação tem se tornado uma técnica usual na síntese de reações orgânicas heterogêneas e organometálicas, especialmente as que envolvem metais reativos como Mg, Li ou Zn. O ultrassom melhora a reatividade desses metais com os reagentes em quantidades estequiométricas.[94]

Em soluções líquido-sólido, ocorre a cavitação e o colapso das bolhas produz ondas dentro do líquido. Essas ondas promovem a proximidade das partículas entre si que podem resultar no aumento da velocidade de colisão entre partículas, favorecendo a ligação entre elas.[94]

Para os metais que reagem facilmente com óxidos, nitretos e carbetos, a sonificação remove efetivamente da superfície, óxidos e outros contaminantes,

^(b)URBAN M. W., SALAZAR-ROJAS, E. M., *Macromolecules*, v.21, 1988, p. 372.

podendo melhorar drasticamente as reações químicas na superfície metálica, de acordo com as análises de espectroscopia de elétron Auger e de bombardeamento iônico na espectroscopia de massa neutra feitas por Doktycz et al.^(c) & Suslick et al.^(d), apud Suslick & Price (1999) [94].

Suslick (1997)^(e) e Mal'tsev (1976)^(f), apud Suslick & Price (1999) [94], estudaram o efeito do ultrassom na catálise heterogênea e observaram em seus estudos um modesto aumento na área superficial do sólido, causando uma alteração microscópica na morfologia da superfície

Em soluções, Cravotto & Cintas (2007) [95] explicam que os solutos com volatilidade suficiente podem vaporizar dentro das bolhas onde são submetidas a clivagem pirolítica com a formação de radicais ou espécies ativas. Estas espécies podem induzir reações subseqüentes com substratos menos voláteis na superfície da bolha ou no meio do bulk, sem mencionar as intensas ondas de choque que se formam no colapso

2.4.1. Sonificação na síntese de polímeros

Segundo Suslick & Price (1999) [94] e Price (1996) [96] relataram que o ultrassom produz uma significativa aceleração na polimerização catiônica dos siloxanos cíclicos para a obtenção comercial das resinas silicone. Polímeros produzidos em sonificação tem poli dispersões mas com peso molecular menor do que os produzidos em condições normais. A aceleração da polimerização é causada por uma dispersão eficiente do ácido catalisador em todo o monômero, conduzindo a uma reação mais homogênea e consequentemente menores cadeias. Há de se considerar a degradação das cadeias longas devido ao ultrassom nos estágios finais de polimerização. Os efeitos significativos da intensidade de ultrassom nos polímeros estão no peso molecular e na distribuição da cadeia, mostrando claramente que elevadas intensidades geram cadeias menores e de menor massa molecular.[94]

^(c)DOKTYCZ, S.J., SUSLICK, K. S., *Science*, v.247, 1990, p. 1067.

^(d)SUSLICK, K. S., DOKTYCZ, S. J., In *Advances in Sonochemistry*, ed. T.J. Mason, v.1, p.197-230, Greenwich, CT:JAI, 1990.

^(e)SUSLICK, K. S., In *Handbook of Heterogeneous Catalysis*, ed. G. Ertl, H. Knozinger, J. Weitkamp, v.3, p.1350-1357, Weinheim: Wiley-VCH, 1997.

^(f)MAL'TSEV, AN, Z. *Fiz. Khim.*, v.50, 1976, p. 1641.

Um dos métodos de polimerização dos polímeros orgânicos é a reação que ocorre devido à formação inicial de radicais. A cavitação formada na aplicação do ultrassom favorece a formação de radicais desses polímeros. A cavitação também favorece a formação de radicais $H\bullet$ e $OH\bullet$ para a água assim como em soluções aquosas.[94]

Kruus & Patraboy (1985)^(g) e Kruus (1991)^(h), apud Suslick & Price (1999) [94], descrevem o mecanismo de polimerização utilizando a sonificação para formação de radicais. Sob algumas condições, a pirólise dos monômeros ocorre no interior das bolhas de cavitação, causando a formação de carvão insolúvel e polímeros de cadeia linear. No entanto, enquanto os monômeros são devidamente purificados e desoxigenados, polímeros de metil metacrilato e estireno (solúveis e de elevado peso molecular) podem ser produzidos. Verificaram-se taxas de conversão alcançadas para certos intervalos de temperatura e que as reações cessaram quando a sonificação foi interrompida.

O principal papel do ultrassom neste tipo de reação é a formação de radicais, necessários para iniciar a polimerização. Isto se deve a dois fatores: Sonificação de monômeros puros que produzem os radicais através da decomposição do monômero dentro da bolha ou na interface da bolha. O controle da temperatura, pressão de vapor do solvente e intensidade sônica podem interferir na reação inicial de polimerização.

Kruus et al. (1985)^(g) e Price et al. (1992)⁽ⁱ⁾, apud Suslick & Price (1999) [94], mediram a cinética de polimerização do 2,2 azobisisobutironitrilo (AIBN). Os autores determinaram que a taxa de polimerização do AIBN é proporcional a concentração de monômero e depende da intensidade sônica ao quadrado (raiz quadrada). A iniciação da reação é proporcional ao número de sites de cavitação as quais depende da intensidade sônica. O ultrassom também pode interferir na propagação e nas reações finais dependendo da aceleração da reação inicial, uma vez que dois ou mais monômeros diferentes podem ser incorporados dentro de uma mesma cadeia polimérica.

A maioria dos trabalhos publicados nesta área relata a degradação dos polímeros onde há redução do peso molecular pela sonificação em soluções diluídas. Este processo resulta na formação de radicais macromoleculares que são usados para iniciar a polimerização de um segundo monômero para a

^(g)KRUUS, P., PATRABOY, T. J., *J. Phys. Chem.*, v.89, 1985, p. 3379.

^(h)KRUUS P., *Adv. Sonochem.*, v.2, 1991, p.1.

⁽ⁱ⁾PRICE, G.J., Norris D. J., West P. J., *Macromolecules*, v.25, 1992, p.6447.

formação de copolímeros. A descoberta de que o processo de cavitação perturba a estrutura dos líquidos de forma suficiente para causar quebra nas ligações e formar radicais, sugere que o ultrassom pode ser utilizado para iniciar a polimerização de monômeros.

Price et al. (1991) [97] estudou o uso do ultrassom na preparação e obtenção de polímeros vinílicos. A sonificação operou por 18 horas numa frequência controlada de 22 kHz e potência de 15,4 W, em temperatura controlada a $25 \pm 1,0$ °C.

Os autores acima observaram que no início da sonificação não houve alteração do peso molecular, mas com o tempo, o peso molecular diminuiu devido ao processo de degradação. Isto se deve à ausência de monômeros que crescem nas extremidades dos radicais decorrentes da degradação e da utilização de concentrações mais baixas do que as normalmente utilizadas nas etapas finais de polimerização, uma vez que é sabido que concentração baixa limita o peso molecular. Similar comportamento foi observado na sonificação para a polimerização inicial do estireno. No entanto, observou-se que há uma descoloração da solução desses monômeros devido provavelmente à formação de poli aromáticos enquanto que para o metil metacrilato nenhuma coloração foi observada. Também foi observado que a alteração no peso molecular é função do tempo de sonificação.

No entanto, tem sido demonstrado que além do processo de polimerização com ultrassom apresentar propriedades similares ao método convencional de polimerização inicial com radicais, a degradação das cadeias poliméricas ocorre simultaneamente. O uso do ultrassom na química dos polímeros tem sido sugerido por acelerar a decomposição dos convencionais radicais iniciadores da polimerização para que possa ser possível controlar o início da polimerização em baixas temperaturas.

Price (1996) [96] estudou a influência do ultrassom no controle do peso molecular e a distribuição do comprimento da cadeia (ou polidispersão) na síntese de polímeros. O experimento foi conduzido variando a temperatura e a intensidade de sonificação. O tempo de sonificação foi de 8 horas.

Neste estudo, o autor cita três propostas de sonificação: 1) em soluções homogêneas, o processo de transferência de elétron ocorre para gerar um

radical intermediário. A sonificação dos monômeros vinílicos, tais como, estireno e metil metacrilato forma radicais que iniciam a polimerização. Essas reações radicalares e o peso molecular da cadeia são controlados pela sonificação. A variação de temperatura mostrou uma rápida produção de radicais às temperaturas mais baixas. O estudo da influência da intensidade do ultrassom mostrou que para intensidades mínimas (em torno de $12\text{-}13 \text{ W.cm}^{-2}$) não houve formação de radicais. O peso molecular elevado é observado nos estágios iniciais da reação, no entanto, diminuem ao longo do tempo de sonificação devido ao colapso das bolhas na cavitação resultando em ondas de choque que promovem a quebra da cadeia; 2) em sistemas heterogeneos (sólido/liquido ou liquido/liquido), reações iônicas podem ser estimuladas por efeitos mecânicos e os produtos podem ser os mesmos que os obtidos na ausência do ultrassom. No entanto, há uma rápida formação da emulsão e da reação inicial, há um maior controle do tamanho das partículas e maior peso molecular. O peso molecular maior e a polidispersão menor sugerem que o ultrassom facilite a mistura das duas fases do sistema e melhore a ação do catalisador eventualmente utilizado; 3) em sistemas heterogêneos que seguem um mecanismo iônico ou radicalar, a sonificação pode favorecer a reação. Estes são sistemas os quais mecanismos alternativos operam em paralelo e a sonificação pode acelerar um deles, promovendo produtos diferentes dos obtidos pelas reações convencionais.

2.4.2. Efeitos da sonificação em diversas aplicações

Outra área de aplicação da sonificação para materiais químicos é a preparação de biomateriais, particularmente na área de micro cápsulas. Neste caso, utiliza-se alta intensidade de ultrassom. O mecanismo responsável para a formação das micro cápsulas é a combinação de dois fenômenos acústicos: emulsificação e cavitação. A emulsificação sônica provoca a dispersão microscópica da solução, necessária para encapsular.

A sonificação para a síntese de materiais nano estruturados é extremamente versátil, várias formas de nano fases de materiais podem ser geradas pela simples mudança das reações do meio. Na produção de

nanopartículas metálicas, quando os precursores orgânometálicos são sonicados em alto ponto de ebulição, pós metálicos nano estruturados são formados. Se a sonificação ocorre na presença de um ligante volumoso ou polimérico, nano fase estável de colóides metálicos é formado. A sonificação de um precursor na presença de um composto inorgânico (sílica ou alumina) fornece um meio alternativo de formar aglomerados nanométricos.[94]

A técnica da sonificação também pode ser usada para preparar ligas nano estruturadas. A sonificação do silano $\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_4$ em água com um catalisador ácido para a produção da sílica “sonogel” tem sido utilizada em substituição ao método convencional, que consiste na utilização do etanol como co-solvente, uma vez que, $\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_4$ não é solúvel em água. O etanol pode se tornar problemático porque pode causar quebra durante a secagem. Este co-solvente volátil se torna desnecessário com a sonificação devido ao aumento da mistura. A sílica “sonogel” produzida por sonificação da $\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_4$ na ausência de etanol tem maior densidade e tamanho de partícula menor do que a obtida pelo método convencional [94.]

Price et al.[98,99] estudaram os efeitos da redução do peso molecular de polímeros e como podem ser controlados variando parâmetros experimentais usando ultrassom. O experimento foi conduzido com uma sonificação na frequência de 23 kHz e variação na intensidade sônica por um período de 8 horas, a temperatura, concentração da solução variaram. Para a variável temperatura, os resultados mostraram que as reações são mais eficientes em baixas temperaturas. Uma faixa limite de peso molecular de polimeros foi observada e os valores são função linear da temperatura. Para a concentração, os resultados mostraram que o peso molecular é menor para menores concentrações de polímeros na solução. Os resultados mostraram que a variação da intensidade sônica acelera o processo e o peso molecular é função da intensidade sônica utilizada. Os autores acima concluíram que o aumento da temperatura torna a pressão de vapor do solvente maior aumentando a cavitação até o colapso das bolhas que provocará uma diminuição no movimento das moléculas de solvente com conseqüente diminuição das ondas de choque, o que dificultará a quebra da cadeia polimérica. Para explicar a influência da concentração, os autores propuseram duas interpretações: como

a viscosidade aumenta com a concentração, as moléculas se movimentam menos dificultando a cavitação e o colapso das bolhas e, conseqüentemente, a quebra da cadeia polimérica

Price & Smith (1993) [100] estudaram o efeito do ultrassom na degradação do poliestireno, mudando a concentração de tolueno e metil butirato. Estudaram também a mudança de solventes considerando a volatilidade e os parâmetros termodinâmicos. A temperatura foi controlada em $25 \pm 0,2$ °C. O ultrassom operou na frequência de 22 kHz e intensidade controlada de $17 \pm 0,2$ W.cm⁻² por 6 horas. Os resultados mostraram que a degradação é mais rápida e o peso molecular é menor para concentrações menores na solução. Para concentrações maiores, a degradação não é tão eficiente, isto porque a viscosidade da solução aumenta com a concentração causando uma menor mobilidade das moléculas, dificultando assim a cavitação e formação de bolhas e, como a velocidade em torno é menor, o colapso das bolhas é menor diminuindo a quebra da cadeia polimérica. Um longo tempo de sonificação interfere no peso molecular limite e na degradação.

Os autores observaram nos resultados da variação de tipos de solventes que há uma pequena alteração na viscosidade dos solventes, mas esta alteração não interfere na viscosidade da solução por ser considerada uma alteração insignificante. No entanto, observaram que a degradação é menos eficiente em solventes muito voláteis com baixo ponto de ebulição. Isto porque o vapor do solvente pode provocar o colapso de bolhas na cavitação, causando um efeito de amortecimento reduzindo assim as ondas de choque e as forças de cisalhamento. Os autores concluíram, de forma geral, que o peso molecular atingido depende principalmente da conformação enquanto que a degradação depende da volatilidade do solvente.

2.4.3. Sonificação em soluções aquosas

Koda et al. (1994) [101] estudaram a degradação por ultrassom de um polímero solúvel em água. O experimento foi conduzido com a temperatura da água controlada em $4 \pm 0,1$ °C. A frequência do ultrassom foi de 500 kHz e potência de 80 W. O tempo de sonificação foi de 48 horas. Os resultados

mostraram que o peso molecular diminui abruptamente nas primeiras horas de sonificação e depois lentamente até atingir valor constante após 36 horas de sonificação, indicando que o tempo de sonificação interfere no processo de degradação. Os autores também observaram que a degradação depende da estrutura molecular do polímero.

Christman et al. (1987) [102] usando a técnica de ressonância de spin eletrônico (ESR), obtiveram resultados mostrando evidências de que radicais livres são produzidos em soluções aquosas expostas por micro segundos no ultrassom. Um dos prováveis mecanismos mostra que os radicais livres são produzidos devido a cavitação sônica, que se refere à expansão e contração das cavidades e das bolhas, devido a passagem de ondas acústicas através do líquido. Gases são formados quando a água é exposta à micro segundos de sonificação. Esses gases crescem dentro das cavidades e entram em colapso violentamente promovendo a formação dos radicais $H\bullet$ e $OH\bullet$.

2.4.4. Sonificação em reações homogêneas e heterogêneas

Muitas reações homogêneas e heterogêneas podem ser iniciadas ou aceleradas através da geração de radicais, os quais dão início às reações em cadeia, em solução. O ultrassom tem sido utilizado para acelerar estas reações, entretanto, também tem sido estudadas as reações de hidrólise e solvatação como efeito do uso do ultrassom.

Tuulmets & Salmar (2001) [103] estudaram a cinética da reação da hidrólise de catálise ácida da solução de acetato de etila em solução de água e etanol com e sem ultrassom. O experimento foi conduzido à temperatura controlada de $18,3 \pm 0,3$ °C e frequência do ultrassom controlada a 22 kHz com potência de 25 W. Os autores observaram que as reações na ausência do ultrassom diminuem gradualmente com o aumento de etanol enquanto que na presença do ultrassom apresentam uma dependência nos extremos de máximo e mínimo da quantidade de etanol, indicando a existência de uma região crítica deste solvente. Isto porque durante uma reação que procede por meio de um estado de transição polar ocorre um considerável grau de reorganização do solvente no processo de ativação, como resultado do desenvolvimento de

carga elétrica. Um número grande de ligações etanol-água são formadas, enquanto ligações água-água são quebradas. As observações mostram que soluções aquosas diluídas de etanol evoluem para a formação de uma estrutura polimérica de etanol e a uma quebra total da estrutura molecular da água. Tuulmets & Salmar (2001) [103] concluíram que a aplicação do ultrassom favorece a solvatação e resulta nas melhores taxas de reação devido à estrutura molecular do solvente binário etanol-água.

2.4.5. Sonificação em organossilanos

Price (2009) [104] em seu mini-review relatou estudos do uso do ultrassom em polímeros contendo silício, uma vez que o uso do ultrassom tem como efeito controlar as reações de polimerização ou modificação na síntese.

Um dos primeiros efeitos relatados no uso do ultrassom para os polissiloxanos foi a redução da viscosidade da solução. É evidente que resulta da clivagem da cadeia decorrente de tensão quando os polímeros são capturados no fluxo de solvente em torno das bolhas de cavitação em colapso e/ou nas ondas de choque resultantes. A degradação ultra-sônica tem muitas características de um processo mecano-químico em contraste com a degradação térmica, principalmente por não ser aleatório mas ocorrer preferencialmente no meio da cadeia. Assim, a distribuição do peso molecular é alterado durante a sonificação controlada [104].

Observa-se uma mudança na estrutura molecular, no comprimento da cadeia e na poli dispersão do polímero. Cadeias cíclicas, sob condições controladas, formam cadeias lineares originando macro-radicais que podem reagir com monômeros formando copolímeros. A reação pode ser catalisada por ácido ou base. A reação de catálise ácida não é acelerada usando ultrassom mas gera polímeros de elevado peso molecular com baixa poli dispersão. O ultrassom melhora a dispersão da catálise ácida através de soluções imiscíveis, facilitando a reação inicial. [104]

Em seu artigo de revisão, Price (2009) [104] relata trabalhos de vários autores que estudaram os organossilanos aplicando ultrassom e, observaram que para alguns casos a solubilidade pode melhorar, assim como a

modificação da distribuição molecular, melhorando a síntese dos poliorganossilanos.

Price et al. (1996) [105] estudaram ultra-sonicamente a síntese do poli(dimetilssiloxano) por catálise ácida do octa metil ciclo tetrasiloxano e a variação do peso molecular. O solvente utilizado foi o tolueno. A intensidade sônica foi $23 \pm 1 \text{ W.cm}^{-2}$ por um tempo de 8 horas de sonificação. Os resultados mostraram que o peso molecular diminui rapidamente durante os primeiros estágios de degradação sônica e, após um longo tempo de sonificação sob as mesmas condições de temperatura, concentração e intensidade sônica, o peso molecular se mantém constante. Foi observado que uma diferença nas reações iniciais e na poli dispersão das amostras devido ao peso molecular que estava diminuindo, mas no final do processo, com um longo tempo de sonificação, as amostras apresentaram o mesmo valor adquirido após os estágios iniciais. Isto se deve à geração de radicais macromoleculares na clivagem da cadeia inteira, em solução resultando numa cadeia ramificada, de maior peso molecular.

Os autores relatam que o peso molecular obtido é maior do que os obtidos pelo método convencional, sugerindo que o ultrassom acelera a abertura da cadeia tanto quanto a cinética da reação subsequente. Demonstram que o ultrassom confere uma evidente melhora na taxa de polimerização, embora o rendimento final da polimerização seja semelhante ao obtido pela agitação da reação como observado em todas as reações deste tipo. Price et al. (1996) [105] concluíram que o ultrassom acelera a abertura da cadeia como também promove uma melhor distribuição do peso molecular. Sob o uso do ultrassom, a polimerização é mais rápida e o peso molecular maior, mas a poli dispersão é menor. Entretanto, esse efeito é válido se houver a catálise ácida. Isto se deve ao fato da solução ser heterogênea e os reagentes serem imiscíveis no ácido, mas com o uso do ultrassom, há uma maior eficiência na emulsão que facilita a transferência da fase catalítica e a cinética do início da abertura da cadeia.[105]

Price & Patel (1996) [106] estudaram a aplicação do ultrassom na síntese de um poliorganossilano. Neste estudo, os autores citam que os primeiros estudos da aplicação do ultrassom em poliorganossilano ocorreram

na década de 80 com a facilidade de acoplamento de um clorosilano (R_3SiCl) em lítio metálico para dar R_3SiSiR_3 , que reagindo com R_2SiCl_2 fornece materiais poliméricos. Relatam ainda basicamente três efeitos positivos do uso do ultrassom: um maior controle da distribuição do peso molecular; polimerização mais rápida sob condições controladas, como por exemplo, baixas temperaturas; controle da degradação associada ao controle do peso molecular.

Os resultados mostraram que as reações de polimerização ocorreram rapidamente e foram mais eficientes com o uso do ultrassom. Observou-se uma elevada polidispersão nas reações causadas pela presença de uma quantidade significativa de polímeros com elevado peso molecular. O ultrassom permite que a reação ocorra em temperaturas baixas promovendo o crescimento de cadeias desejadas em favor de reações de degradação indesejadas. Assim, a saturação seria esperada mais cedo em um sistema sonificado, levando a um processo mais homogêneo de crescimento da cadeia. A ação física do ultrassom causa uma transferência de massa do monômero para a superfície. Este efeito é demonstrado em sistemas eletroquímicos onde se observa o rápido transporte do reagente para o eletrodo e uma redução da camada de difusão [106].

Os autores concluíram que os principais efeitos na preparação dos poli(organoossilanos) são a melhora no processo de iniciação da reação e de transferência de massa dos reagentes juntamente com a produção crescente de cadeias mais homogêneas. A degradação ultra-sônica também pode limitar a quantidade produzida de material de elevado peso molecular [106].

Shelke et al. (2009) [107] estudaram a aplicação do ultrassom na síntese de 2,4,5-triarilimidazol dissolvido numa solução de água/etanol, benzil/benzoina, acetato de amônio e nitrato de cério e amônio (CAN). O solvente foi colocado no ultrassom com frequência de 40 kHz e potência de 250 W, por tempo determinado e à temperatura ambiente. Os resultados mostraram que o rendimento quantitativo do produto desejado foi obtido na presença de CAN por 40/70 minutos, indicando que para as quantidades de CAN (5 mol%) H_2O /Etanol(5:5 mL) o sistema catalítico é altamente ativo para esta reação. Quando a razão água/etanol foi modificada, não se observou a

mesma eficiência na reação, concluindo-se então, que a melhor razão água/etanol para que a reação de condensação ocorra é na razão de volumes iguais. Os autores testaram o efeito do ultrassom realizando a mesma experiência sem ultrassom e, observaram que com ultrassom a reação é duas vezes mais eficiente e ocorre mais rapidamente (4 vezes mais rápida) do que a reação sem uso de ultrassom.

2.5. Planejamento Estatístico de Experimentos

O planejamento experimental, baseado nos fundamentos estatísticos, tem sido muito aplicado na otimização de produtos, de processos e de pesquisas básicas e tecnológicas, minimizando custos e tempos, maximizando rendimento, produtividade, qualidade, dentre outros objetivos [108]. O tratamento estatístico também pode ser usado para determinar erros associados aos métodos utilizados para análise e as variáveis estudadas, ou seja, variáveis que sabidamente podem influenciar no sistema estudado [109].

A metodologia do planejamento fatorial, associada à análise de superfície de respostas, fornece informações seguras sobre o processo, minimizando o empirismo que envolve técnicas de tentativa e erro [109-112], permitindo o estudo simultâneo das variáveis que podem interferir no processo.

O planejamento fatorial é uma técnica bastante utilizada quando se tem duas ou mais variáveis independentes (fatores). Ela permite uma combinação de todas as variáveis em todos os níveis, obtendo-se assim uma análise de uma variável, sujeita a todas as combinações das demais[108].

Planejamentos fatoriais são extremamente úteis para medir os efeitos (influências) de uma ou mais variáveis na resposta de um processo. O usual é realizar um planejamento com dois níveis, no máximo três. O uso de mais níveis aumentaria muito o número de pontos experimentais, fato esse que se quer evitar quando se propõe um planejamento. O planejamento fatorial é a única maneira de prever interação entre os fatores [108].

Para elaborar um planejamento fatorial de experimentos é importante determinar as variáveis que interferem no sistema e que serão estudadas, também denominadas de variáveis independentes, como por exemplo: pH,

concentração, tempo, temperatura, etc e, como variam, ou seja, quais os níveis de variação de cada variável, por exemplo: quais os intervalos de tempo estudados, quais os intervalos de pH, etc. Definida esta informações, é possível definir o tipo de planejamento fatorial e as variáveis de resposta, também denominadas variáveis dependentes, como por exemplo: módulo de impedância, densidade de corrente de corrosão, resistência de polarização linear, etc [110-113].

A representação de um planejamento fatorial em dois níveis é 2^k , onde 2 significa o número de níveis e k o número de fatores ou variáveis. No caso de três níveis, tem-se 3^k [108].

Em um planejamento fatorial são investigadas as influências de todas as variáveis experimentais de interesse e os efeitos de interação na resposta ou respostas. Se a combinação de k fatores é investigada em três níveis, um planejamento fatorial consistirá de 3^k experimentos. Normalmente, os níveis dos fatores quantitativos (por exemplo: concentração, pH, tempo, temperatura, etc) são nomeados (codificados) pelos sinais – (menos) para o nível mais baixo e + (mais) para o nível mais alto, porém o que importa é a relação inicial entre o sinal dado e o efeito obtido, não sendo um critério definido a nomeação dos sinais [114].

No tratamento estatístico dos dados é recomendado trabalhar apenas com as variáveis independentes na sua forma codificada, pois facilita a interpretação dos coeficientes dos modelos de regressão. 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 ($l = 2$) e centro igual a zero (0,0), conforme Figura 2.7 [49].

Figura 2. 7- Espaço de variação na forma cúbica para as variáveis independentes, x_1 (tempo de hidrólise), x_2 (Concentração) e x_3 (pH) [49].

As relações usadas para determinar os valores das variáveis codificadas neste estudo (-1,0,+1), seguem representadas pela Equação 2.15:

$$x = \frac{C - v_1}{v_2} \quad \text{Equação 2.15}$$

Onde:

x= valor codificado da variável;

C = valor não codificado da variável;

v_1 = valor do meio;

v_2 = (variação total/2)

As variáveis codificadas são representadas em uma matriz de ensaios com sinais + e – para as variáveis independentes e valores da variável resposta que permite a análise dos dados por meio de um software estatístico. Obtem-se um modelo de interações lineares e quadráticas entre as variáveis e o nível de significância desses efeitos ou parâmetros do modelo.

A análise de variância (ANOVA) é utilizada para comparar três ou mais parâmetros . Existem muitas variações da ANOVA devido aos diferentes tipos de experimentos que podem ser realizados. A análise de variância baseia-se na decomposição da variação total da variável resposta em partes que podem ser atribuídas aos tratamentos e ao erro experimental. Essa variação pode ser medida por meio das somas dos quadrados definidas para cada um dos componentes [109,111]:

$SQ_{Total} = \sum_{i=1}^I \sum_{j=1}^J y_{ij}^2 - C$, em que: $C = \frac{(\sum_{i=1}^I \sum_{j=1}^J y_{ij})^2}{IJ}$, y_{ij} é a observação no i-ésimo tratamento na j-ésima unidade experimental ou parcela (ou também conhecido como modelo)

$SQ_{Trat} = \frac{\sum_{i=1}^I y_i^2}{J} - C$, e a soma dos quadrados do resíduo pode ser obtida pela diferença:

$$SQ_{Res} = SQ_{Total} - SQ_{Trat},$$

onde SQ_{Trat} é a variação existente entre os diferentes tratamentos e SQ_{Res} é função das diferenças existentes entre as repetições de um mesmo tratamento.

Essas somas de quadrados podem ser organizadas em uma tabela, denominada de tabela de análise de variância (Tabela 2.3)

Tabela 2. 3– Tabela da análise de variância [109,111]

Causas de variação	Graus de liberdade	Soma de quadrados	Quadrados médios	F calculado
Tratamentos	$I - 1$	SQTrat	QMTrat	QMTrat / QMRes
Resíduos	$I (J - 1)$	SQRes	QMRes	
Total	$IJ - 1$	SQTotal		

O coeficiente QMTrat/QMRes tem distribuição F com $(I - 1)$ e $I(J - 1)$ graus de liberdade, supondo que, y_{ij} são variáveis aleatórias independentes. Sendo assim, a ANOVA deve ser testada ou avaliada em qualquer análise [109,111].

Caso o $F_{\text{calculado}} > F_{\text{tabelado}}$ significa que existem evidências de diferenças significativas entre um par de médias de tratamentos ao nível α de significância escolhido e, no caso contrário, não há evidências de diferenças significativas entre os tratamentos ao nível α de significância escolhido. A significância da estatística F pode ser avaliado pelo p -valor, ou seja, se $p\text{-valor} < \alpha$ há evidências de diferenças significativas entre os tratamentos e, caso contrário, não há evidências de diferenças significativas entre os tratamentos ao nível α de significância escolhido [109,111].

2.6. Fundamento das técnicas utilizadas para caracterização do filme polissilânico

2.6.1. Técnicas Eletroquímicas

2.6.1.1. Potencial de circuito aberto

O potencial de corrosão é o potencial correspondente ao ponto em que a reação catódica de uma espécie tem a mesma velocidade da reação anódica do metal, ou seja, o processo anódico (corrosão do metal) é equivalente ao processo catódico (redução de uma espécie do meio corrosivo) [115].

O potencial de corrosão é um dos parâmetros eletroquímicos de mais fácil determinação experimental. Como se trata de um potencial assumido pelo metal, é suficiente proceder a medida direta desse potencial com relação a um eletrodo de referência. Essa medida é também designada como medida de *potencial de circuito aberto* (ou *open circuit potential* – E_{oc}). [116]. A medida de potencial de circuito aberto está representada na Figura 2.8. O metal, cujo potencial de corrosão vai ser medido, é designado por eletrodo de trabalho (ET). As extremidades do eletrodo de trabalho e do eletrodo de referência (ER) são conectadas diretamente aos terminais de um multímetro de alta impedância, e com isso se torna possível medir diretamente o potencial de corrosão. Em muitas aplicações existe interesse em se acompanhar o valor do potencial de corrosão ao longo do tempo, neste caso, é conveniente conectar ao multímetro um registrador e proceder a um registro contínuo da variação do potencial com o tempo [116].

Figura 2. 8 – Arranjo experimental para a determinação do potencial de corrosão em circuito aberto. ET = eletrodo de trabalho; ER = eletrodo de referência. [116]

O conhecimento do valor do potencial de corrosão pode fornecer informações valiosas tanto em aplicações práticas de técnicas de proteção contra a corrosão como nas investigações de processos corrosivos [116]. Conhecer a medida do potencial de circuito aberto em função do tempo é fundamental para estudar o comportamento do metal através dos ensaios de Espectroscopia de Impedância Eletroquímica, pois a perturbação aplicada ao eletrodo ocorre em torno do potencial de corrosão, sendo assim necessário que o potencial esteja estável (E_{corr} constante), ou seja, o sistema deve atingir o estado estacionário para evitar problemas nos resultados em baixas frequências. As curvas de polarização também devem ser realizadas após as medidas do potencial de circuito aberto em função do tempo. O tempo de

estabilização do potencial de circuito aberto depende do metal, meio e condições de trabalho. Valores mais positivos e crescentes de E_{oc} como tempo revelam que sobre o metal se formou alguma camada protetora de óxidos ou de outro produto insolúvel. Valores mais negativos e decrescentes com o tempo revelam possível dissolução de camada previamente existente sobre o metal ou algum fenômeno de complexação dos cátions do metal por espécie complexante presente no meio.

2.6.1.2. Espectroscopia de impedância eletroquímica (EIS)

A técnica de EIS é muito empregada no estudo de corrosão envolvendo materiais metálicos, pois permite esclarecer os mecanismos e a evolução do sistema com o tempo já que o sistema não é retirado do estado estacionário durante a medida [117].

A impedância implica em uma obstrução ao fluxo de elétrons ou corrente elétrica, envolvendo o emprego de capacitores e indutores que respondem apenas ao fluxo de corrente alternada. As medidas de EIS envolvem a aplicação de uma perturbação com frequência de alternância de potencial ($\Delta E(\omega)$) ou de corrente ($\Delta I(\omega)$), superpostas ao potencial existente entre o eletrodo de trabalho e o eletrodo de referência ou, superpostas à corrente existente entre o eletrodo de trabalho e o contra-eletrodo. Realiza-se a medida em ampla faixa de frequência e o eletrodo responde à perturbação com sinal de potencial ($\Delta E(\omega)$) ou de corrente ($\Delta I(\omega)$), também alternados e na mesma frequência de perturbação com possível defasagem e com diferença na amplitude [117].

A perturbação é um sinal senoidal $\Delta E(\omega) = E_0 \sin \omega t$ e a resposta também é um sinal senoidal $\Delta I(\omega) = I_0 \sin(\omega t + \theta)$. A impedância é calculada pela relação $Z(\omega) = \frac{\Delta E(\omega)}{\Delta I(\omega)}$ onde $\omega = 2\pi f$ e também pode ser calculada por $Z(\omega) = \frac{\Delta E_0}{\Delta I_0} e^{j\theta}$ onde j é o operador de números complexos e $j \equiv \sqrt{-1} \equiv e^{j\theta}$ indica uma rotação de θ no sentido anti-horário em relação ao eixo X. Como $e^{j\theta} = \cos\theta + j\sin\theta$, então $Z(\omega) = \frac{\Delta E_0}{\Delta I_0} (\cos\theta + j\sin\theta)$ onde ΔE_0 e ΔI_0

correspondem à amplitude dos sinais de perturbação e de resposta, enquanto θ corresponde à defasagem entre o sinal de corrente e o de potencial [117].

A impedância pode ser descrita por uma associação simultânea de uma componente real (representada no eixo X) e uma componente imaginária (representada no eixo Y), cujas respostas são separadas no diagrama de varredura de frequência. Quando a resposta em corrente está defasada em relação ao potencial, o sistema tem características capacitivas ou indutivas e a impedância tem uma componente imaginária. Quando não há defasagem, o comportamento é resistivo e a impedância tem apenas uma componente real. Estes diferentes comportamentos e a sua variação ao longo de uma varredura de frequências podem estar associados às características do processo eletroquímico [122,124].

Nos ensaios de impedância eletroquímica, quando a impedância é medida num certo número de frequências e é plotado num gráfico com eixos cartesianos, obtêm-se os gráficos denominados de diagrama de Nyquist ou diagrama no Plano Complexo (Figura 2.9 a), no entanto, quando os três parâmetros que caracterizam a impedância são plotados num gráfico obtêm-se o diagrama de Bode (Figura 2.9 b).[122-124] O diagrama de Nyquist é representado pela impedância imaginária (Z'') versus a impedância real (Z'), medidas em diferentes frequências. O diagrama de Bode é representado pelo logaritmo do módulo da impedância ($|Z|$) e o ângulo de fase (θ) versus o logaritmo da frequência. Os diagramas de Nyquist são úteis para reconhecer o tipo de processo envolvido. Os diagramas de Bode podem ser particularmente interessantes quando estão presentes processos que ocorrem em escalas de tempo muito diferentes, por utilizarem usualmente uma escala logarítmica para a frequência [117].

Figura 2. 9 – Representação genérica de um sistema metal/solução. (a) Diagrama de Nyquist e (b) Diagrama de Bode. [122,123]

No Diagrama de Nyquist a frequência tem seu máximo à esquerda, quando o semicírculo intercepta o eixo real Z' fornecendo a resistência do eletrólito R_Ω e em baixas frequências, a intersecção com o eixo real Z' fornece a resistência à polarização RP , que pode coincidir com a resistência de transferência de carga R_{tc} , que representa as características da interface metal/solução, pois quanto maior a RP menor é a corrosão do metal. Quanto maior o diâmetro do arco capacitivo, maior a resistência de um filme na interface e melhor o efeito protetor da película [122,124].

Orazem et.al. (2006) [119] e Bryan et al. (2010)[120] propuseram traçar um gráfico do módulo da parte imaginária da impedância em função do logaritmo da frequência, como apresentado na Figura 2.10, onde pelo número de inclinações da curva traçada é possível definir o número de constantes de tempo correspondentes a cada inclinação. Além da definição das constantes de tempo, os autores propõem um método para a determinação da espessura da camada de filme [119-121].

Figura 2. 10-Determinação do número de constantes de tempo, de acordo com o procedimento apresentado por Orazem et al.(2006)e Bryan et al. (2010).FONTE: Ferrari (2011).[121]

A Figura 2.10 ilustra uma curva traçada pelo módulo da impedância imaginária em função do logaritmo da freqüência onde a inclinação ascendente da curva representa uma constante de tempo, enquanto a curva descendente representa outra constante de tempo, indicando que há duas constantes de tempo.

Os sistemas eletroquímicos metal/solução podem ser melhor compreendidos na análise da EIS, quando representados por meio de circuitos elétricos constituídos por resistores, capacitores e indutores, que respondem como capacitor. Um metal imerso num eletrólito representa um sistema deste tipo, cujo circuito elétrico é mostrado na Figura 2.11.

onde:

R_s é a resistência do eletrólito

C_{dl} é a capacitância da bi-camada

R_{tc} é a resistência de transferência de carga

Figura 2. 11– Circuito equivalente do sistema metal/solução [122,123]

Nos casos em que os filmes poliméricos são defeituosos, ou seja, após o contato do eletrólito com o substrato metálico, o circuito elétrico equivalente passa a ser representado conforme a Figura 2.12, segundo Bonora (1996) [124], Thompson (1994) [125] e Mansfeld (1995) [126].

onde:

R_s é a resistência do eletrólito

C_{filme} é a capacitância do filme polimérico

R_{tc} é a resistência de transferência de carga

C_{dl} é a capacitância da bi-camada

R_{po} é a resistência dos poros

Figura 2. 12—Circuito equivalente para filmes poliméricos defeituosos. [125]

A espectroscopia de impedância eletroquímica vem sendo utilizada no estudo dos pré-tratamentos, em diferentes substratos, a base de silanos tem sido amplamente empregada e discutidas em várias referências.[40,44,45,54,56].

2.6.1.3. Resistência à polarização linear (R_p)

Trata-se de uma técnica eletroquímica baseada na simplificação da equação de cinética de eletrodo de Butler-Volmer, para baixos valores de sobrepotencial em torno do potencial de corrosão ou de circuito aberto, que leva à aproximação de comportamento linear para $E \times i$ nessa faixa de potenciais. A proposição do método de medida da resistência à polarização linear (R_p) na interface do eletrodo/eletrólito como medida de uma taxa instantânea de corrosão foi feita por Stern e Geary em 1947 com a apresentação da equação proposta por eles [116]:

$$i_{corr} = \frac{b_a \cdot |b_c|}{2,303(b_a + |b_c|)} \cdot \frac{1}{R_p}$$

A R_p pode ser determinada pela inclinação da reta obtida do gráfico $E \times \Delta i$, no ponto $\Delta i = 0$. É preciso conhecer b_a e b_c que são os coeficientes anódico e catódico de Tafel e estes são calculados a partir da equação de Tafel, para elevados sobrepotenciais. Colocando-se em gráfico E vs Δi , R_p será obtido

pelo declive da curva experimental, no ponto correspondente ao potencial de corrosão. A faixa de potencial (E) deve variar de -10mV a +10mV em torno do potencial de corrosão, pois fora desta faixa a relação E vs Δi torna-se pouco linear. Faixas mais estreitas de potencial podem ser adotadas, por exemplo, de -5 mV +5 mV. A aceitação da técnica reside no fato de que, para todos os fins práticos, conhecer a variação da taxa de corrosão é mais interessante do que determinar o valor exato da corrosividade do meio ou da resistência à corrosão do metal, pois ao variar a taxa de corrosão, tem-se a informação que permite comparar desempenho de métodos de proteção contra a corrosão como a obtenção de filmes de nanocompósitos à base de polissilanos [116].

2.6.1.4. Curvas de polarização potenciodinâmicas

O conhecimento do comportamento eletroquímico de um metal num potencial de eletrodo diferente do potencial de corrosão (ou de equilíbrio) apresenta interesse tanto prático como teórico [116].

Para impor experimentalmente a um eletrodo um potencial de eletrodo diferente do de corrosão é preciso lançar mão de fontes externas de potencial como, por exemplo, uma fonte de tensão. O controle adequado do potencial de eletrodo é feito com um potenciostato, através do qual é possível, além de impor ao eletrodo o potencial desejado com relação ao eletrodo de referência, também medir a corrente de polarização e registra-la em função do potencial, por meio de um software e o interfaceamento do potenciostato com um computador.

A Figura 2.13 ilustra esquematicamente um arranjo para o levantamento das curvas de polarização, que representam a relação entre o potencial de eletrodo aplicado e a correspondente corrente líquida medida, por meio de um potenciostato. O eletrodo de referência é colocado dentro de um capilar de Luggin, cuja extremidade do capilar é mantida o mais próximo possível da superfície do eletrodo de trabalho (1 a 2 mm). É importante manter o capilar de Luggin bem próximo do eletrodo de trabalho (ET) e o contra-eletrodo (CE), formando uma gradiente de potencial entre ambos [116].

Figura 2. 13– Arranjo esquemático para a obtenção das curvas de polarização.[44]

O potenciostato é um equipamento eletrônico cuja principal característica é a capacidade de impor ao eletrodo de trabalho o potencial de eletrodo desejado. A polarização de um eletrodo por meio de um potenciostato conduz a obtenção de uma curva de polarização do efeito global de todas as reações que ocorrem simultaneamente sobre o eletrodo [116].

O fenômeno de polarização é de natureza exponencial, então, a equação de Tafel é convenientemente apresentada num diagrama E vs $\log |i|$, como mostra a Figura 2.14 [115,116]. Os valores de i_{corr} obtidos das curvas de polarização são determinados a partir da extrapolação da reta catódica de Tafel até o potencial de corrosão (E_{corr}) ou pode ser obtido pela intersecção da reta de Tafel anódica com a catódica (caso raro, na prática). A extrapolação de Tafel é obtida considerando-se o trecho linear para os pontos da curva com sobretensões catódicas acima de 50 mV do potencial de corrosão. Para aumentar a precisão é importante que a região de Tafel se estenda por pelo menos uma década logarítmica, e que se tenha certeza que o trecho corresponde a uma única reação e que a polarização seja por ativação [127]. Uma das vantagens do método da extrapolação da reta de Tafel é que, além da taxa de corrosão (i_{corr}), também é possível determinar informações importantes do mecanismo do eletrodo, tais como os coeficientes anódicos (b_a) e catódicos (b_c), e possíveis alterações no mecanismo de dissolução do metal e no mecanismo de redução da espécie catódica [116].

Figura 2. 14–Curvas de polarização anódica (i_a) e catódica (i_c) um diagrama monologarítmico. [116]

As curvas de polarização potenciodinâmicas, em conjunto com as demais técnicas eletroquímicas, têm sido amplamente empregadas e discutidas em várias referências, para estudar os processos de corrosão em diferentes ligas metálicas, pré-tratadas com filmes de polissilanos [115].

2.6.1.5. Técnica de varredura por eletrodo vibratório

A técnica de varredura por eletrodo vibratório (scanning vibrating electrode technique – SVET) é um método eletroquímico localizado capaz de resolver e quantificar as correntes entre a ponta fina do microeletrodo e a superfície local na interface metal-eletrólito. Consiste de um microeletrodo com ponta fina de platina posicionada perto da região a ser varrida. O microeletrodo é vibrado mecanicamente em amplitude e frequência constantes usando um excitador eletromagnético ou piezoeletrico. A técnica SVET tem sido muito aplicada nos estudos dos fenômenos de corrosão em diferentes meios e substratos [63,128].

Worsley et al. (2004) [129] utilizaram a técnica de SVET para investigar o mecanismo de corrosão na superfície do zinco e do aço galvanizado. As medidas de SVET foram obtidas durante 24 horas de imersão em solução aquosa de NaCl usando um micro eletrodo vibratório na frequência de 140 Hz e amplitude de vibração de 30 μm , fixo a uma pequena distância (100 μm) acima

da superfície de corrosão. Os resultados mostraram que a corrosão do zinco e do aço galvanizado é localizada. Os autores observaram que nas amostras de aço galvanizado com revestimento de zinco contendo alumínio há uma diminuição nos pontos anódicos, nas densidades de correntes anódicas e conseqüentemente há aumento na resistência à corrosão devido à formação dos óxidos de alumínio. Neste estudo, os autores demonstraram que a técnica de SVET pode fornecer informações do processo anódico ou catódico que ocorrem na superfície do metal e pode-se tratar semiquantitativamente o processo corrosivo no metal.[129].

Trabelsi et al. (2005) [81] estudaram as propriedades de self-healing dos íons cerio no filme de silano BTESPT como pré tratamento do aço galvanizado e Trabelsi et al. (2006) [39] avaliaram a superfície e o comportamento eletroquímico do aço galvanizado pré-tratado com filme de silano BTESPT dopado com íons Ce (III), utilizando a técnica SVET entre outras. Nestes estudos, a técnica SVET mostrou a área anódica referente ao aço galvanizado revestido com filme de silano e, após execução de um defeito artificial e transcorrido algum tempo, apareceram áreas catódicas ao redor do defeito. Os autores observaram que a área catódica se tornava inativa conforme essa área era recoberta pela mistura de precipitados de óxidos e hidróxidos de cério enquanto a área anódica se tornava menos reativa. Em ambos os estudos foram utilizadas técnicas eletroquímicas de EIS e de caracterização química e morfológica complementares para o estudo do processo de fenômeno de corrosão [39,81].

Medidas de SVET efetuadas no estudo realizado por Montemor et al. (2006) [66] sobre a resistência à corrosão do aço galvanizado pré-tratado com silano BTESPT aditivado com micropartículas de sílica, mostraram atividades anódicas localizadas no aço pré-tratado devido a formação de um filme mais fino e com defeitos, propiciando a absorção do eletrólito e o aparecimento de corrosão localizada.

No estudo realizado por Montemor & Ferreira (2007) [63] sobre a evolução do processo de inibição à corrosão do aço galvanizado pré-tratado com filme de silano BTESPT aditivado com nanopartículas de SiO_2 e de SiO_2 com CeO_2 , os resultados obtidos nas medidas de SVET mostraram que a

inibição anódica foi mais acentuada no filme contendo nanopartículas de CeO_2 do que no filme contendo apenas SiO_2 . No filme contendo apenas SiO_2 , o comportamento catódico pôde ser explicado pelo fato de que na região dos defeitos do filme é gerada uma alteração de pH para valores mais elevados, que favorece a reação das nanopartículas de SiO_2 com íons de Zn, formando silicatos de zinco que podem contribuir com a estabilidade do filme protetivo.

No estudo de resistência à corrosão do aço galvanizado e liga de alumínio AA2024-T3 pré-tratados com BTESPT aditivado com nitrato de cério, Cabral et al. (2006) [79] utilizou a técnica de SVET para entender como os íons Ce (III) atuam na proteção a corrosão destes substratos, uma vez que esta técnica revela o fluxo de cátions e ânions ao longo da superfície e permite monitorar os processos catódicos e anódicos. Os autores propuseram um mecanismo de reação devido à observação dos processos catódicos e anódicos na liga de alumínio. Observaram após 24 horas de imersão no eletrólito, o aumento da atividade catódica devido ao depósito de óxidos e hidróxidos de cério dificultando o processo de corrosão.

Abdurrahim & Akid (2007) [128] efetuaram medidas de SVET em tubulações soldadas de aço carbono em meios contendo soluções de cloreto e cloreto saturado com gás carbônico. Os autores utilizaram esta técnica por ser uma técnica sensível e confiável para avaliação rápida de soldagens. As medidas foram realizadas a uma pequena distância da superfície a ser varrida com o microeletrodo de platina excitado mecanicamente, à temperatura ambiente e, por um período de até 4 horas conforme a penetração do eletrólito induz um ataque localizado. A área varrida apresentou pontos vermelhos, correspondentes a áreas anódicas referentes a correntes mais positivas (correntes anódicas) e, pontos azuis correspondentes a áreas catódicas referentes a correntes mais negativas. Nos resultados obtidos foi possível identificar a corrosão na microestrutura do aço devido à penetração do eletrólito através da solda e às diferentes fases presentes no aço carbono.

Uma das técnicas utilizadas por Montemor & Ferreira (2008) [76] e Montemor et al. (2009) [64] para investigar as propriedades de inibição à corrosão do filme de silano BTESPT com cério ativado com nanopartículas de sílica aplicado ao aço galvanizado, foi a técnica de SVET. Nestes trabalhos a

técnica de SVET foi utilizada para investigar o processo de corrosão da superfície tratada com o filme de silano a partir de defeitos artificiais. Os resultados para o filme com nanopartículas de sílica mostraram, após 8 horas de imersão no eletrólito de NaCl 0,005 mol.L⁻¹, forte atividade anódica em toda a superfície impedindo distinguir a região do defeito devido à deterioração do filme. Já para o filme com nanopartículas de sílica ativado com cério, após 24 horas de imersão no eletrólito, a atividade anódica apresentou densidades de correntes menores do que as com filme contendo apenas nanopartículas de sílica. Os resultados sugerem que o filme formado com nanopartículas de sílica apresenta defeitos devido à formação de aglomerados de sílica na superfície enquanto que o filme ativado com íons cério favorecem a reação de polarização catódica e a formação de um filme mais protetivo.

2.6.2. Técnicas de caracterização química dos filmes de polissilanos

2.6.2.1. Espectroscopia na região do infravermelho

Espectroscopia no infravermelho ou FTIR, é um tipo de espectroscopia de absorção que utiliza a porção infravermelha do espectro eletromagnético para examinar amostras. A radiação infravermelha é a parte do espectro eletromagnético entre as regiões do visível e da microonda. A radiação infravermelha é absorvida por moléculas orgânicas e convertida em energia de vibração molecular, de estiramento ou de dobramento. Os diferentes tipos de ligação e de grupos funcionais absorvem a radiação infravermelha em diferentes comprimentos de ondas. O infravermelho é principalmente utilizado para identificação de ligações covalentes em grupos funcionais específicos e é de grande utilidade na química orgânica [130-134].

A espectroscopia no infravermelho pode detectar as aproximações harmônicas de uma molécula – a combinação das seis maneiras diferentes em que as ligações covalentes podem vibrar. As ligações químicas vibram em frequências específicas correspondente aos seus níveis de energia e, vibram na região do infravermelho. As ligações químicas estudadas no infravermelho possibilitam identificar os grupos funcionais, o tipo de ligação e a força das

ligações, tanto para moléculas simples como complexas com polaridade específica. O feixe de luz infravermelha passa através da amostra e é a energia absorvida em cada comprimento de onda que é analisada. As medidas no espectro do infravermelho são obtidas num gráfico de comprimento de onda (eixo X) versus % de transmitância (eixo Y) [130-134].

A espectroscopia no infravermelho é uma ferramenta versátil que é aplicada à determinação qualitativa e quantitativa de espécies moleculares de todos os tipos. A região mais amplamente utilizada é o infravermelho médio, que vai de 670 a 4.000 cm^{-1} ($2,5$ a $14,9\text{ }\mu\text{m}$). Aqui, espectros de absorção, reflexão e emissão são utilizados tanto para análise qualitativa como quantitativa. A região do infravermelho próximo, de 4.000 a 14.000 cm^{-1} ($0,75$ a $2,5\text{ }\mu\text{m}$), também encontra uso considerável para determinações quantitativas de rotina de certas espécies, como água, dióxido de carbono, hidrocarbonetos de baixa massa molecular, nitrogênio amínico e muitos outros compostos simples que são de interesse na agricultura e na indústria. Essas determinações geralmente estão baseadas em medidas de reflectância difusa de amostras sólidas ou líquidas não-tratadas ou estudos de transmissão de gases. O uso primário da região do infravermelho próximo tem sido importante para a determinação de estruturas de espécies inorgânicas ou organometálicas, baseadas em medidas de absorção [130-134].

As espectrometrias de absorção e reflexão no infravermelho médio são ferramentas fundamentais para a determinação de estruturas de espécies orgânicas e bioquímicas [130-134].

A espectroscopia de reflexão no infravermelho tem apresentado muitas aplicações, especialmente para amostras sólidas que são de difícil manipulação, como filmes de polímeros e fibras, borrachas, produtos agrícolas e muitos outros. Os espectros de reflexão no infravermelho médio, embora não-idênticos aos espectros de absorção correspondentes, são semelhantes na aparência geral e fornecem a mesma informação. Os espectros de reflectância podem ser usados para análise tanto qualitativa como quantitativa [130-134].

A reflexão de radiação pode ser de quatro tipos: *reflexão especular*, *reflexão difusa*, *reflexão interna* e *reflexão total atenuada*. A *reflexão especular*

é encontrada quando o meio refletor é uma superfície lisa e polida; o ângulo de reflexão é igual ao ângulo de incidência da radiação. Os espectros de reflexão especular têm algum uso para examinar e caracterizar superfícies lisas de sólidos e sólidos recobertos. A *reflexão difusa* é um processo complexo que ocorre quando um feixe de radiação atinge a superfície de um pó finamente dividido, ocorrendo reflexão especular em cada superfície plana; no entanto, como há muitas destas superfícies e elas estão orientadas aleatoriamente, a radiação é refletida em todas as direções e, a intensidade da radiação refletida independe do ângulo de observação. A espectroscopia de reflexão difusa no infravermelho com transformada de Fourier pode ser um modo efetivo de se obter espectros no infravermelho diretamente de amostras pulverizadas com um mínimo de preparação da amostra. A espectroscopia de *reflexão interna* é uma técnica para se obter espectros infravermelhos de amostras que são de difícil manuseio, como sólidos de solubilidade limitada, filmes, pastas, fios, adesivos e pós [130-134].

Quando um feixe de radiação passa de um meio mais denso para um menos denso, ocorre uma reflexão. A fração do feixe incidente que é refletida aumenta com o ângulo de incidência; além de um certo ângulo crítico, a reflexão é total. Durante o processo de reflexão, o feixe se comporta como se, de fato, penetrasse um pouco no meio menos denso antes que a reflexão ocorra. A profundidade de penetração, que varia de uma fração até vários comprimentos de onda, depende do comprimento de onda da radiação incidente, dos índices de refração dos dois materiais e do ângulo do feixe incidente em relação à interface. A radiação penetrante é chamada *onda evanescente*. Se o meio menos denso absorve a radiação evanescente, ocorre atenuação do feixe nos comprimentos de onda das bandas de absorção. Esse fenômeno é conhecido como *reflectância total atenuada* (ATR). Os espectros de reflectância total atenuada são semelhantes mas não iguais aos espectros comuns de absorção. Em geral, enquanto os mesmos picos são observados, suas intensidades relativas diferem. As absorbâncias, embora dependam do ângulo de incidência, são independentes da espessura da amostra, uma vez que a radiação penetra apenas alguns micrômetros na mesma. Uma das maiores vantagens dessa espectroscopia é que os espectros de absorção são

obtidos rapidamente em uma grande variedade de tipos de amostras com um mínimo de preparação, tais como: linhas, fios, tecidos e fibras podem ser estudados pressionando-se as amostras sobre os cristais densos; pastas, pós ou suspensões podem ser manuseadas do mesmo modo; soluções aquosas podem também ser usadas, desde que o cristal não seja solúvel em água; para amostras líquidas o cristal ATR pode ser mergulhado no líquido.[130-134]

A região espectral do infravermelho *próximo* estende-se desde o limite superior de comprimento de onda da região visível em cerca de 770 nm até 2.500 nm (13.000 a 4.000 cm^{-1}). As bandas de absorção nessa região são harmônicas ou combinações de bandas de estiramento fundamentais que ocorrem na região de 3.000 a 1.700 cm^{-1} . As ligações envolvidas são normalmente C-H, N-H e O-H. Como as bandas são harmônicas ou combinações, suas absorvidades molares são pequenas e os limites de detecção estão na ordem de 0,1%. Em contraste com a espectroscopia no infravermelho médio, os usos mais importantes da radiação no infravermelho próximo são para a determinação quantitativa rotineira de espécies como água, proteínas, hidrocarbonetos de baixo peso molecular e gorduras em produtos das indústrias agrícola, alimentícia, petrolífera e química [130-134].

A região do infravermelho *distante* é útil para estudos inorgânicos porque as absorções devido a vibrações de estiramento e deformação angular entre átomos metálicos e ligantes tanto inorgânicos como orgânicos geralmente ocorrem em frequências abaixo de 650 cm^{-1} ($> 15 \mu\text{m}$). As frequências de absorção para ligações metal-orgânicas normalmente dependem tanto do átomo metálico como da porção orgânica da espécie. Estudos no infravermelho distante de sólidos inorgânicos têm fornecido informações úteis sobre energias reticulares de cristais e energias de transição de materiais semicondutores [130-134].

A *microespectrometria* no infravermelho é usada para obtenção de espectros de absorção ou reflexão de espécies em amostras com dimensões da ordem de 10 a 500 μm . Algumas de suas aplicações atuais incluem: identificação de contaminantes em polímeros, imperfeições em filmes poliméricos e em camadas individuais de folhas poliméricas laminadas, identificação de pequenas amostras de fibras, tintas e explosivos em

criminalística; caracterização de fibras únicas na indústria têxtil; e identificação de contaminantes em componentes eletrônicos [132-134].

Ao longo dos tempos, os químicos orgânicos têm registrado e catalogado os tipos e as localizações de absorções infravermelhas produzidas por uma grande variedade de ligações químicas em diversos meios químicos [135-137]. Esses dados podem ser referenciados por meio de tabelas de faixas de absorção infravermelha e comparados com os espectros em estudo. [135-137]. Como regra geral, os fatores mais importantes para determinar onde uma ligação química irá absorver são o tipo da ligação e o tipo de átomos unidos por esta ligação. Os mesmos grupos funcionais ou grupos funcionais similares em moléculas diferentes normalmente absorvem dentro da mesma faixa de frequência. Geralmente os grupos funcionais se encontram na faixa de 4000 cm^{-1} até 1500 cm^{-1} e, abaixo de 1500 cm^{-1} são considerados grupos específicos [130,131,135-137].

Como exemplo: o estiramento da ligação C-H em um alcano absorve em 3000 cm^{-1} demonstrando a presença de carbonos saturados e, em sinais acima de 3000 cm^{-1} demonstra a presença de carbonos insaturados; A ligação forte O-H de ligações de hidrogênio absorve em $3200\text{-}3550\text{ cm}^{-1}$ e a dupla ligação C=C em seu estiramento assimétrico absorve fortemente em $1900\text{-}2000\text{ cm}^{-1}$. [130,131,135-137].

Zhu & VanOoij (2002) [138] utilizaram a espectroscopia no infravermelho para caracterizar a estrutura dos filmes bissulfosilano (BTESPT) e bis-amino silano (BTSPA) depositados na liga de alumínio AA2024-T3. Foi preparado um filme contendo em volume 5% de BTESPT, 5% de água e 90% de etanol com pH naturalmente ajustado em torno de 6,5 e hidrolisado por até 2 dias e um filme contendo em volume 5% de BTSPA, 5% água e 90% de metanol com pH final ajustado em 7,5 e hidrolisado por até 1 dia. Os filmes foram depositados na liga AA2024-T3 e levados para cura a 100°C em diferentes tempos. Os espectros no infravermelho foram obtidos na faixa de frequência de 4000 a 400 cm^{-1} com ângulo incidente de 75° normal à superfície das amostras, realizadas em diferentes tempos de hidrólise e cura. Várias bandas características aos filmes de silano foram identificadas, tais como: Si-O-Si estiramento assimétrico em $1122\text{-}1031\text{ cm}^{-1}$; Si-OH ligações de hidrogênio em 886 cm^{-1} ; Si-C

estiramento em 789 cm^{-1} . Essas bandas apresentaram diferentes intensidades de picos devido ao efeito dos tempos de hidrólise e cura, identificando assim em quais condições se obtém um filme mais reticulado.

Montemor et al. (2004) [51] no estudo da correlação da composição analítica e a resistência a corrosão do filme bis-1,2-(trietoxisilil)etano no pré-tratamento do aço galvanizado, utilizou como uma das técnicas de caracterização química o espectro no infravermelho. O filme de silano aplicado como pré-tratamento no aço galvanizado foi preparado na composição em volume com 4% de silano, 90,5% de metanol e 5,5% de água deionizada e a cura do filme ocorreu a 120°C por 40 minutos. O espectro de infravermelho foi obtido na faixa de frequência de 4000 a 450 cm^{-1} com resolução de 4 cm^{-1} e ângulo de incidência de 45° na superfície da amostra. Os picos mais intensos que foram observados no espectro são: grupos OH- em $\sim 3349\text{ cm}^{-1}$, CH_2 e CH_3 em $\sim 1413\text{ cm}^{-1}$, C-O em $\sim 1272\text{ cm}^{-1}$, Si-O-Si em $\sim 1150\text{ cm}^{-1}$ e Si-O-C em $\sim 920\text{ cm}^{-1}$. Os grupos OH indicam a presença dos grupos Si-OH e os grupos Si-O-Si e Si-O-C indicam a existência do filme. Os resultados mostraram um número significativo de grupos hidroxilas depois da formação do filme, no entanto, ficou evidente a presença de grupos ester (Si-O-C) devido a presença de moléculas não hidrolisáveis. O infravermelho em conjunto com outras análises químicas utilizadas, mostrou que após a imersão do filme em solução de NaCl, as moléculas não hidrolisáveis e os grupos hidroxilas começaram a reagir formando bandas de Si-O-Si, indicando que a hidrólise continua dentro do filme de silano.

Capiotto (2006) [49] utilizou a espectroscopia do infravermelho para estudar o tempo de hidrólise do silano bis-trietoxisiletano (BTSE) em solução solvente de água/etanol (50% m/m) no pH 4,0 para ser aplicado como pré-tratamento ao aço carbono. O autor concluiu que para estas condições o melhor tempo de hidrólise do silano BTSE seria a partir de 40 minutos de hidrólise.

A espectroscopia no infravermelho foi uma das técnicas utilizadas para caracterização química por Suegama et al. (2009) [56] no estudo do efeito de íons Ce (IV) na polimerização do filme bis-[trietoxisil]etano aplicado como pré-tratamento no aço carbono. Foi preparado um filme de silano sem íons cério

contendo, em massa, 2% de silano, 50% de água e 50% de etanol em pH 4,0 e hidrolisado por 30 minutos. O filme com cério foi preparado da mesma forma exceto que foram adicionados 50 ppm de íons Ce (IV) à solução. Após a imersão do corpo de prova em ambas as condições de preparo, os filmes foram curados em 150°C por 40 minutos. As medidas de infravermelho foram obtidas na faixa de frequência de 4000 a 400 cm^{-1} . Em ambas as amostras foram detectadas as mesmas bandas com algumas diferenças nos picos, sendo mais intensos nas amostras com Ce (IV). São eles: Si-O-Si estiramento assimétrico em 1070 cm^{-1} , Si-O-Si estiramento simétrico em 795 cm^{-1} e Si-O-Si dobramento em 495 cm^{-1} . Uma banda larga foi detectada em 3400 cm^{-1} devido aos grupos O-H (silanol e água) e nitrato (do nitrato de amônio de cério IV (CAN)), sendo esta banda mais intensa para as amostras com filme de Ce (IV) e deve estar relacionada com uma grande quantidade de moléculas de água dentro do filme de silano devido as reações de condensação durante a cura, indicado assim uma reação mais eficiente na presença dos íons Ce (IV).

Phanasgaonkar & Raja (2009) [69] utilizaram o infravermelho como uma das técnicas para caracterização química no estudo da influência da temperatura de cura, das nanopartículas de sílica e cério na morfologia e resistência à corrosão de filmes híbridos a base de silanos. Em diferentes temperaturas de cura foram observadas as principais bandas de silano, com intensidades de picos diferentes, sendo: estiramento Si-O-Si em 1200 cm^{-1} , os grupos $-\text{CH}_3$ foram observados em 1280 cm^{-1} (referente a Si-C) e em 2980 cm^{-1} (referente a $-\text{CH}_3$) e, os grupos hidroxilas (OH) em 3450 cm^{-1} .

Chen et al. (2011) [139] e Scott & Gray-Munro (2009) [46] estudaram o filme de silano 3-mercaptopropiltrimetoxisilano como pré-tratamento em diferentes ligas. Utilizaram a espectroscopia no infravermelho como uma das técnicas de caracterização química e detectaram as seguintes bandas principais: Si-O-C em 1084 cm^{-1} e 1108 cm^{-1} , grupos OH em 880 cm^{-1} (referentes a Si-OH e etanol), grupos OH em 3300 cm^{-1} (referentes a Si-OH e água). Em ambos os estudos, o infravermelho foi utilizado para verificar em quais condições estudadas se obtem um filme melhor reticulado e mais resistente à corrosão.

Outros trabalhos da literatura [32,35,46,77,140,141] em diferentes condições de obtenção e aplicação de filmes de silanos, utilizaram a técnica da espectroscopia no infravermelho para caracterização química do filme.

2.6.2.2. Espectroscopia Raman

A espectroscopia Raman é o estudo da interação entre a luz e a matéria, onde a luz é espalhada elasticamente num processo chamado de efeito Raman. Em um experimento de espectroscopia Raman, os fótons de um único comprimento de onda, na faixa do visível que seria a luz de uma única cor (monocromática), são focados em uma amostra. Geralmente é usado um laser porque é uma poderosa fonte monocromática. Os fótons interagem com as moléculas e são refletidos, absorvidos ou espalhados [142-147].

A espectroscopia Raman estuda os fótons espalhados. Normalmente, os fótons interagem com as moléculas ocorrendo um espalhamento elástico, conhecido como espalhamento Rayleigh. Os fótons com espalhamento Rayleigh têm o mesmo comprimento de onda que a luz incidente.[142-147]. O espalhamento Raman ocorre pela absorção de parte da energia do fóton provocada pelo estado vibracional do átomo do grupo funcional analisado. Cada tipo de ligação covalente absorve uma certa quantidade de energia dos fótons, permitindo a identificação das espécies analisadas.

A espectroscopia Raman fornece informações sobre as vibrações moleculares que podem ser usadas para identificação e quantificação da amostra. A técnica envolve a incidência de uma fonte de luz monocromática (por exemplo, laser) em uma amostra e a detecção da luz espalhada. O fóton interage com a nuvem de elétrons das ligações funcionais dos grupos, excitando um elétron em um estado virtual. O elétron então relaxa em um estado vibracional ou rotacional excitado. Isto faz com que o fóton perca parte de sua energia e é detectado como espalhamento Raman de Stokes. Esta perda de energia está diretamente relacionada ao grupo funcional, à estrutura molecular, aos tipos de átomos da molécula e do meio. Cada molécula ou grupo funcional apresenta espalhamento Raman, cuja intensidade é determinada levando em consideração o estado de polarização da molécula ou

grupo funcional. Quanto maior a mudança no estado de polarização do grupo funcional ou da molécula, maior a intensidade do efeito de espalhamento Raman. Isto significa que algumas transições vibracionais ou rotacionais das moléculas ou grupos funcionais que apresentam baixo estado de polarização não vão aparecer em um espectro Raman [142-147].

Na espectroscopia Raman o comprimento de onda da luz laser excitada coincide com a máxima absorbância da molécula ou grupo funcional. Portanto, o fóton pode excitar um elétron para um estado eletrônico excitado ao invés de um estado virtual excitado, causando um aumento na intensidade do espalhamento Raman num fator de até um milhão. Esta transição é dominante no espectro Raman da molécula cuja absorbância corresponde ao comprimento de onda do laser [142-147].

A espectroscopia Raman é usada para identificar moléculas diferentes e até mesmo grupos funcionais dentro de moléculas maiores. As ligações formadas entre átomos apresentam frequências vibracionais específicas que correspondem às massas dos átomos e à força de ligação entre eles. Sendo assim, as moléculas complexas apresentam muitos picos e podem ser facilmente identificadas pelo espectro da substância padrão. A microscopia Raman também pode ser usada na identificação de composição de filmes finos, uma vez que permite identificar amostras microscópicas ou áreas microscópicas de amostras maiores de forma não destrutiva [142-147].

A espectroscopia Raman é uma técnica complementar à espectroscopia de absorção no infravermelho. A espectroscopia Raman oferece diversas vantagens sobre a espectroscopia no infravermelho, tais como: bandas Raman podem ser facilmente relacionadas com a estrutura química; os espectros Raman são mais “limpos” do que os espectros de infravermelho, as bandas Raman são mais estreitas e harmônicas e as bandas de combinação são geralmente fracas; o intervalo padrão do espectro chega bem abaixo de 400 cm^{-1} , tornando a técnica ideal para ambas as espécies orgânicas e inorgânicas; a espectroscopia Raman pode ser usada para medir as bandas de ligações simétricas que são fracas em um espectro no infravermelho (por exemplo: -SS-, -C=C-) [142-147].

A espectroscopia Raman pode ser usada tanto para aplicações qualitativas como quantitativas. Como na espectroscopia do infravermelho, as áreas sob as bandas são proporcionais à concentração fazendo com que o Raman seja favorável às análises quantitativas. Isto porque as bandas no Raman são mais acentuadas do que as suas correspondentes no infravermelho, sendo freqüente a presença de bandas isoladas no espectro para uma análise quantitativa direta [142-147].

A absorção no infravermelho e o espalhamento Raman são regidos por diferentes regras de seleção. As bandas no infravermelho surgem de uma interação entre a luz e o momento de dipolo oscilante de uma molécula vibrando. As bandas no Raman surgem de uma oscilação do dipolo induzido causado pelas ondas de luz interagindo com a polarizabilidade elipsóide de uma molécula vibrando. (É comum descrever a polarizabilidade elipsóide como a forma da nuvem de elétrons ao redor da molécula). Assim, nos estiramentos simétricos, as vibrações que envolvem múltiplas ligações e as vibrações de átomos mais pesados normalmente dão origem a bandas fortes no espectro Raman. As moléculas assimétricas terão bandas em freqüências similares em ambos os espectros Raman e infravermelho, mas suas intensidades relativas serão diferentes. Na maioria dos casos, uma espécie química terá uma banda indicativa forte em ambos os espectros Raman e infravermelho, mas não são coincidentes. Para se ter a melhor resposta, deve-se escolher a técnica dependendo da molécula de interesse, do nível de concentração, da matriz ou da solução, de outras espécies interferentes presentes e do método de amostragem desejado [142-147].

Shih & Koenig (1975) [148] usaram a espectroscopia Raman para identificar os grupos funcionais e caracterizar as reações de compostos de silanos, por apresentarem linhas fortes e únicas na espectroscopia Raman. A espectroscopia Raman foi feita em amostras de fibra de vidro com silanos, preparadas num processo de imersão por 30 minutos da amostra de fibra de vidro em uma solução aquosa de silano(viniltriethoxisilano, γ -metacriloxipropiltrimetoxisilano, γ -mercaptopropiltrimetoxisilano, γ -aminopropiltriethoxisilano, *N*- β -(aminoetil)- γ -aminopropiltrimetoxisilano e β -(3,4-epoxycyclohexil)etiltrimetoxisilano). O pH 3,5-4,0 ajustado com ácido acético e,

em seguida, foram secas à temperatura ambiente por 20 minutos, sendo então, levadas para cura em estufa à temperatura de 105 °C por 10-20 minutos. Nos resultados obtidos, foram determinados grupos hidrolisáveis ($-\text{OCH}_3$ e $-\text{OC}_2\text{H}_5$), grupo CSiO_3 e grupos orgânicos funcionais, tais como S-C na frequência de 651 e 682 cm^{-1} . Os autores concluíram que as linhas Raman relacionadas aos grupos funcionais são de intensidades muito fortes e podem ser facilmente identificadas mesmo depois dos silanos serem hidrolisados e adsorvidos na superfície da fibra de vidro.

Posset et al. (1993) [149] estudaram alguns precursores sol-gel por espectroscopia Raman e um copolímero por espectroscopia Micro-Raman. O sol-gel estudado foi preparado com água, 3-glicidoxipropil-trimetoxissilano e 3-aminopropil-trietoxissilano. A solução foi agitada por 3 horas à temperatura de 10 °C, o excesso de solvente foi removido por evaporação e o gel residual foi seco por 48 horas à temperatura de 60 °C e em seguida por 72 horas à temperatura de 80 °C. Foi realizada a espectroscopia Raman do trietoxissilano e do glicidoxipropil-trimetoxissilano. A espectroscopia Micro-Raman foi realizada na solução de glicidoxipropil-trimetoxissilano hidrolisado e condensada a um copolímero usando como catalisador aminopropil-trietoxissilano. Os espectros obtidos apresentaram bandas características dos grupos funcionais e hidrolisáveis dos silanos, tais como: CSiO_3 em 1010 cm^{-1} , CH_2 e CH_3 em 1300 cm^{-1} , CH_2 plano e de intensidade média em 1460 cm^{-1} , SiOR de forte intensidade em 612 cm^{-1} e SiOSi em 476 cm^{-1} . Os autores concluíram que as técnicas permitiram estudar as propriedades dos polímeros assim como observar detalhes do processo sol-gel.

Li et al. (2004) [150] estudaram a espectroscopia vibracional do sol-gel viniltriethoxissilano e Ying-Sing Li et al. (2006) [151] estudaram a espectroscopia do trimetoxipropilsilano e bis(trimetoxissilil)etano sol-gel como revestimento em alumínio e cobre. Em ambos os estudos, uma das técnicas utilizadas pelos autores foi a espectroscopia Raman. Nestes estudos foi possível observar várias bandas correspondentes aos grupos funcionais e hidrolisáveis dos silanos, tais como: Si-O-Si estiramento assimétrico em 1180 cm^{-1} ; Si-O-Si estiramento simétrico em 804 cm^{-1} ; ligação C-Si-O em 444 cm^{-1} ; C=C estiramento em 1606 cm^{-1} ; Si-C estiramento entre 763-794 cm^{-1} e outras.

Lin-Vien et al. (1991) [152] compilaram em um handbook as frequências características de moléculas orgânicas na espectroscopia Raman, comparando com os homólogos obtidos no infravermelho.

Zhang et al. (2002) [153] analisaram a formação e a estrutura de nanopartículas de óxido de cério preparadas a partir da mistura de uma solução de nitrato de cério com o reagente hexametenotetramino à temperatura ambiente. Foram obtidas partículas com tamanho entre 3-12 nm controlando o tempo de reação e partículas maiores por 30 minutos de sinterização entre 400°C e 800 °C. Técnicas de caracterização química e morfológica foram utilizadas para analisar a formação e a estrutura das nanopartículas. No espectro Raman foi identificada uma banda em 464 cm^{-1} para o óxido de cério, com intensidades diferentes conforme o tamanho das partículas. No estudo feito por Wang et al. (2001) [154] sobre filmes finos de óxido de cério, o espectro Raman apresentou três bandas para o CeO_2 em 270, 315 e 463 cm^{-1} . Os autores relacionaram as intensidade destas bandas com o tamanho das partículas de CeO_2 formada nos filmes, sendo que as bandas em 270 e 315 cm^{-1} existem e são intensas para os menores cristais de óxidos (4,2 a 4,8 nm). A banda em 270 cm^{-1} deixa de existir e a de 315 cm^{-1} é menos intensa para os cristais com tamanhos entre 10,3 e 16,5 nm, enquanto a banda em 463 cm^{-1} está presente e é intensa em todos estes cristais de óxidos, tornando-se a única banda presente para os cristais de 20 nm. McBride et al.(1994) [155] no estudo de Raman e X-Ray sobre dopantes em óxidos de cério citam que a banda característica do CeO_2 puro no Raman está em 465 cm^{-1} . Esta banda é deslocada para 570 cm^{-1} quando dopantes (como qualquer lantanídeo) são adicionados aos óxidos de cério devido à vacâncias de oxigênio.

Spanier et al (2001) [156] no estudo por Raman sobre o tamanho das nanopartículas de CeO_{2-y} e suas propriedades, citam as prováveis causas de deformações das bandas de CeO_2 . Os autores identificaram para o CeO_2 várias bandas de intensidades diferentes, tais como: de intensidades fracas em 261 cm^{-1} e 368 cm^{-1} , intensa em 464 cm^{-1} , de muito fraca intensidade em 550 cm^{-1} e 600 cm^{-1} e de intensidade fraca em 670 cm^{-1} , 1184 cm^{-1} e 1277 cm^{-1} . Relacionaram essa mudança de posição e intensidade das bandas a vários

fatores como: tamanho das nanopartículas, arranjo geométrico das partículas, tensão, alargamento associado à distribuição de tamanho, defeitos e variações no fenômeno de relaxamento associado ao tamanho das partículas. Concluíram que a banda do CeO_2 em 464 cm^{-1} é deslocado para energias progressivamente menores quando o tamanho das partículas fica menor e a banda se torna progressivamente mais ampla e assimétrica no lado de baixa energia. A diminuição das partículas, a dispersão de tamanho das partículas, o arranjo das partículas e a presença de vacâncias de oxigênio explicam essa mudança no espectro Raman.

Fernandes et al (2007) [157], em seu estudo sobre ferromagnetismo a temperatura ambiente de filmes nanocristalinos de Co dopado com CeO_2 eletrodepositados sobre substrato de $\text{Si}(001)$ obteve resultados e conclusões concordantes aos obtidos por Spanier. et al (2001) [156].

Miller & Irish (1967) [158] estudaram os espectros de Infravermelho e Raman do íon cério (IV) em presença do íon nitrato em meio aquoso. Apresentam uma tabela comparando os espectros de infravermelho e Raman do sistema íon cério (IV) ligado ao ânion nitrato, e observaram que alguns espectros são coincidentes entre si e outros são detectados por uma técnica ou outra. Concluem que alguns complexos de cério e/ou nitrato podem ser formados no meio aquoso, mas nem todos foram detectados por ambas as técnicas.

2.6.3. Técnicas de caracterização morfológica

2.6.3.1. Microscopia óptica (MO)

A microscopia óptica tem representado um papel importante na observação das estruturas encontradas na natureza, como uma extensão natural da observação a olho nu, em vários segmentos da ciência. Atualmente, é utilizada como técnica complementar à microscopia eletrônica [159].

O microscópio óptico é basicamente constituído de uma lente de aumento que permite a observação de estruturas com um número de vezes de aumento. No entanto, há os microscópios compostos que permitem a

observação com um aumento de algumas dezenas de vezes até no máximo 1500 a 2000 vezes e, é composto basicamente de duas lentes - a ocular (que fica próximo ao olho do observador) e a objetiva (que fica próximo ao objeto observado) – unidas por um tubo óptico padronizado. A Figura 2.15 representa o esquema de um microscópio [159].

Figura 2. 15– Diagrama esquemático de um microscópio óptico.(Kahn, 2005) [160]

A necessidade de observação de alguns materiais, fez com que os microscópios fossem modificados. Surge assim, o microscópio de luz refletida para observação de materiais metálicos e a lupa estereoscópica [159].

A lupa estereoscópica é um tipo de microscópio utilizado para a observação de amostras com grandes relevos, como grãos, partículas ou superfícies de fratura. É formada por dois sistemas ópticos independentes, dois tubos, objetivas e oculares, que permite ver imagens tridimensionais de objetos com relevo e, podem ser de luz transmitida ou refletida. A Figura 2.16 ilustra lupas estereoscópicas.

Figura 2. 16– Ilustração de lupas estereoscópicas com iluminação incidente e transmitida. [159]

A microscopia óptica é encontrada em vários trabalhos da literatura já citados anteriormente como técnica complementar de análise superficial.

2.6.3.2. Microscopia eletrônica de varredura (MEV)

A microscopia eletrônica de varredura (MEV) ou *scanning electron microscopy* (SEM) é a técnica de caracterização microestrutural mais versátil hoje disponível, aplicada em diversas áreas como: engenharia e ciências de materiais, engenharias metalúrgica e de minas, geociências, ciências biológicas, mineralogia, entre outras [162]. A interação de um fino feixe de elétrons focalizado sobre a área ou microvolume a ser analisado, gera uma série de feixes que podem ser utilizados para caracterizar propriedades da amostra, tais como: composição, superfície topográfica, cristalografia, entre outras [160]. A primeira idéia de microscópio eletrônico surgiu com Knoll em 1935 quando ele conseguiu focalizar um feixe eletrônico sobre a superfície de uma amostra gravando a corrente emitida em função da posição [161]. Ardenne em 1938, construiu o primeiro microscópio eletrônico de varredura com duas lentes magnéticas que focalizavam o feixe eletrônico e dois conjuntos de bobinas para defletir o feixe sobre a amostra e a corrente produzida era usada para obter as micrografias. Por esta razão, a amostra

deveria ter espessura fina. No entanto, as medidas apresentavam muito erros, os tempos de medida eram longos e a corrente transmitida era baixa [160].

O primeiro microscópio eletrônico de varredura foi sendo aprimorado com o passar dos anos até chegar ao modelo atual que consiste de uma coluna eletro-óptica que gera o feixe eletrônico, um sistema de vácuo incluindo a câmara onde fica a amostra e a parte de detecção do sinal e sistema de geração de imagem. A Figura 2.17 representa o esquema geral do microscópio eletrônico de varredura [160].

Figura 2. 17– Esquema simplificado de um MEV mostrando a coluna e a câmara de amostras (Kahn, 2005) [160].

O feixe de elétrons tem origem no canhão eletrônico constituído de um catodo (geralmente de tungstênio (W)) aquecido por uma corrente elétrica e, os elétrons são acelerados desde o catodo através de uma grade e um anodo aterrado. O sistema de lentes reduz o diâmetro do feixe de elétrons a aproximadamente 100 Å, usando duas ou mais lentes magnéticas em série, cada uma capaz de reduzir o diâmetro do feixe de elétrons de um fator de 20 a 100 vezes. Uma corrente ajustável é aplicada a uma bobina de deflexão para mover o feixe de elétrons através da amostra e, a razão desta corrente ajustável com a corrente na bobina de deflexão do tubo de raios catódicos determina a ampliação do microscópio. Quando os elétrons primários atingem

a amostra, a interação destes com os átomos do material dão origem aos elétrons secundários (ou *secondary electrons* – SE) que são coletados por um detector produzindo a imagem. Os elétrons retroespalhados (ou *backscattering electrons* – BSE) e fótons emitidos pela amostra pela ação do feixe de elétrons também podem ser usados para produzir imagens. A quantidade de elétrons secundários e retroespalhados dependem da geometria e outras propriedades da amostra. A Figura 2.18 representa o efeito de interação do feixe de elétrons com a amostra [160,162,163].

Figura 2. 18– (A) representação esquemática do volume de excitação primária mostrando as zonas das quais os sinais podem ser detectados e (B) efeito da topografia na zona de excitação primária. (Kahn e Duarte et al.) [160,162]

No microscópio eletrônico de varredura pode ser acoplado o sistema de energia de dispersão (ou *energy dispersive system* – EDS) que possibilita a determinação da composição qualitativa e semi-quantitativa das amostras, a partir da emissão de raios X característicos. Dentre as vantagens do sistema EDS destaca-se os perfis e mapas químicos. O perfil químico determina a variação da composição da amostra ao longo de uma linha pré-estabelecida. O mapa químico quantifica a composição de uma área do mineral exposta ao feixe de elétrons, podendo representar a distribuição dos elementos em determinada região da amostra. O limite de detecção do EDS é da ordem de 1%, mas pode variar de acordo com as especificações utilizadas durante a análise, como por exemplo, o tempo de contagem [160,162,163].

A microscopia eletrônica de varredura é uma das técnicas de caracterização morfológicas da superfície da amostra largamente utilizada por todos os autores já citados anteriormente.

2.6.3.3. Microscopia de força atômica (AFM)

Binnig e Rohrer, em 1981, introduziram a técnica conhecida como microscopia de tunelamento ("Scanning Tunneling Microscopy – STM"). O STM mede a corrente de túnel que flui entre a ponta e a amostra metálica, ou seja, a diferença de potencial aplicada entre ambas. Portanto, o STM pode produzir as imagens de superfície apenas de substâncias que conduzem elétrons [164].

Em 1986, Binnig, Quate e Gerber propuseram o microscópio de força atômica ("Atomic Force Microscopy" – AFM), também conhecido como "scanning force microscopy" (SFM), tomando como base a idéia do STM, para produzir imagens de superfície não condutoras e condutoras. Estas técnicas e seus diversos modos de operação constituem os instrumentos pertencentes ao grupo de microscopias chamadas "scanning probe microscopy" (SPM). O SPM baseia-se na varredura da superfície da amostra por meio de sondas de dimensões muito reduzidas a distâncias muito pequenas (ordem de alguns Å), não utilizando lentes para obtenção das imagens nem necessitando de fonte de luz e nem feixe de electrons, proporcionando assim alta resolução espacial, tanto lateral como vertical, na visualização em nível atômico das superfícies de amostras de diferentes naturezas, tais como: metais, películas orgânicas, polímeros, amostras biológicas em sistemas condutores e isolantes [164-166].

O princípio de funcionamento do AFM baseia-se na varredura da superfície da amostra por uma ponta piramidal (ponteira) de alguns micra de comprimento (100 a 200 μm) e geralmente com menos de vinte nanômetros de diâmetro. A força entre a ponta e a superfície da amostra faz com que o cantilever se aproxime ou se afaste e essa deflexão é proporcional à força de interação. Na parte superior da haste há um espelho que reflete a luz de um feixe de laser. Após a reflexão, o feixe de laser passa por uma lente e incide sobre um fotodetector (fotodiodo) de quatro quadrantes, que mede as variações de posição e de intensidade da luz produzidas pelas deflexões do

cantilever. À medida que a ponta varre a amostra ou a amostra é deslocada sob a ponta, os diferentes tipos de “acidentes geográficos” encontrados sobre a superfície fazem com que a interação mude. As variações das interações são os fatores que provocam diferentes deflexões. Essas diferenças, captadas no detector, são armazenadas e processadas por um computador, que as transformam em imagens topográficas da superfície bi e tridimensionais. A força mais comumente associada com AFM na deflexão do cantilever é a força de van der Waals [164-166]. A Figura 2.19 representa um diagrama esquemático do sistema de funcionamento de AFM.

Figura 2. 19– Diagrama esquemático do sistema de funcionamento de AFM. (Ferreira et al. (2006)) [165]

A técnica de AFM pode ser operada em três modos diferentes: contato, não-contato e contato intermitente, como representado na Figura 2.20. No modo contato, a ponta faz um leve contato físico com a amostra produzindo imagens com alta resolução, mas a compressão e as forças interatômicas geradas entre a ponta e a superfície da amostra (forças repulsivas), podem causar danos à amostra, o que pode ser prejudicial especialmente às amostras biológicas, que geralmente são sensíveis e nem sempre aderem ao substrato.[165-166]

Figura 2. 20 – Representação esquemática dos modos de operação em AFM: (a) modo contato; (b) modo não-contato e (c) modo intermitente.(Ferreira et al. (2006)). [165]

No modo de não contato, a ponta oscila em alta frequência (100 kHz a 1 MHz) a poucos nanômetros acima da superfície e a força interatômica entre a ponta e a amostra é atrativa e muito baixa ($\sim 10^{-12}$ N). A oscilação aumenta a sensibilidade do microscópio, fazendo com que as forças de van der Waals e forças eletrostáticas possam ser detectadas. Este modo não tem encontrado aplicabilidade devido à instabilidade entre a ponta e as forças adesivas da superfície, além da baixa resolução devido a distância entre ponta e amostra ser grande. O modo contato intermitente é utilizado para contornar as limitações do modo não contato e, tem o mesmo princípio de operação do modo não contato, exceto que a ponta vibrante fica mais próxima da amostra para ter um contato intermitente [165-166].

Os estudos com microscopia de força atômica podem ser divididos em aplicações topográficas e não-topográficas. Nas aplicações topográficas o objetivo consiste em obter imagens da superfície da amostra para uma caracterização estrutural e dinâmica. As aplicações não-topográficas tem possibilitado a compreensão dos fenômenos biofísicos/químicos envolvidos em sistemas biológicos (incluindo células, bactérias, vírus e biomoléculas), constituindo mais uma ferramenta auxiliar de análise e proporcionando obter novas informações sobre as bases moleculares dos processos biológicos, como: investigação de biofilmes bacterianos com superfícies metálicas em sistemas industriais, situações clínicas e adsorção de moléculas proteicas em superfícies de biomateriais [165-166].

Montemor et al. (2006) [66], Suegama et al. (2007 e 2008) [40,54], Yuan & van Ooij (1997) [35], van Ooij & Sundararajan (2000) [141], Cabral et al. (2006) [79], Trabelsi et al. (2006 e 2007) [39,78], Palomino et al. (2009) [57], Phanasgaonkar & Raja (2009) [69], entre vários outros autores, utilizaram a microscopia de força atômica (AFM) como técnica de caracterização topográfica dos filmes de silanos depositados em substratos como aço galvanizado, aço carbono e ligas de alumínio.

2.6.3.4. Ângulo de contato

As medidas de ângulo de contato permitem estudar as propriedades características das superfícies, com e sem pré-tratamentos, tais como: homogeneidade, rugosidade, limpeza, equilíbrio hidrofóbico-hidrofílico, reorientação dos grupos de superfície, entre outras. Numerosos métodos são disponíveis para medir ângulo de contato, entre eles: gota sésil (goniômetro) e equilíbrio tensiométrico Wilhehny [167,168].

O método da gota sésil é um método estático de medida do ângulo de contato na interface sólido/líquido e o equilíbrio Wilhehny é um método dinâmico onde o líquido se movimenta na superfície da amostra medindo a tensão na interface devido à adesão e adsorção [167,168].

O equilíbrio Wilhehny se baseia no princípio do método de forças, onde a força exercida sobre a amostra por um líquido é usada para determinar o ângulo de contato [169]. Esta situação está esquematizada na Figura 2.21.

Figura 2. 21– Representação esquemática do método da força para determinação do ângulo de contato dinâmico.(Seebergh & Berg (1992)) [169]

A força medida, F , é vertical na mostra e esta relacionada com o ângulo de contato, conforme a equação: [169]

$$F = \sigma_L P \cos \theta_d - (\rho_L - \rho_v) g A h + m g$$

onde:

σ_L é a tensão superficial do líquido;

P é perímetro da amostra;

θ_d é o ângulo de contato dinâmico;

ρ_L é a densidade do líquido;

ρ_v é a densidade do vapor circundante;

g é a constante gravitacional;

A é área da secção transversal da amostra;

H é a profundidade da amostra abaixo da interface horizontal ar-líquido;

m é a massa da amostra.

O primeiro termo está relacionado à molhabilidade da amostra, o segundo termo está relacionado à força de empuxo e o terceiro ao peso da amostra no ar. A medida do ângulo de contato dinâmico é efetuada tanto quando a amostra é imersa no líquido como quando é retirada, numa velocidade constante de entrada e saída [169].

Nas medidas de ângulo de contato pelo método dinâmico, é importante ter cuidado com algumas variáveis que podem interferir diretamente nas medidas, tais como: velocidade de entrada e saída da amostra e posicionamento da amostra em relação ao líquido [169-172].

Seebergh & Berg (1992) [169] e Uyama et al. (1991) [170] concluíram que ambos os métodos da gota séssil e de Wilhehny não devem ser comparados devido às diferenças de sensibilidades dos métodos.

O ângulo de contato formado entre a gota de um líquido com uma tensão superficial conhecida e a superfície sólida depende da relação entre as forças adesivas que espalham a gota sobre a superfície e as forças coesivas do líquido que contraem a gota a uma esfera com uma superfície mínima. [169-172] Dessa forma, o ângulo de contato é a prova das interações não-covalentes que ocorrem entre o líquido e uma camada polimérica. Sendo assim, se o líquido é polar e a superfície tem grupos polares, a gota tende a se espalhar pelas interações eletrostáticas e o ângulo de contato formado apresenta um valor pequeno. No entanto, se o líquido é polar e a superfície apolar, a tensão superficial do líquido é determinante e a gota não se espalha pela superfície, o que resulta em um valor grande de ângulo de contato [44,173].

Portanto, quanto maior o ângulo de contato formado entre a gota de um líquido e o substrato sólido, menor será sua molhabilidade, diminuindo assim a área de contato entre o líquido e o sólido, ou seja, quando a gota se restringe

na superfície por falta de afinidade com esta (superfície hidrofóbica) tem-se um ângulo de contato maior do que a gota espalhada (superfície hidrofílica) [44,173].

2.6.4. Medida de viscosidade da solução de silano hidrolisado

A viscosidade é uma medida que descreve a resistência de um fluido ao escoamento. O fluido em um tubo sofre forças de atrito porque existe atrito com as paredes do tubo e o fluido, convertendo parte da energia cinética em calor. São chamadas de viscosidade as forças de atrito que impedem as diferentes camadas do fluido de escorregar entre si [174].

A viscosidade é basicamente uma medida de quanto o fluido resiste ao escoamento. A água é um fluido de baixa viscosidade, já outros fluidos possuem viscosidades maiores e dependem da temperatura para escoar com mais ou menos facilidade. Exemplo disso, é o óleo de um motor que é muito menos viscoso a temperaturas mais altas do que quando o motor está frio [175].

Estudos experimentais mostraram que a velocidade de um fluido diminui quando próximo de uma superfície de um objeto sólido e aumenta quanto mais distante estiver da superfície do objeto. Se a viscosidade do fluido for pequena ou o objeto possuir uma grande região central, o fluido irá fluir com velocidade uniforme, enquanto que, se a viscosidade do fluido for alta, a velocidade de escoamento pode variar [174.175].

A viscosidade pode ser dinâmica e cinemática. A viscosidade dinâmica é regida pelas Leis de Newton, número de Reynolds e é aplicada na mecânica dos fluidos [176].

A viscosidade cinemática é determinada em aparelhos chamados viscosímetros cinemáticos. O viscosímetro cinemático é basicamente constituído de um tubo capilar de vidro por onde escoa o fluido. O diâmetro desse vidro deve ser escolhido de acordo com a viscosidade. Para cada tubo há um fator constante “k” fixo para determinar a viscosidade (ν). O tempo de escoamento (t) é anotado quando da passagem do fluido por dois traços de

referência no tubo de vidro e a viscosidade pode ser calculada pela equação:[176]

$$v = k.t \text{ (mm}^2\text{/s)}$$

Onde:

v = viscosidade do fluído em $\text{mm}^2\text{/s}$

k = fator constante em $\text{mm}^2\text{/s}^2$, específico para cada tubo capilar

t = tempo de escoamento do fluído em segundos (s)

Analisando os princípios básicos da viscosidade, pode-se dizer que quanto menos viscoso for o fluído mais uniformemente escoará pela superfície do objeto (melhor a mobilidade do fluído) e, quanto mais viscoso, a velocidade de escoamento varia aumentando o atrito entre o líquido e superfície (a mobilidade do fluído é mais difícil) tendo consequência direta na adsorção fluído/superfície. Por esta razão, alguns autores estudaram o efeito da sonificação na viscosidade de soluções poliméricas, observando que a viscosidade diminui com a sonificação mas varia diretamente com a concentração [98-100].

Iijima et al. (2007) [177] em seu estudo com silanos observou que a viscosidade está diretamente ligada à concentração de silano e ao pH da solução, concluindo que numa mesma concentração de silano, a viscosidade aumenta para pH básico (pH 12) se comparado à viscosidade em pH ácido (pH 3).

3. MATERIAIS E MÉTODOS

3.1. Reagentes e Soluções

Para o preparo de todas as soluções utilizou-se água destilada.

Na solução de etanol/água (50/50% m/m) o pH utilizado foi 4,0, 5,0 (nestes dois casos ajustados com ácido acético), 6,5 e 9,0 (ajustado com hidróxido de sódio).

Os silanos (bis-(γ -trimetoxisililpropil) amina (BTSPA) e bis-1,2-[(trietoxisilil) propil] tetrassulfeto (BTESPT)) utilizados foram doados pela Momentive Performance e eram de grau técnico e não sofreram qualquer outra purificação.

Foi utilizado o nitrato de cério (IV) e amônio P.A. $((\text{NH}_4)_2\text{Ce}(\text{NO}_3)_6)$, cloreto de cério Ce (III) $(\text{CeCl}_3 \cdot 7\text{H}_2\text{O})$ e nanopartículas de sílica(SiO_2) (diâmetro=10 nm, Cabot TS-610).

Na preparação do substrato foi utilizado um desengraxante alcalino comercial (MAX FERZNL 70 da Itamarati Metal Química ou SurTec 185 B da SurTec do Brasil Ltda).

Todos os outros reagentes utilizados foram de grau reagente analítico (P.A.).

3.2. Preparação do substrato

Utilizou-se um aço-carbono “galvannealed” produzido pela CSN (Companhia Siderúrgica Nacional – Volta Redonda, RJ) em forma de chapas com recobrimento de zinco de 120 g.m^{-2} e nas dimensões $(3,2 \times 5,1 \times 0,8) \text{ cm}^3$, como substrato e que foram protegidas com óleo mineral durante o seu armazenamento. A camada de zinco tem espessura média de $8,7 \text{ }\mu\text{m}$. Os corpos de prova (cdps) foram inicialmente limpos manualmente com auxílio de estopa com etanol e acetona, seguindo-se de limpeza e desengraxe com acetona em banho ultrasônico por 20 minutos e posterior enxágue com água deionizada.

Em seguida, os substratos eram imersos por 10 minutos em um desengraxante alcalino aquecido (temperatura = (60 – 70) °C) para a remoção de gorduras e óleos e simultâneo tratamento alcalino do substrato pra gerar hidroxilas na superfície. Foram lavados várias vezes com água deionizada para remover o desengraxante e feito o teste de quebra d'água. Os cdps foram considerados limpos se passavam nesse teste, ou seja, se não apresentavam o fenômeno de quebra d'água. Após etapa de desengraxe, os corpos de prova eram secos com jato de ar quente e armazenados em dessecador.

O aço “galvannealed” foi fosfatizado para ser utilizado como referência de pré-tratamento. A fosfatização de zinco sem selagem das amostras de “galvannealed” foram realizadas na Vagli Paint Acabamentos de Superfícies Ltda.

3.3. Preparação dos filmes polissilânicos

Utilizaram-se dois tipos de silanos: o bis-(γ -trimetoxisililpropil) amina (BTSPA) e bis-1,2-[(triethoxisilil) propil] tetrassulfeto (BTESPT). A solução solvente utilizada era composta de 50% em massa de água e 50% em massa de etanol. As condições de hidrólise estudadas diferem das encontradas na literatura, onde se utiliza solução alcoólica contendo somente 10 % de água, pois a proposta do grupo de pesquisa é de usar mais água para aplicar o processo de forma segura (solvente com alto *flash point*) na indústria, variando-se o pH (para o BTSPA pH=4,0, 6,5 e 9,0 e para o BTESPT pH=4,0, 5,0 e 6,5). O ajuste dos pHs ácidos foram feitos com solução aquosa de ácido acético, do pH básico com solução aquosa de hidróxido de sódio e o pH 6,5 foi obtido naturalmente com a mistura água/etanol 50% em massa.

3.3.1. Filmes do silano BTSPA

O silano BTSPA foi adicionado, formando soluções 1/99, 1,5/98,5 ou 2/98 (%m/m BTSPA/solução solvente) e cada solução foi hidrolisada a temperatura ambiente por 30, 60 ou 90 minutos sob agitação. O substrato foi imerso por 2 minutos ficando exposto por 2 minutos à temperatura ambiente antes de iniciar o processo de cura. As condições de cura foram adotadas e

fixadas em 40 minutos a 150 °C, em estufa, conforme estudos de Aquino [44], Oliveira [45], Capiotto [49], Souza [59] e Suegama et al [54-56].

A Figura 3.1 representa esquematicamente o procedimento experimental utilizado para o preparo dos filmes de silano (BTSPA e BTESPT) no estudo das condições de hidrólise dos projetos de experimentos.

Figura 3. 1– Representação esquemática do procedimento experimental para obtenção do filme de silano BTSPA e BTESPT no estudo das condições de hidrólise dos projetos de experimentos

3.3.1.1. Projeto de experimentos no estudo das condições de hidrólise do silano BTSPA

Um planejamento experimental 3^3 (três variáveis em três níveis) com um total de 27 ensaios foi elaborado para o estudo do silano BTSPA para verificar o efeito das três variáveis independentes do processo de hidrólise: concentração de silano, pH da solução e tempo de hidrólise. Na Tabela 3.1 são

apresentados os níveis de variação para as variáveis estudadas bem como os valores reais e codificados. Os três níveis de variáveis estudados, (por exemplo: tempo de hidrólise = 30, 60 e 90 minutos para o BTSPA) foram codificados, variando de -1 a +1.

Tabela 3. 1 -Níveis de variação das variáveis independentes utilizadas na hidrólise do BTSPA e BTESPT.

Variáveis Independentes	Valores Codificados					
	-1 (mínimo)		0 (médio)		+1 (máximo)	
	BTSPA	BTESPT	BTSPA	BTEPT	BTSPA	BTESPT
Tempo de Hidrólise	30 min	45 min	60 min	90 min	90 min	135 min
Concentração de Silano	1,0	1,0	1,5	2,0	2,0	3,0
pH da Solução de Hidrólise	4,0	4,0	6,5	----	9,0	6,5

As variáveis de resposta (variáveis dependentes) utilizadas foram: valor da impedância real (Z) a 0,030 Hz, densidade de corrente de corrosão (i_{corr}) e ângulo de contato. A análise estatística foi baseada nos valores codificados das variáveis independentes estudadas e foi feita pelo software Statistica [113]. As relações usadas para determinar os valores das variáveis codificadas neste estudo, conforme a Equação 2.15 do item 2.4, seguem:

$$x_1 = \frac{t - 60}{30} \quad (t = \text{tempo de hidrólise}) \quad \text{Equação (3.1)}$$

$$x_2 = \frac{C - 1,5}{0,5} \quad (C = \text{concentração de silano}) \quad \text{Equação (3.2)}$$

$$x_3 = \frac{\phi - 6,5}{2,5} \quad (\phi = \text{pH da solução}) \quad \text{Equação (3.3)}$$

A matriz de ensaios descrevendo as condições dos 27 ensaios realizados em ordem aleatória é mostrada na Tabela 3.2.

Na Tabela 3.2, é possível observar para o BTSPA a matriz de ensaios com três variáveis independentes em três níveis de variação cada uma, gerando uma combinação fatorial completa, 3^3 , totalizando 27 experimentos.

Tabela 3. 2 – Matriz de ensaios para o projeto de experimentos no estudo do BTSPA para as variáveis independentes: concentração de silano, tempo de hidrólise e pH da solução de hidrólise com os valores reais e os seus valores codificados.

Número do ensaio	Variáveis Independentes					
	Tempo de hidrólise (min)		Concentração de Silano BTSPA (%mm)		pH da solução de hidrólise	
1	30	(-1)	1,0	(-1)	4,0	(-1)
2	30	(-1)	1,0	(-1)	6,5	(0)
3	30	(-1)	1,0	(-1)	9,0	(+1)
4	30	(-1)	1,5	(0)	4,0	(-1)
5	30	(-1)	1,5	(0)	6,5	(0)
6	30	(-1)	1,5	(0)	9,0	(+1)
7	30	(-1)	2,0	(+1)	4,0	(-1)
8	30	(-1)	2,0	(+1)	6,5	(0)
9	30	(-1)	2,0	(+1)	9,0	(+1)
10	60	(0)	1,0	(-1)	4,0	(-1)
11	60	(0)	1,0	(-1)	6,5	(0)
12	60	(0)	1,0	(-1)	9,0	(+1)
13	60	(0)	1,5	(0)	4,0	(-1)
14	60	(0)	1,5	(0)	6,5	(0)
15	60	(0)	1,5	(0)	9,0	(+1)
16	60	(0)	2,0	(+1)	4,0	(-1)
17	60	(0)	2,0	(+1)	6,5	(0)
18	60	(0)	2,0	(+1)	9,0	(+1)
19	90	(+1)	1,0	(-1)	4,0	(-1)
20	90	(+1)	1,0	(-1)	6,5	(0)
21	90	(+1)	1,0	(-1)	9,0	(+1)
22	90	(+1)	1,5	(0)	4,0	(-1)
23	90	(+1)	1,5	(0)	6,5	(0)
24	90	(+1)	1,5	(0)	9,0	(+1)
25	90	(+1)	2,0	(+1)	4,0	(-1)
26	90	(+1)	2,0	(+1)	6,5	(0)
27	90	(+1)	2,0	(+1)	9,0	(+1)

3.3.1.2. Adição de nanopartículas de sílica no filme de silano BTSPA

Foram estudados os filmes em bi-camadas com adição de partículas de SiO_2 na primeira camada, adicionando-se (25, 50, 75, 100, 200 e 300) ppm de partículas de SiO_2 formando solução 1/99 (%m/m BTSPA/solução solvente). A solução foi hidrolisada em pH 4,0 (acerto com ácido acético) à temperatura ambiente por 60 minutos sob agitação. O filme foi aplicado pelo processo de *dip coating* com velocidade de entrada e saída do substrato de $10 \text{ cm} \cdot \text{min}^{-1}$, permanecendo na solução por 2 minutos, ficando exposto por 2 minutos à temperatura ambiente e em seguida levado para cura à temperatura de 150°C por 20 minutos para obtenção da primeira camada do filme contendo partículas de SiO_2 . Após a cura da primeira camada, a amostra foi resfriada à temperatura ambiente por 5 minutos e, após esse tempo, a segunda camada de filme contendo silano e isenta de partículas de SiO_2 , foi aplicada pelo processo de *dip coating* (Figura 3.2) com velocidade de entrada e saída do substrato de $10 \text{ cm} \cdot \text{min}^{-1}$, permanecendo na solução por 2 minutos, ficando exposto por 2 minutos à temperatura ambiente e em seguida levado para cura à temperatura de 150°C por 40 minutos para obtenção da segunda camada ou bi-camada de filme.

Figura 3. 2 – Foto ilustrativa do Dip Coater disponível no Laboratório de Eletroquímica e Corrosão (LEC) do Departamento de Engenharia Química da USP.

A Figura 3.3 representa esquematicamente o procedimento experimental para a obtenção dos filmes de silano BTSPA com nanopartículas de SiO_2 , sem adição de íons cerio.

Figura 3. 3 – Representação esquemática do procedimento experimental para obtenção dos filmes de silano BTSPA (sem íons cério) e BTESPT (com íons cério) com nanopartículas de SiO₂.

3.3.1.3. Microestrutura do aço galvannealed e a consequente influência do tempo de permanência do substrato na solução hidrolisada de BTSPA nas propriedades protetoras do filme de silano

Após estudo detalhado na microestrutura do aço “galvannealed” (item 4.1) e a detecção da interferência das fases intermetálicas existentes na obtenção de um filme mais homogêneo, foi feito um estudo da influência do tempo de permanência do substrato na solução hidrolisada de silano. Dentre os tempos estudados (item 3.4.2.6), os resultados foram satisfatórios para 15 minutos de permanência na solução hidrolisada.

Sendo assim, todas as melhores condições estudadas para se obter o filme de silano BTSPA foram refeitas para o tempo de permanência de 15 minutos do substrato na solução de silano hidrolisada, pelo processo de *dip coating*, mantendo-se constantes todas as demais condições.

O esquema do procedimento experimental está representado na Figura 3.4.

Figura 3. 4 – Representação esquemática do procedimento experimental para obtenção dos filmes BTSPA (sem íons cério) e BTESPT (com íons cério) no estudo do tempo de permanência e sonificação da solução.

3.3.1.4. Adição de íons Ce(III) ou Ce (IV) no filme de silano

Foram estudados os filmes em mono e bi-camadas com adição de íons de Ce (IV) e de íons Ce (III), adicionando-se 50 ppm de íons Ce(IV) ou de íons Ce(III) na solução solvente e levando-se à sonificação por 5 minutos, formando solução 1/99 (%m/m BTSPA/solução solvente). A solução foi hidrolisada a temperatura ambiente por 60 minutos sob agitação. O substrato foi imerso pelo método de *dip coating* por 15 minutos ficando exposto por 2 minutos (com velocidade de entrada e saída de 10 cm/min) à temperatura ambiente antes de iniciar o processo de cura. As condições de cura foram fixadas em 20 minutos a 150 °C para a primeira camada e 40 minutos a 150 °C para a segunda camada, ambas em estufa. Em ambas as camadas há a presença de íons de Ce(IV) ou Ce(III).

A Figura 3.5 representa esquematicamente o procedimento experimental para a obtenção do filme de silano BTSPA com adição de 50 ppm de íons Ce (IV) ou Ce (III), em mono e bi-camada.

Figura 3. 5– Representação esquemática do procedimento experimental para obtenção dos filmes BTSPA e BTESPT com íons Ce (IV) ou Ce (III).

3.3.2. Filmes de sulfosilano BTESPT

Não foi possível obter a formação do filme de silano BTESPT nas condições estudadas (mais água do que etanol), sem a adição de íons Ce (IV) ou Ce (III). A concentração de íons Ce (IV) foi fixada para o projeto de experimentos, com base nas concentrações utilizadas em outro trabalho do grupo [56].

Na solução solvente a ser utilizada para o silano BTESPT foram adicionados 200 ppm do sal hexanitrito cerato (IV) de amônio P.A. (CAN) o que resulta em 50 ppm de íons Ce (IV) e formando soluções 1/99, 2/98 ou 3/97 (%m/m BTESPT/solução solvente) e cada solução foi hidrolisada a temperatura ambiente por (45, 90 ou 135) minutos sob agitação. O substrato foi imerso por 2 minutos ficando exposto por 2 minutos à temperatura ambiente antes de iniciar o processo de cura. As condições de cura foram fixadas em 40 minutos a 150 °C em estufa.

3.3.2.1. Projeto de experimentos no estudo do silano BTESPT

No estudo do BTESPT foi feito outro projeto fatorial de experimentos, ver Tabela 3.3, onde é possível observar duas variáveis independentes em três níveis de variação cada uma, $3^2=9$ experimentos, em uma combinação fatorial com uma variável independente (pH de hidrólise) em dois níveis de variação, $2^1=2$ experimentos, totalizando 18 experimentos, que foram realizados em ordem aleatória para evitar a influência dos erros determinados pela ordem de realização dos ensaios.

Tabela 3. 3—Matriz de ensaios no estudo do sulfossilano BTESPT para as variáveis independentes: concentração de silano, tempo de hidrólise e pH da solução de hidrólise com os valores reais e os seus valores codificados.

Variáveis Independentes						
Número de ensaios	Tempo de hidrólise (min)		Concentração de Silano BTESPT (%mm)		pH da solução de hidrólise	
1	45	(-1)	1,0	(-1)	4,0	(-1)
2	45	(-1)	1,0	(-1)	6,5	(+1)
3	45	(-1)	2,0	(0)	4,0	(-1)
4	45	(-1)	2,0	(0)	6,5	(+1)
5	45	(-1)	3,0	(+1)	4,0	(-1)
6	45	(-1)	3,0	(+1)	6,5	(+1)
7	90	(0)	1,0	(-1)	4,0	(-1)
8	90	(0)	1,0	(-1)	6,5	(+1)
9	90	(0)	2,0	(0)	4,0	(-1)
10	90	(0)	2,0	(0)	6,5	(+1)
11	90	(0)	3,0	(+1)	4,0	(-1)
12	90	(0)	3,0	(+1)	6,5	(+1)
13	135	(+1)	1,0	(-1)	4,0	(-1)
14	135	(+1)	1,0	(-1)	6,5	(+1)
15	135	(+1)	2,0	(0)	4,0	(-1)
16	135	(+1)	2,0	(0)	6,5	(+1)
17	135	(+1)	3,0	(+1)	4,0	(-1)
18	135	(+1)	3,0	(+1)	6,5	(+1)

O tratamento estatístico das variáveis de resposta foi feito por meio das variáveis independentes codificadas, como mostra a Tabela 3.3. Como os parâmetros utilizados para o silano BTESPT diferem daqueles usados no estudo do BTSPA, as relações usadas para determinar os valores das variáveis codificadas neste estudo são apresentadas abaixo:

$$x_1 = \frac{t - 90}{45} \quad (t = \text{tempo de hidrólise}) \quad \text{Equação (3.4)}$$

$$x_2 = \frac{C - 2}{1} \quad (C = \text{concentração de silano}) \quad \text{Equação (3.5)}$$

$$x_3 = \frac{\phi - 5,25}{1,25} \quad (\phi = \text{pH da solução}) \quad \text{Equação (3.6)}$$

A análise estatística dos valores das variáveis de resposta (impedância real a 0,030 Hz, densidade de corrente de corrosão e valores médios de ângulo de contato) foi feita considerando a matriz de ensaios com valores codificados das variáveis independentes e foram tratados no Software Statistica v. 7.1. [113].

A Figura 3.1 representa esquematicamente o procedimento experimental para a obtenção dos filmes de silano (BTSPA e BTESPT) no estudo das condições de hidrólise do projeto de experimentos.

3.3.2.2. Adição de íons Ce (IV) e Ce (III) no filme do sulfosilano BTESPT

Estudou-se a adição de íons Ce (IV), adicionando-se (25, 50 e 75) ppm de íons Ce (IV) formando solução 3/97 (%m/m BTESPT/solução solvente). A solução foi hidrolisada à temperatura ambiente por 135 minutos sob agitação. O substrato foi recoberto pelo processo de *dip coating* com velocidade de entrada e saída de 10 cm.min⁻¹, permanecendo na solução por 2 minutos e ficando exposto à temperatura ambiente por 2 minutos antes de iniciar o processo de cura. As condições de cura foram fixadas em 40 minutos a 150 °C, em estufa.

O mesmo estudo foi feito adicionando-se 50 ppm de íons Ce (III). No entanto, obtiveram-se filmes em mono e bi-camadas. Na obtenção da mono camada de filme, as condições de cura foram fixadas em 40 minutos a 150 °C, em estufa. Na obtenção da bi-camada de filme, as condições de cura da

primeira camada foram em 20 minutos a 150 °C e da segunda camada em 40 minutos a 150 °C, em estufa. Ambas as camadas continham íons Ce (III).

A Figura 3.5 representa esquematicamente o procedimental para a obtenção dos filmes de silano (BTSPA e BTESPT) com íons Ce (IV) ou Ce (III), em mono e bi-camada.

3.3.2.3. Adição de íons Ce (IV) no filme do sulfossilano BTESPT em diferentes pHs

Definida a melhor concentração de íons Ce (IV) para a obtenção do filme de silano BTESPT, estudou-se a influência da variação de pH da solução de hidrólise.

A solução de hidrólise formada de 3/97 (%m/m BTESPT/solução solvente + 50 ppm de íons Ce (IV)) foi ajustada nos pH 4,0, 5,0 (com ácido acético) e 6,5 (pH natural). A solução foi hidrolisada à temperatura ambiente por 135 minutos sob agitação. O substrato foi recoberto pelo processo de *dip coating* (com velocidade de entrada e saída de 10 cm.min⁻¹) permanecendo na solução por 2 minutos e ficando exposto por 2 minutos à temperatura ambiente antes de iniciar o processo de cura. As condições de cura foram fixadas em 40 minutos a 150 °C, em estufa.

A representação esquemática do procedimento experimental é semelhante à apresentada na Figura 3.5.

3.3.2.4. Adição de nanopartículas de sílica no filme do sulfossilano BTESPT aditivado com íons Ce (IV).

Foram estudados os filmes em mono e bi-camadas com adição de partículas de SiO₂, adicionando-se 25, 50, 75, 100, 200 e 300 ppm de partículas de SiO₂ formando solução 3/97 (%m/m BTESPT/solução solvente com 50 ppm de íons de Ce(IV)). A solução foi hidrolisada a temperatura ambiente por 135 minutos sob agitação. O substrato foi imerso pelo método *dip coating* por 2 minutos ficando exposto por 2 minutos (com velocidade de entrada e saída de 10 cm.min⁻¹) à temperatura ambiente antes de iniciar o processo de cura. As condições de cura foram fixadas em 20 minutos a 150 °C

para a primeira camada e 40 minutos a 150 °C para a segunda camada, ambas em estufa. A primeira camada é constituída do filme de silano com sílica e a segunda camada apenas do filme de silano. Em ambas as camadas há a presença de íons Ce (IV).

Na Figura 3.3 está representado o esquema do procedimento experimental para obtenção dos filmes de silano (BTSPA sem íons cerio e BTESPT com íons cério) com nanopartículas de SiO₂, em mono e bi-camadas.

3.3.2.5. Adição de nanopartículas de sílica no filme de silano BTESPT aditivado com íons Ce (III).

Foram estudados os filmes em mono e bi-camadas com adição de partículas de SiO₂, adicionando-se 100, 200 e 300 ppm de partículas de SiO₂ formando solução 3/97 (%m/m BTESPT/solução solvente com 50 ppm de íons de Ce (III)). A solução foi hidrolisada a temperatura ambiente por 135 minutos sob agitação. O substrato foi imerso pelo método de *dip coating* por 2 minutos ficando exposto por 2 minutos (com velocidade de entrada e saída de 10 cm/min) à temperatura ambiente antes de iniciar o processo de cura. As condições de cura foram fixadas em 20 minutos a 150 °C para a primeira camada e 40 minutos a 150 °C para a segunda camada, ambas em estufa. A primeira camada é constituída do filme de silano com sílica e a segunda camada apenas com o filme de silano. Em ambas as camadas há a presença de íons de Ce (III).

O esquema do procedimento experimental está representado na Figura 3.3.

3.3.2.6. Microestrutura do aço galvanealed e a consequente influência do tempo de permanência do substrato na solução hidrolisada de BTESPT nas propriedades protetoras do filme de silano

Após estudo detalhado na microestrutura do aço “galvanealed” (item 4.1) e a detecção da interferência das fases intermetálicas Fe-Zn existentes, na porosidade existente na superfície e consequentemente na obtenção de um

filme mais homogêneo, foi feito um estudo da influência do tempo de permanência do substrato na solução hidrolisada de silano nas características protetoras do filme de possilano obtido.

Foram empregados os tempos 2, 5, 15 e 30 minutos de permanência do substrato na solução hidrolisada pelo método de *dip coating*, definido-se, após esse estudo e para os experimentos posteriores, o tempo de 15 minutos como sendo o melhor para uma obtenção mais homogênea do filme.

Sendo assim, todos os ensaios realizados nas melhores condições estudadas para se obter o filme de silano BTESPT foram refeitas para o tempo de imersão de 15 minutos, mantendo-se constantes todas as demais condições. Isso foi necessário, porque os resultados foram muito superiores com esse maior tempo de imersão.

O esquema do procedimental experimental para a obtenção dos filmes de silano BTSPA (sem íons cério) e BTESPT (com íons cério) no estudo da influência do tempo de permanência na solução hidrolisada e sonificação da solução, está representado na Figura 3.4.

3.3.2.7. Sonificação da solução solvente contendo íons de Ce (IV) ou Ce (III) para obtenção do filme de silano

Observou-se que sonificar a solução solvente contendo íons de cério para dissolução e homogeneização da solução melhorava de forma marcante as propriedades protetoras dos filmes de polissilano obtidos..

Foi realizado um estudo para se definir o melhor tempo de sonificação para as condições estudadas. Os tempos estudados foram 5, 10, 15, 20, 25 e 30 minutos de sonificação em ultrassom na frequência de 25 kHz. O melhor desempenho do filme foi obtido para 5 minutos de sonificação.

Sendo assim, alguns ensaios foram refeitos colocando a solução solvente contendo íons de cério no ultrassom por 5 minutos. Os demais parâmetros não foram alterados.

O esquema do procedimento experimental está representado na Figura 3.4. Utilizou-se o ultrassom Ultrasonic Cleaner modelo USC 750.

3.4. Célula eletroquímica e eletrodos

Foi utilizada uma célula eletroquímica para corpos de prova planos EG&G/PAR composta de três eletrodos, como representado na Figura 3.6. Como eletrodo de referência foi utilizado o eletrodo de $\text{Ag}|\text{AgCl}|\text{KCl}_{\text{sat}}$, colocado num compartimento de vidro cuja extremidade inferior termina na forma de capilar de Luggin, colocado perto do eletrodo de trabalho, a fim de minimizar a queda de potencial devida à resistência ôhmica não compensada da solução entre o eletrodo de trabalho e a extremidade do capilar, e como eletrodo auxiliar foi utilizada uma folha de platina de 15 cm^2 de área exposta.

Figura 3. 6– Esquema da célula Flat Cell da PAR, utilizada para amostras planas.

A célula e seus componentes eram lavados várias vezes com água destilada e com ácido clorídrico concentrado (quando produtos de óxidos de ferro ficavam aderidos à célula eletroquímica), em seguida lavado em água destilada, acetona e água tratada em sistema Milli-Q. Tal procedimento era feito antes da montagem da célula eletroquímica e os componentes da célula eram acondicionados no eletrólito composto de uma solução de $\text{NaCl } 0,1 \text{ mol L}^{-1}$.

3.5. Ensaios eletroquímicos

3.5.1. Potencial de circuito aberto (E_{OC})

Os experimentos de monitoramento de potencial de circuito aberto (E_{OC}) foram realizados em solução naturalmente arejada e não agitada de NaCl 0,1 mol L⁻¹, em temperatura ambiente, até estabilização do potencial. O aço “galvannealed” pré-tratado com filme de silano BTSPA atingiu a estabilização em 1 hora de monitoramento de E_{OC} e o aço “galvannealed” pré-tratado com filme de silano BTESPT atingiu a estabilização após 3 horas de monitoramento de E_{OC} . As medidas foram obtidas em um potenciostato-galvanostato EG&G/PAR, modelo 283 controlado pelos programas Softcorr M352 e Power Suite.

3.5.2. Espectroscopia de impedância eletroquímica (EIS)

As medidas de espectroscopia de impedância eletroquímica (EIS) foram realizadas no potencial de circuito aberto, após estabilização do mesmo em solução de NaCl 0,1 molL⁻¹. O intervalo de freqüências foi de 50 kHz a 5 mHz com amplitude de perturbação do potencial de 10 mV rms e 10 medidas realizadas por década logarítmica de freqüência em um potenciostato-galvanostato EG&G/PAR, modelo 283 acoplado a um analisador de freqüências Solartron modelo 1255B, controlado pelo programa de hardware, Zplot e os dados tratados pelo programa de software Zview.

3.5.3. Resistência à polarização linear (R_p)

As medidas de polarização linear (R_p) foram obtidas, em temperatura ambiente, após as medidas de EIS, sendo a velocidade de varredura (vv)= 0,167 mV.s⁻¹, e o intervalo de potenciais varridos foi de -0,020 V < η < +0,020 V/Ag|AgCl|KCl_{sat}, relativos ao potencial em circuito aberto. Estas medidas foram obtidas em um potenciostato-galvanostato EG&G/PAR, modelo 283 controlado pelo programa Power Suite.

3.5.4. Curvas de polarização potenciodinâmicas

As curvas de polarização de Tafel foram obtidas, em temperatura ambiente, após as medidas de EIS e R_p , sendo a velocidade de varredura (v_v) = $0,5 \text{ mV.s}^{-1}$, e o intervalo de sobretensão foi de $-0,250 \text{ V} < \eta < +0,250 \text{ V/Ag|AgCl|KCl}_{\text{sat}}$, relativo ao potencial em circuito aberto. Estas medidas foram obtidas em um potenciostato-galvanostato EG&G/PAR, modelo 283 controlado pelos programas Softcorr M352 e Power Suite.

3.5.5. Técnica de varredura por eletrodo vibratório (scanning vibrating electrode technique – SVET)

As amostras de aço “galvannealed” nas dimensões de $1 \text{ cm} \times 1 \text{ cm}$, foram pré-tratadas com filme de silano BTESPT com 50 ppm íons Ce (IV) ou Ce (III), com e sem adição de nanopartículas de SiO_2 .

As medidas de SVET foram realizadas utilizando o equipamento Applicable Electronics controlado pelo software ASET (Sciencewares). O eletrodo vibratório era de platina-irídio coberto com polímero, deixando apenas uma ponta descoberta com diâmetro de $40\text{-}50 \text{ }\mu\text{m}$. A distância da ponta à superfície foi mantida em $200 \text{ }\mu\text{m}$. A área escaneada foi de $0,2 \text{ cm} \times 0,2 \text{ cm}$. Para avaliar a resistência a corrosão do aço recoberto pelo filme de silano, foi feito um defeito artificial na superfície da amostra utilizando uma agulha. O diâmetro aproximado do defeito foi de $0,2 \text{ }\mu\text{m}$ e, apenas a componente vertical da corrente foi utilizada para a obtenção dos mapas. As amostras foram imersas em uma solução de $\text{NaCl } 0,05 \text{ mol L}^{-1}$ e as medidas foram obtidas periodicamente. A Figura 3.7 representa uma foto ilustrativa de um sistema de SVET.

As medidas foram obtidas no laboratório do Instituto de Ciências e Engenharia de Materiais e Superfícies (ICEMS) do Departamento de Engenharia Química e Biológica (DEQB) do Instituto Superior Técnico da Universidade Técnica de Lisboa, Portugal.

Figura 3. 7– Foto ilustrativa de um sistema para medidas com o SVET. [178]

3.6. Caracterização química

3.6.1. Espectroscopia na região do infravermelho (FTIR)

As amostras utilizadas para a obtenção dos espectros de infravermelho foram amostras sólidas, em forma de pó (Figura 3.8), preparadas a partir da solução hidrolisada de silano exposta à temperatura ambiente até que todo o solvente evaporasse e, em seguida, o sólido formado foi macerado sendo que uma parte deste produto foi levada para cura em estufa à temperatura de 150°C por 40 minutos.

Figura 3. 8– Foto ilustrativa das amostras do silano BTESPT analisadas por espectroscopia no infravermelho

As análises por espectroscopia na região do infravermelho foram obtidas em um espectrofotômetro Bomer modelo MB 100 na faixa média de comprimento de onda de $(4000 \text{ a } 400) \text{ cm}^{-1}$. Todos os espectros foram obtidos

com um ângulo incidente de 75° na superfície das amostras, com resolução de espectro de 4 cm^{-1} e 100 varreduras.

Os espectros no infravermelho foram obtidos na Central Analítica do Instituto de Química da USP. Na Figura 3.9 está representado o espectrofotômetro de infravermelho utilizado.

Figura 3. 9 – Espectrofotômetro de infravermelho disponível na Central Analítica do Instituto de Química da USP.

3.6.2. Espectroscopia Raman

Os espectros por espalhamento Raman foram obtidos nas amostras de aço “galvannealed” revestidas com filmes de silano BTESPT com e sem sonificação, conforme descrito no item 3.3.2.7.

Foi utilizado um espectrofotômetro Raman confocal marca Horiba Jobin Yvon, modelo Labram HR de alta resolução, à temperatura ambiente. Um laser He/Ne com comprimento de onda de 633 nm de 17 mW em configuração retroespalhado foi utilizado para excitar os cristais. O ensaio foi realizado na varredura de 100 cm^{-1} a 1200 cm^{-1} .

As medidas foram obtidas no Laboratório de Corrosão e Proteção da Universidade de Antioquia, Medellín, Colombia. Na Figura 3.10 está representado o espectrofotômetro Raman utilizado.

Figura 3. 10– Espectrofotômetro Raman disponível no Laboratório de Corrosão e Proteção da Universidade de Antioquia, Medellín, Colombia.

3.7. Caracterização das Superfícies

As superfícies do aço galvannealed tratadas ou não com filmes de polissilanos, antes ou após os ensaios eletroquímicos, foram caracterizadas por várias técnicas.

3.7.1. Caracterização das superfícies por microscopia óptica (MO)

A caracterização da superfície, após os ensaios eletroquímicos, foi realizada em um Optical Stereomicroscope Opton model TNE-1. A Figura 3.11 apresenta o Optical Stereomicroscope Opton model TNE-1, com iluminação incidente e transmitida e provido de uma câmara digital.

As imagens foram obtidas no Laboratório de Eletroquímica e Corrosão (LEC) do Departamento de Engenharia Química da USP.

Figura 3. 11–Estereomicroscópio óptico Opton modelo TNE-1 disponível no LEC do Departamento de Engenharia Química da USP.

3.7.2. Caracterização da superfície por microscopia eletrônica de varredura (MEV)

As amostras nas dimensões de 2 cm x 2 cm para a obtenção das micrografias da superfície dos corpos de prova em vista de topo, foram preparadas com e sem o depósito do filme de silano no aço “galvannealed”,. Uma amostra de filme de silano BTESPT com nanopartículas de sílica foi preparada sobre um disco de silício nas dimensões de 1 cm x 1 cm, para que se visse a diferença entre aplicar o filme em superfície completamente lisa e em outra porosa, como a do aço “galvannealed”.

Para a obtenção das micrografias de secção transversal, foi feito o embutimento a frio do aço “galvannealed” revestido colocado entre duas amostras de cobre, todos nas dimensões de 2 cm x 2 cm e, em seguida foram lixadas e polidas até pasta de diamante de 1 μ m, utilizando o etanol como solvente. A Figura 3.12 mostra a foto da amostra preparada para a micrografia da secção transversal.

Figura 3. 12– Foto ilustrativa da amostra embutida para a micrografia da secção transversal.

As imagens de microscopia eletrônica de varredura (MEV) foram obtidas em um equipamento Philips XL-30 acoplado a um espectrômetro de energia dispersiva de raios X(EDS), utilizando a voltagem do feixe de 20 keV e corrente de 53 μA e 150 μA .

As imagens de MEV foram realizadas no Laboratório de Microscopia Eletrônica e de Força Atômica (LabMicro) do Departamento de Engenharia Metalúrgica e de Materiais da Escola Politécnica da USP. A Figura 3.13 representa o microscópio eletrônico de varredura utilizado para adquirir as micrografias.

Figura 3. 13– Microscópio Eletrônico de Varredura Philips XL 30, disponível no LabMicro do Departamento de Engenharia Metalúrgica e de Materiais da Escola Politécnica da USP.

3.7.3. Caracterização da superfície por microscopia de força atômica (AFM)

As amostras para a obtenção das imagens de microscopia de força atômica (AFM) foram preparadas depositando o filme de silano BTESPT com 50 ppm de íons de Ce (IV), com e sem adição de 50 ppm de sílica, sobre um disco de silício de 1 cm^2 de área.

As imagens de AFM foram obtidas em equipamento da SHIMADZU SPM 9600J3[®], com nanosensor de silício utilizado com fonte constante de 50 N/m e frequência de ressonância nominal de 291 kHz. A frequência de operação foi 5% menor do que a frequência de ressonância e, a amplitude de 300 mV e ponto de operação de 214 mV.

As imagens foram obtidas no modo dinâmico e modo fase. No modo dinâmico observa-se a topografia da amostra e no modo fase, o contraste entre duas fases que ocorre devido mudança no módulo de elasticidade das fases presentes, provocando a alteração na interação entre a ponta e a amostra.

As imagens foram obtidas no LabMicro (Laboratório de Microscopia Eletrônica e de Força Atômica) do Departamento de Engenharia de Metalúrgica e de Materiais da Escola Politécnica da USP. A Figura 3.14 apresenta o microscópio de força atômica utilizado para adquirir as imagens.

Figura 3. 14- AFM Shimadzu SPM 9500 do LabMicro do Departamento de Engenharia Metalúrgica e de Materiais da Escola Politécnica da USP.

3.7.4. Caracterização da superfície por medida do ângulo de contato

As amostras de aço “galvannealed” com e sem pré-tratamento de silano foram preparadas nas dimensões de 1,5 cm x 1,5 cm.

As medidas de ângulo de contato foram obtidas pelo método Dinâmico de tensiometria de Wilhelmy [167-171], utilizando o equipamento Thermo Cahn Modelo DCA 300, conforme representado na Figura 3.15. As medidas foram realizadas com imersão da superfície das amostras de aço “galvannealed” em água destilada com e sem a camada de silano. O software utilizado foi o Cahn WinDCA 300 Data Analysis.

As medidas de ângulo de contato foram realizadas no Laboratório de Corrosão e Tratamento Superficial (LABCORTS) do Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares (IPEN).

Figura 3. 15– Equipamento Thermo Cahn DCA 300. (Thermo Fisher Scientific Process Instruments)

3.8. Medida de viscosidade da solução de silano hidrolisado

As medidas de viscosidade foram obtidas para as soluções hidrolisadas de silano BTESPT com 50 ppm de íons Ce (IV) com e sem sonificação, conforme ilustrado na Figura 3.16.

Figura 3. 16– Foto ilustrativa da solução de hidrólise do BTESPT+50 ppm íons Ce (IV) pH 4,0 a) antes e b) após 5 minutos sonificação

As medidas de viscosidade foram obtidas no viscosímetro Tamson Instruments – Holland TV 2000. Os capilares utilizados foram da Cannon-Fenske Routine Type para líquidos transparentes e de número 75. A temperatura do viscosímetro foi mantida constante a 25 °C. As medidas de viscosidades foram realizadas no Laboratório de Eletroquímica e Corrosão (LEC) do Departamento de Engenharia Química da USP. A Figura 3.17 apresenta o viscosímetro TV 2000.

Figura 3. 17– Viscosímetro Tamson Instruments – Holland TV 2000 disponível no LEC do Departamento de Engenharia Química da USP.

4. RESULTADOS E DISCUSSÕES

4.1. Caracterização morfológica e microestrutural do aço “galvannealed”

A caracterização morfológica e microestrutural foi obtida por microscopia eletrônica de varredura, MEV. As Figuras 4.1 e 4.2 mostram as micrografias com vista de topo obtidas por MEV da superfície do aço “galvannealed” (Figura 4.1) e do corte transversal das amostras embutidas em baquelite e polidas até pasta de diamante 1 μ m (Figura 4.2) especificando as quatro fases intermetálicas [1-3,6,12-14] presentes, sendo possível observar que os “bastonetes” são característicos da fase zeta [6,15].

A microestrutura do aço *galvannealed* (Figuras 4.1 e 4.2) apresenta trincas internas (Figura 4.2 A) e poros (Figuras 4.1 A e B) provenientes do processo de tratamento térmico que favorecem o crescimento da fase *zeta* e o desaparecimento da fase *eta*. O crescimento da fase *zeta* favorece a presença de “bastonetes” (gerando poros entre eles) por onde o eletrólito pode penetrar e ocorrer o ataque por corrosão e precipitação de produtos de corrosão, criando uma área superficial muito maior que a área geométrica.

A Figura 4.2 A mostra a secção transversal do revestimento como recebido. Quatro fases intermetálicas distintas são visíveis e se formam devido o ferro se difundir para a camada de zinco e vice-versa, durante o tratamento térmico. A fase *eta* mais externa, rica em zinco; a fase *zeta*, constituída na forma de “bastonetes” característicos desta fase; a fase *delta* mais espessa e a fase *gama*, que é uma camada muita fina visível na interface entre o substrato de aço e a camada do revestimento de zinco.

As Figuras 4.2 B e 4.2 C mostram a secção transversal do “galvannealed” nas temperaturas de cura dos filmes, mostrando a presença de algumas fissuras que não se cruzam e não são passantes, o que é uma garantia de proteção ao substrato conferida pelas quatro fases Fe-Zn intermetálicas presentes no revestimento do aço “galvannealed”. Os “bastonetes” aumentam em número para maiores temperaturas de cura (200⁰C), por estarem presentes na fase emergente *zeta* (*bastonetes*), devido ao desaparecimento da fase *eta* (*placas mais externas*). A fase *gama*, na interface,

fica mais visível devido a um aumento de sua espessura (Figura 4.2 B) e com o aumento de temperatura ocorre um deslocamento do revestimento do substrato evidente pela criação de vazios na interface substrato/revestimento de Zn (Figura 4.2 C). A microestrutura se apresenta bastante porosa se comparada à microestrutura do “galvannealed” como recebido (Figura 4.2 A). A fase *etado* revestimento de zinco diminui conforme a temperatura de cura aumenta (Figuras 4.2 A, B e C).

Com a análise das micrografias (Figuras 4.1 e 4.2) é possível afirmar que quando o aço “galvannealed” é imerso na solução de silano hidrolisado, a sua microestrutura é como recebida (Figura 4.2 A) e após a cura do filme, sua microestrutura se torna um pouco mais porosa e com fissuras (Figura 4.2 B). Essa alteração na microestrutura durante a obtenção do filme de silano deve ser responsável pela qualidade de formação do filme sobre o “galvannealed”, explicando a heterogeneidade do filme formado e a falta de reprodutibilidade em alguns dos ensaios.

Figura 4. 1-Micrografias obtidas por MEV, imagens de elétrons secundários da superfície do aço “galvannealed”, em diferentes magnitudes: vista de topo (A) 2000X e (B) 2500

Figura 4. 2- Micrografias otidos por MEV, imagem de elétrons retroespalhados, da secção transversal da superfície do aço “galvannealed”: como recebido (A), tratado a 150 °C (B) e tratado a 200 °C (C).

Vale ressaltar que apesar das modificações ocorridas na microestrutura do revestimento de zinco após a cura a 150^oC, essas mudanças não são tão significativas se comparadas com as que ocorrem com tratamento a 200^oC.

Isso indica que não se pode curar o filme de silanos em temperaturas acima de 150°C. No entanto, a microestrutura do “galvannealed” tende a apresentar um aumento de fissuras e poros quando submetido à temperatura de cura do filme de silano, tornando a superfície mais heterogênea.

Um outro ponto muito importante é o fato de que a presença de porosidade na superfície do aço galvannealed como recebido, dá indicação de que o tempo de permanência do substrato na solução de silano hidrolisado deveria ser maior que os dois minutos usados inicialmente, quando se começou este trabalho, para permitir que a maior superfície exposta (com porosidade) fosse totalmente molhada e se formasse um filme realmente homogêneo sobre o aço “galvannealed”. Isso foi realmente verificado e será mostrado ao longo deste trabalho.

4.2.Filmes de silano BTSPA sobre aço “galvannealed”

4.2.1. Estudo da influência das condições de hidrólise do filme de BTSPA nas propriedades protetoras do filme obtido.

4.2.1.1. Ensaio eletroquímico

4.2.1.1.1. Medidas de potencial de circuito aberto

As curvas de potencial de circuito aberto (E_{OC}) em função do tempo para as amostras de aço “galvannealed” revestidas com BTSPA estão representadas na Figura 4.3, após uma hora de imersão em solução de NaCl 0,1mol.L⁻¹, e seus respectivos valores de E_{OC} são apresentados na Tabela 4.1. Os valores de E_{OC} das amostras revestidas diminuem com o aumento do pH, aumentam com o aumento do tempo de hidrólise e variam quanto à concentração de silano, como mostra a Tabela 4.1, mas o maior valor de E_{OC} foi obtido para a maior concentração de silano, 2%. Os valores para o aço “galvannealed” sem tratamento e aço “galvannealed” fosfatizado foram medidos e servem como referência. A presença do filme de BTSPA eleva os valores de potencial de circuito aberto, indicando que confere proteção ao substrato, estando estes resultados de acordo com os de outros trabalhos

existente sobre organossilanos [40,44,45,49,54,59]. A melhor condição e de maior Eoc foi obtida com pH=4,0 , 2% de BTSPA e 60 minutos de hidrólise.

Figura 4. 3- Monitoramento do E_{OC} com o tempo para as amostras revestidas com BTSPA em: diferentes pHs (A), diferentes tempos de hidrólise (B) e diferentes concentrações de silano BTSPA (C), obtidas em solução de NaCl 0,1 mol.L⁻¹.

Tabela 4. 1– Potencial de circuito aberto (E_{oc}) para o aço “galvannealed” tratado com BTSPA, após uma hora de imersão em NaCl 0,1 mol.L⁻¹.

Amostras	E_{oc} vs Ag/AgCl / V
Aço “Galvannealed”	-0,833
Aço “Galvannealed” Fosfatizado	-0,854
Aço “galvannealed” revestido com 1%BTSPA pH 4,0 e 60 minutos de hidrólise	-0,822
Aço “galvannealed” revestido com 1%BTSPA pH 6,5 e 60 minutos de hidrólise	-0,825
Aço “galvannealed” revestido com 1%BTSPA pH 9,0 e 60 minutos de hidrólise	-0,832
Aço “galvannealed” revestido com 1%BTSPA pH 4,0 e 30 minutos de hidrólise	-0,839
Aço “galvannealed” revestido com 1%BTSPA pH 4,0 e 60 minutos de hidrólise	-0,822
Aço “galvannealed” revestido com 1%BTSPA pH 4,0 e 90 minutos de hidrólise	-0,823
Aço “galvannealed” revestido com 1%BTSPA pH 4,0 e 60 minutos de hidrólise	-0,824
Aço “galvannealed” revestido com 1,5%BTSPA pH 4,0 e 60 minutos de hidrólise	-0,839
Aço “galvannealed” revestido com 2 % BTSPA pH 4,0 e 60 minutos de hidrólise	-0,809

Obs.: a melhor condição está destacada na tabela em highlight cinza.

4.2.1.1.2. Medidas de espectroscopia de impedância eletroquímica (EIS)

As medidas de espectroscopia de impedância eletroquímica (EIS) foram obtidas após uma hora de imersão. A Figura 4. 4. mostra os resultados fixando a concentração em 1 % de BTSPA e o tempo de hidrólise em 60 minutos e variando o pH da solução de hidrólise. Pelos diagramas de Nyquist (Figura 4.4 A), é possível observar, pelo diâmetro do arco capacitivo, que o valor da impedância real a 30mHz aumenta para o menor valor de pH, ou seja, $Z'_{4,0} > Z'_{6,5} > Z'_{9,0}$. Pelos diagramas de Bode $|Z| \times \log f$ (Figura 4.4 B), em baixas

freqüências observa-se com maior nitidez o maior valor do módulo de impedância do aço “galvannealed” silanizado para o menor pH e que todas as amostras recobertas pelo silano BTSPA apresentam maiores valores de módulo de impedância em relação à amostra não revestida. A análise da variação de ângulo de fase dos diagramas de Bode $\Phi \times \log f$ (Figura 4.4 C), para as amostras revestidas mostra a existência de duas constantes de tempo, [51,52,66] sendo que a baixas e médias freqüências os picos são atribuídos aos fenômenos de transferência de carga na interface “galvannealed”/eletrólito para os diferentes pHs, e a constante de tempo a altas freqüências pode ser atribuída à presença do filme de silano [51,52,66]. Para o aço “galvannealed” sem revestimento, as duas constantes de tempo mostram a existência da camada de Zn/Fe do “galvannealed” (em alta freqüência) e os produtos de corrosão sobre o zinco (em baixas freqüências), já para o aço “galvannealed” fosfatizado há três constantes de tempo (Figura 4.5), mostrando a existência de produtos de corrosão (em baixas freqüências), a interface “galvannealed”/eletrólito (de 10 kHz a 10 Hz) e a camada de fosfatização (em altas freqüências). O melhor resultado traduzido pelos maiores valores de ângulo de fase por mais larga faixa de freqüências, foi obtido para pH 4,0 da solução de hidrólise, resultados coerentes com os resultados da análise estatística dos efeitos das variáveis (será apresentado mais adiante), onde os melhores resultados deveriam ser obtidos para pH ácidos.

Figura 4. 4 - Diagrama de Nyquist (A) e Bode ((B) e (C)) do aço “galvannealed”, aço “galvannealed” fosfatizados e aço “galvannealed” com filme de 1% BTSPA para diferentes pH e 60 minutos de hidrólise, obtidos após uma hora de imersão em solução de NaCl 0,1 mol.L⁻¹.

Na Figura 4.5 é apresentado o número de constantes de tempo para o aço “galvannealed”, o aço “galvannealed” fosfatizado e aço “galvannealed” pré-tratado com filme BTSPA pH 4,0, através da representação gráfica traçada segundo o procedimento de Orazem et al.(2006) e Bryan et al.(2010). Para o aço “galvannealed” sem revestimento e o aço “galvannealed” pré-tratado com filme de silano BTSPA há duas constantes de tempo bem definidas, como foi explicado acima a partir dos diagramas de Bode. Para o aço “galvannealed” fosfatizado há três constantes de tempo bem definidas. Esses resultados confirmam aqueles obtidos pela análise do diagrama de Bode de $\Theta \times \log f$.

Figura 4. 5- Determinação do número de constantes de tempo, de acordo com o procedimento apresentado por Orazem et al.(2006)e Bryan et al. (2010) e descrito de forma simplificada por Ferrari (2011) [117], a partir do diagrama de impedância apresentado na Figura 4.4.

A Figura 4.6 mostra os resultados fixando a concentração de BTSPA em 1% e o pH da solução de hidrólise em 4,0 e variando os tempos de hidrólise. Nos diagramas de Nyquist (Figura 4.4 A), é possível observar, pelo diâmetro do arco capacitivo, que a impedância aumenta com o aumento do tempo de hidrólise até 60 minutos, ou seja, a $Z'_{60} > Z'_{30} > Z'_{90}$. O diagrama de Bode, $|Z| \times \log f$ (Figura 4.6 B), em baixas frequências, mostra com maior nitidez o valor do módulo de impedância do aço “galvannealed” e que em todas as condições utilizadas a resistência à corrosão aumenta com o aumento do tempo de hidrólise até 60 minutos, já em altas frequências, o comportamento das amostras com filme de silano é similar. Os diagramas de Bode $\Theta \times \log f$ (Figura 4.6 C), mostra que para o tempo de hidrólise de 60 minutos, conseguem-se maiores valores de ângulo de fase por faixa de frequência mais larga,

mostrando o efeito barreira do filme, representando ser esta a melhor condição de obtenção do filme de polissilano.

Figura 4. 6- Diagrama de Nyquist (A) e Bode ((B) e (C)) do aço “galvannealed”, aço “galvannealed” fosfatizados e aço “galvannealed” com filme de 1% BTSPA, pH 4,0 e diferentes tempos de hidrólise, obtidos após uma hora de imersão em solução de NaCl 0,1 mol L⁻¹.

A Figura 4.7 mostra os resultados fixando o tempo de hidrólise em 60 minutos e o pH da solução de hidrólise em 4,0 e variando as concentrações do silano BTSPA. Nos diagramas de Nyquist (Figura 4.7 A), é possível observar, pelo diâmetro do arco capacitivo, que a impedância total aumenta com diminuição da concentração de silano. Pelo diagrama de Bode $|Z| \times \log f$ (Figura 4.7 B), em baixas frequências observa-se que o valor do módulo de impedância do aço “galvannealed” diminui com o aumento da concentração de silano. Os diagramas de Bode $\Theta \times \log f$ (Figura 4.7 C) mostra que para a concentração de 1% se obtém os maiores valores de ângulo de fase, Θ , por grande faixa de frequência, indicando a maior proteção conferida pelo filme

obtido nessa concentração do silano BTSPA devido o efeito barreira nessa faixa de frequência.

Figura 4. 7- Diagramas de Nyquist (A) e Bode ((B) e (C)) do aço “galvannealed”, aço “galvannealed” fosfatizado e aço “galvannealed” com filme de silano de diferentes concentrações de BTSPA, 60 minutos de hidrólise e pH 4,0, obtidos após uma hora de imersão em solução de NaCl 0,1 mol.L⁻¹.

4.2.1.1.3. Curvas de polarização potenciodinâmicas

As curvas de polarização obtidas após 90 minutos de imersão em solução de NaCl 0,1 mol.L⁻¹ do aço “galvannealed”, aço “galvannealed” fosfatizado e aço “galvannealed” com filme de BTSPA estão representadas na Figura 4.8. As curvas catódicas e anódicas foram obtidas na mesma área da amostra e com potencial crescente para todas as amostras.

Verifica-se na Figura 4.8 que os potenciais de corrosão do aço “galvannealed” revestido com BTSPA apresentam valores maiores do que os potenciais do aço “galvannealed” e do aço “galvannealed” fosfatizado. É

possível observar ainda que a parte catódica das curvas com e sem filme de silano apresentam densidade de corrente limite indicando a redução de oxigênio dissolvido que é controlada por transporte de massa (controle difusional).

Na Figura 4.8 A fixando a concentração de BTSPA em 1% e o tempo de hidrólise em 60 minutos e variando o pH da solução de hidrólise, é possível observar que a amostra usando pH 4,0 apresentou o melhor efeito barreira contra a penetração do eletrólito do que as demais amostras, refletindo nos menores valores de densidade de corrente de resposta do eletrodo revestido com silano BTSPA. Na Figura 4.8 B, fixando a concentração de BTSPA em 1% e o pH da solução de hidrólise em 4,0, e variando o tempo de hidrólise da solução, observa-se que o menor valor de densidade de corrente de corrosão ocorre para o tempo de hidrólise de 60 minutos, apresentando o melhor efeito barreira contra a penetração do eletrólito e os menores valores de densidade de corrente de resposta dos eletrodos revestidos com o silano. Na Figura 4.8 C, fixando o pH da solução de hidrólise em 4,0 e o tempo de hidrólise em 60 minutos e variando a concentração de silano, é possível observar que a amostra com 1 % de BTSPA apresenta a menor densidade de corrente de corrosão e conseqüentemente o melhor efeito barreira durante toda a faixa de potenciais varridos.

Figura 4. 8 - Curvas de polarização do aço “galvannealed”, aço “galvannealed” fosfatizado e aço “galvannealed” revestido com BTSPA para: diferentes pHs (A), diferentes tempos de hidrólise (B) e diferentes concentrações de BTSPA (C), em meio aerado e após 90 minutos de imersão em solução $0,1\text{mol.L}^{-1}$ de NaCl, com velocidade de varredura $vv=0.5\text{ mV s}^{-1}$.

Os resultados eletroquímicos mostraram que a melhor condição de obtenção do filme de silano BTSPA como pré-tratamento ao aço “galvannealed” é 1% do silano BTSPA, 60 minutos de hidrólise da solução silânica e pH 4,0 da solução do silano.

As condições de hidrólise já foram estudadas em outros substratos e com outros filmes mostrando a importante influência que têm na obtenção dos filmes de organossilanos [25,29,32,35,42,43,59]. O pH 4,0 já foi encontrado como o ideal para facilitar a hidrólise de silanos como no trabalho de Van Ooij et. al. 2005 [32]. Normalmente os trabalhos encontrados na literatura relatam que as melhores concentrações de silano estão na faixa de 3 a 6 % m/m [27,29,32,34-35,38-39,43,51,53,63-64,66,78-79,138] mas a solução de hidrólise possui pouca água (95 % de etanol ou metanol e 5 % de água). Neste trabalho, foi utilizada uma solução de hidrólise de 50 % água e 50 % etanol, o que

justifica a diferença nas concentrações ótimas de silano encontradas na literatura e neste trabalho.

4.2.1.2. Análise estatística da influência das variáveis de resposta impedância real a 30 mHz, densidade de corrente de corrosão e ângulo de contato

Foi elaborado um planejamento fatorial 3^3 (três variáveis em três níveis) totalizando 27 ensaios realizados aleatoriamente para evitar a influência dos erros, com a finalidade de verificar o efeito das três variáveis independentes no processo de hidrólise.

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. O significado das variáveis codificadas foi explicado no item 2.4 da revisão bibliográfica e seu cálculo no item 3.3.1.1 do capítulo de materiais e métodos.

4.2.1.2.1. Resultados da variável de resposta impedância real a 0,030 Hz

Os resultados encontrados das variáveis dependentes impedância real (Z) a 0,030 Hz, densidade de corrente de corrosão (i_{corr}) e ângulo de contato, para cada ensaio do projeto estatístico, estão reunidos na Tabela 4.2.

Feita a análise estatística (software Statistica v.7.1.) dos dados encontrados para a resposta impedância real a 0,030 Hz foi possível estabelecer um modelo matemático/estatístico básico que representa a variação da impedância, como resposta, com o tempo de hidrólise (x_1), concentração de silano (x_2) e pH da solução (x_3), como representado na Equação 4.1.

A Tabela 4.3 mostra o efeito de cada variável independente e suas relações lineares e quadráticas na variável de resposta impedância real a 0,030 Hz. O parâmetro p representa a probabilidade da hipótese de cada variável independente do modelo não ser significativa ao modelo, ou seja, para a variável ser significativa o valor de p deve ser muito pequeno.

Tabela 4. 2—Matriz de ensaios e resultados para as variáveis independentes: concentração de silano BTSPA, tempo de hidrólise e pH da solução de hidrólise, tendo como resposta os valores da impedância real a 0,030 Hz, da densidade de corrente de corrosão e do ângulo de contato.

Variáveis Independentes				Variáveis Dependentes ou Respostas		
Número do Ensaio	Tempo de hidrólise (min)	Concentração de Silano BTSPA (%mm)	pH da solução de hidrólise	Impedância a 0,030 Hz ($k\Omega \text{ cm}^2$)	Densidade de Corrente de Corrosão ($10^{-6} \text{ A cm}^{-2}$)	Ângulo de Contato (graus)
Aço “Galvannealed”				1,7	11,2	60,9
Aço “Galvannealed” Fosfatizado				6,1	3,4	93,8
1	30 (-1)	1,0 (-1)	4,0 (-1)	21,0	2,5	90,1
2	30 (-1)	1,0 (-1)	6,5 (0)	10,7	3,6	64,3
3	30 (-1)	1,0 (-1)	9,0 (+1)	8,5	6,4	61,7
4	30 (-1)	1,5 (0)	4,0 (-1)	13,7	1,8	89,9
5	30 (-1)	1,5 (0)	6,5 (0)	10,8	3,8	82,4
6	30 (-1)	1,5 (0)	9,0(+1)	5,3	5,2	60,8
7	30 (-1)	2,0 (+1)	4,0 (-1)	7,4	2,6	72,2
8	30 (-1)	2,0 (+1)	6,5 (0)	12,2	4,7	87,4
9	30 (-1)	2,0 (+1)	9,0 (+1)	3,0	7,5	60,4
10	60 (0)	1,0 (-1)	4,0 (-1)	29,5	1,7	92,7
11	60 (0)	1,0 (-1)	6,5 (0)	12,0	2,2	86,3
12	60 (0)	1,0 (-1)	9,0(+1)	5,8	7,4	62,1
13	60 (0)	1,5 (0)	4,0 (-1)	18,9	2,6	88,9
14	60 (0)	1,5 (0)	6,5 (0)	6,0	4,8	66,5
15	60 (0)	1,5 (0)	9,0 (+1)	5,4	9,7	61,5
16	60 (0)	2,0 (+1)	4,0 (-1)	11,8	1,8	84,4
17	60 (0)	2,0 (+1)	6,5 (0)	1,7	19,0	52,3
18	60 (0)	2,0 (+1)	9,0 (+1)	2,2	12,0	52,1
19	90 (+1)	1,0 (-1)	4,0 (-1)	19,4	1,9	90,7
20	90 (+1)	1,0 (-1)	6,5 (0)	8,4	4,5	61,0
21	90 (+1)	1,0 (-1)	9,0 (+1)	3,4	9,3	55,1
22	90 (+1)	1,5 (0)	4,0 (-1)	13,4	2,8	88,9
23	90 (+1)	1,5 (0)	6,5 (0)	1,8	8,8	51,1
24	90 (+1)	1,5 (0)	9,0(+1)	3,8	6,0	62,0
25	90 (+1)	2,0 (+1)	4,0 (-1)	13,2	3,2	85,6
26	90 (+1)	2,0 (+1)	6,5 (0)	4,6	8,8	76,7
27	90 (+1)	2,0 (+1)	9,0 (+1)	2,9	9,9	60,7

Analisando os valores de p, as variáveis, x_1 , x_2 e x_3 , o termo quadrático (x_3^2), a relação linear $x_2 \cdot x_3$ e as relações quadráticas ($x_1^2 \cdot x_2$, $x_1 \cdot x_3^2$, $x_1^2 \cdot x_3$) são significativas para o nível de significância 0,05 (o que significa nível de confiança de 95 %).

$$Z_{est} = 9,51 - 1,21x_1 - 3,32x_2 - 6,0x_3 + 2,33x_2x_3 - 1,45x_3^2 - 1,46x_1^2x_2 - 1,46x_1x_3^2 - 1,35x_1^2x_3$$

Equação (4.1)

onde Z_{est} = valor estimado da impedância pelo modelo.

O modelo apresenta um coeficiente de determinação $R^2=91,2$ %, significando que ele representa 91,2 % dos dados experimentais obtidos, podendo ser considerado um bom modelo.

Tabela 4. 3—Coeficientes de regressão do modelo e efeitos das variáveis: tempo de hidrólise, concentração de silano e pH da solução, para a resposta da impedância real (Z') a 0,030 Hz.

Variável Independente	Efeito	Coeficiente	Desvio Padrão	t – valor	p – valor
Termo Constante	9,51	9,51	0,46	20,52	0,0000
Tempo de Hidrólise x_1	-2,41	-1,21	1,14	-2,12	0,0487
Concentração de Silano x_2	-6,63	-3,32	1,14	-5,84	0,00002
pH da Solução x_3	-12,00	-6,00	1,14	-10,57	0,0000
pH of solution x_3^2	-2,90	-1,45	0,98	-2,95	0,0090
$x_1^2 \cdot x_2$	-2,93	-1,46	1,20	-2,43	0,0265
$x_1^2 \cdot x_3$	-2,92	-1,46	1,20	-2,42	0,0269
$x_1^2 \cdot x_3$	-2,70	-1,35	1,20	-2,24	0,0386
$x_1^2 \cdot x_3^2$	-2,10	-1,05	1,04	-2,01	0,0602
$x_2 \cdot x_3$	4,65	2,33	1,39	3,34	0,0039

Coeficiente de determinação $R^2 = 91,2$ %

Verifica-se também que para o tempo de hidrólise intermediário (por causa do efeito negativo pequeno), baixa concentração de silano (por causa do

efeito negativo elevado)) e baixo pH (por causa do efeito negativo elevado) obtem-se o maior valor de impedância (ensaio n^o 10 da Tabela 4.2). As variáveis tempo de hidrólise (x_1), concentração de silano (x_2) e pH (x_3) tem efeito negativo no modelo e está representado pelos sinais negativos dos respectivos coeficientes na Tabela 4.3 e no modelo em si (Equação 4.1). Este efeito negativo deve ser entendido como: ao aumentar o valor da variável, por exemplo pH, de 4,0 para 9,0, os valores de impedância vão diminuir. Também é possível observar os efeitos negativos das três variáveis independentes na resposta da impedância, analisando o gráfico pareto (Figura 4.9) onde fica clara a influência significativa das três variáveis ao nível 0,05 de significância e 95 % de nível de confiança

A Tabela 4.4 mostra a análise de variância da regressão para os valores de impedância real (Z') a 0,030 Hz. É possível estabelecer o coeficiente $R^2 = 0,912$ que mostra a proporção de pontos que se encaixa no modelo proposto (Equação 4.1) conforme o nível de significância de 0,05 e nível de confiança acima de 95 % [111] e, para os graus de liberdade do modelo, a determinação do coeficiente ajustado é $R_{adj}^2 = 0,875$. O baixo valor de p revela que o modelo é bastante significativo

Tabela 4. 4– Análise de variância do modelo ou regressão para os valores de impedância real (Z') a 0,030 Hz.

Fonte	Graus de liberdade	Soma dos quadrados	Média quadrática	F-relação	p-valor
Modelo	10-1	1017,98	113,11	10,17	0,000029
Residual (erro)	27-10	189,09	11,12		
Total	27	1207,07

Figura 4. 9 -Gráfico pareto para a impedância real (Z') a 0,030 Hz como resposta em função das variáveis codificadas mostrando aquelas que são significativas e que devem estar no modelo.

A Figura 4.9 mostra o gráfico pareto para os valores estimados no modelo (Equação 4.1), onde para $p = 0,05$, indicado pela linha tracejada, as barras que ultrapassam esse valor se referem aos parâmetros analisados que interferem ou influenciam de forma significativa nas propriedades anticorrosivas dos filmes. O nível de significância, p , maior que 0,05 (à direita da linha tracejada vertical) indica que o pH da solução (x_3), a concentração de silano (x_2), a interação linear pH da solução x concentração de silano ($x_2.x_3$), o termo quadrático pH da solução (x_3^2), as interações quadráticas tempo de hidrólise x tempo de hidrólise x concentração de silano ($x_1^2.x_2$) e tempo de hidrólise x pH da solução x pH da solução ($x_1.x_3^2$) apresentam probabilidade de 95% de serem significativos para o modelo, ou seja, influenciam ou interferem fortemente na qualidade do filme formado. A variável que exerce a mais forte influência negativa é o pH da solução (efeito $-12,00$ ver Tabela 4.3), indicando que valores mais baixos de pH favorecem a obtenção de filmes de silano BTSPA com altos valores de impedância, e com maior resistência à corrosão.

Figura 4. 10 -Superfície de Resposta dos valores da impedância real (Z') em função das variáveis codificadas concentração de silano (x_2) e pH da solução (x_3) para o tempo de hidrólise 60 minutos.

Na Figura 4.10, é possível observar a superfície de resposta para a impedância em função dos valores codificados (concentração de silano e pH da solução), sendo o tempo de hidrólise considerado como a variável no ponto médio (zero), correspondente a 60 minutos de hidrólise. Os valores codificados negativos de pH e concentração de silano representam, respectivamente, meio ácido e baixa concentração de silano.

A Figura 4.11 mostra a regressão linear entre os valores observados e os valores preditos pelo modelo. O valor de R^2 é 91,2 % e indica a proximidade dos dados experimentais ao modelo (Equação 4.1), mostrando o quanto o modelo é significativo [111]

Figura 4. 11-Valores preditos e observados e os resíduos do modelo da impedância real (Z') como resposta.

A análise estatística da variável de resposta impedância real a 30 mHz mostrou que a melhor condição de obtenção do filme de silano BTSPA aplicado ao aço “galvannealed” se dá quanto menor for a concentração de silano e menor for o pH. Portanto, a melhor condição de obtenção segundo os parâmetros estudados se dá para 1% de silano BTSPA e pH 4,0.

4.2.1.2.2. Resultados da variável de resposta densidade de corrente de corrosão, i_{corr}

Os resultados da variável resposta *densidade de corrente de corrosão* (i_{corr}) estão reunidos na Tabela 4.2 e permitiram a obtenção dos efeitos de cada variável (Tabela 4.5) para a construção do modelo matemático/estatístico representado pela Equação 4.2.

$$i_{corr} = 112,30 + 7,78x_1 + 1,89x_2 + 1,78x_3 - 0,72x_1^2 - 1,17x_1^2x_2 + 1,29x_1^2x_3 + 0,73x_1^2x_3^2$$

Equação (4.2)

onde i_{corr} = valor estimado para a densidade de corrente de corrosão.

A Tabela 4.5 mostra os efeitos de cada variável e suas relações lineares e quadráticas na variável dependente i_{corr} . Observa-se que de todos os valores pequenos de probabilidade, p , as três variáveis x_1 , x_2 e x_3 , o termo quadrático tempo de hidrólise (x_1^2) e as interações quadráticas ($x_1^2.x_2$, $x_1^2.x_3$, $x_1^2.x_3^2$) são significativas para o nível de significância 0,05 (o que significa nível de confiança de 95%), considerado por Box et al. [111]. Então, todas as variáveis devem ser consideradas no modelo (Equação 4.2). Verifica-se também que para o tempo de hidrólise intermediário, com baixa concentração de silano e com baixo pH obtém-se o menor valor de densidade de corrente de corrosão (ensaio n° 10 da Tabela 4.2). O tempo de hidrólise (x_1), a concentração de silano (x_2) e o pH (x_3) têm efeito positivo (aumento do valor da variável leva a maiores valores de i_{corr}) no modelo conforme dados da Tabela 10 e do próprio modelo (Equação 4.2). A variável que produz o mais forte efeito é o tempo de hidrólise. A análise do gráfico pareto (Figura 4.12) mostra o efeito positivo das variáveis tempo de hidrólise (x_1), concentração de silano (x_2) e pH (x_3) indicado pelo sinal positivo que acompanha os valores dos efeitos estimados

apresentados na Figura 4.12. Isso significa que para aumento da variável com o pH, a densidade de corrente de corrosão aumenta.

Tabela 4. 5-Coeficientes de regressão do modelo e efeitos das variáveis: tempo de hidrólise, concentração de silano e pH da solução para a resposta densidade de corrente de corrosão.

Variável Independente	Efeito	Coeficiente	Desvio Padrão	t – valor	p – valor
Termo Constante	112,30	112,30	0,28	395,79	0,0000
Tempo de Hidrólise	15,56	7,78	0,69	22,38	0,0000
x_1					
Tempo de Hidrólise	-1,44	-0,72	0,60	-2,40	0,0268
x_1^2					
Concentração de Silano	3,78	1,89	0,69	5,44	0,0000
x_2					
pH da Solução	3,56	1,78	0,69	5,12	0,0001
x_3					
$x_1^{2*}x_2$	-2,33	-1,17	0,74	-3,17	0,0051
$x_1^{2*}x_3$	2,58	1,29	0,74	3,50	0,0024
$x_1^{2*}x_3^2$	1,46	0,73	0,64	2,28	0,0340
Coeficiente de determinação $R^2 = 96,9 \%$					

A Tabela 4.6 mostra a análise de variância da regressão para os valores de densidade de corrente de corrosão (i_{corr}). É possível estabelecer o coeficiente de correlação $R^2 = 0,969$ que mostra a proporção de pontos que se encaixam no modelo proposto (Equação 4.2) conforme o nível de significância de 0,05 e nível de confiança acima de 80 % [111] e, para os graus de liberdade do modelo, a determinação do coeficiente ajustado é $R_{adj}^2 = 0,957$, o que revela a qualidade e a adequação do modelo obtido. O baixíssimo valor de p revela a adequação e significância do modelo.

Tabela 4. 6– Análise de variância do modelo para a resposta de densidade de corrente de corrosão (i_{corr}).

Fonte	Graus de liberdade	Soma dos quadrados	Média quadrática	F- relação	p-valor
Modelo	8-1	1282,00	183,14	84,40	0,000000
Residual (erro)	27-8	41,30	2,17		
Total	27	1323,63

Figura 4. 12–Gráfico pareto para densidade de corrente de corrosão (i_{corr}) como resposta em função das variáveis codificadas.

A Figura 4.12 mostra o gráfico pareto para os valores estimados no modelo (Equação 4.2), onde $p = 0,05$, indicando pela linha tracejada, que as barras que ultrapassam esse valor se referem aos parâmetros analisados que interferem ou influenciam de forma significativa na qualidade de obtenção do filme e na sua resposta de densidades de corrente de corrosão para o substrato. O nível de significância, p , menor que 0,05 (linha tracejada vertical) indica que todas as variáveis apresentam probabilidade de 95 % de serem significativas para o modelo. A variável tempo de hidrólise foi a que mostrou ser mais fortemente influente na resposta densidade de corrente de corrosão pois a sua barra ultrapassou em muito a linha pontilhada.

Figura 4. 13-Superfície de resposta para a densidade de corrente de corrosão (i_{corr}) em função das variáveis codificadas pH da solução (x_3) e tempo de hidrólise (x_1) na concentração de 1,5% de silano.

A Figura 4.13 apresenta a superfície de resposta para a densidade de corrente de corrosão em função dos valores codificados das variáveis pH da solução e tempo de hidrólise (a que tem maior efeito sobre a resposta), sendo a concentração de silano considerada como a variável no ponto médio (zero) porque quando o efeito é pequeno ou não muito elevado, se coloca no meio, quando o efeito é grande deve-se ir no sentido do efeito, ou seja, se ele é grande e positivo, usa-se no mais alto nível da variável, ou seja 3%. No caso, se considerou a concentração 1,5 % de silano na solução de hidrólise. Os valores codificados negativos de pH e tempo de hidrólise representam, respectivamente, meio ácido e baixo tempo de hidrólise. Os menores valores da densidade de corrente de corrosão são observados nos valores mais negativos de pH e de tempo de hidrólise, indicando que para uma maior proteção contra a corrosão, considerando os valores da densidade de corrente de corrosão, os filmes de silano devem ser obtidos em meio ácido (pH 4,0) e menores tempos de hidrólise (30 minutos).

A Figura 4.14 mostra a dispersão dos pontos dos valores observados em relação à reta dos valores preditos (regressão linear). O valor do R^2 é 96,9 % e indica a proximidade dos dados experimentais ao modelo (Equação 4.2), mostrando o quanto o modelo é significativo, pois explica 96,9 % dos pontos experimentais obtidos. De acordo com Box et al [111], valores acima de 80 %

são considerados significantes e 96,9 % dos dados experimentais estão acima deste valor, portanto, são considerados significantes.

Figura 4. 14-Valores preditos e observados e os resíduos do modelo da densidade de corrente de corrosão (i_{corr}) como resposta.

4.2.1.2.3. Resultados da variável de resposta ângulo de contato

Os resultados da variável resposta *ângulo de contato* estão reunidos na Tabela 4.2 e permitiram a obtenção do modelo matemático/estatístico usando o software Statistica v. 7.1 (Tabela 4.7) representado pela Equação 4.3.

$$\theta_{est} = 69,81 - 13,72x_3 \text{ Equação (4.3)}$$

onde θ_{est} = valor estimado do ângulo de contato.

A Tabela 4.7 mostra os efeitos de cada variável e sua relação linear na variável independente de resposta que influencia o modelo. Observa-se que a partir dos valores de nível de probabilidade, p , a variável x_3 , pH da solução de hidrólise, é a única que se pode considerar significativa para o modelo, para o nível de significância 0,05 (o que significa nível de confiança de 95 %). A análise do gráfico pareto (Figura 4.15) mostra o efeito negativo do pH da solução (x_3) sobre os valores de ângulo de contato, de modo que para pH mais básicos (maiores valores de pH), menor o valor do ângulo de contato, indicando que em baixos valores de pH se obtém o filme mais hidrofóbico e,

por conseguinte, mais protetor contra a corrosão, pois impede ou dificulta a entrada de água no filme [32,44,138,167-173].

Tabela 4. 7–Coeficientes de regressão do modelo e efeitos das variáveis: tempo de hidrólise, concentração de silano e pH da solução, para a resposta de ângulo de contato.

Variável Independente	Efeito	Coeficiente	Desvio Padrão	t – valor	p – valor
Termo Constante	69,81	69,81	5,14	13,59	0,0000
Tempo de Hidrólise x_1	-4,16	-2,08	4,75	-0,87	0,3943
Tempo de Hidrólise x_1^2	0,82	0,41	8,24	0,10	0,9216
Concentração de Silano x_2	-3,58	-1,79	4,75	-0,75	0,4621
Concentração de Silano x_2^2	-0,91	-0,46	8,24	-0,11	0,9132
pH da solução x_3	-27,44	-13,72	4,75	-5,77	0,0000
pH da solução x_3^2	7,09	3,54	8,24	0,86	0,4014
$x_1 * x_2$	2,05	1,02	5,82	0,35	0,7292
$x_1 * x_3$	-3,02	-1,51	5,82	-0,52	0,6111
$x_2 * x_3$	4,27	2,13	5,82	0,73	0,4738
Coeficiente de determinação $R^2 = 68,1 \%$					

A Tabela 4.8 mostra a análise de variância da regressão para os valores de ângulo de contato. É possível estabelecer o coeficiente $R^2 = 0,681$ que mostra a proporção de pontos que se encaixam no modelo proposto (Equação 4.3) conforme o nível de significância de 0,05 e nível de confiança acima de 95 % [111] e, para os graus de liberdade do modelo, a determinação do coeficiente ajustado é $R_{adj}^2 = 0,512$. Isto revela que o modelo não é bom.

Tabela 4. 8—Análise de variância para os valores de ângulo de contato.

Fonte	Graus de liberdade	Soma dos quadrados	Média quadrática	F-relação	p-valor
Modelo	9-1	3696,86	462,11	4,81	0,004100
Residual (erro)	27-9	1729,79	96,10		
Total	27	5426,65

Figura 4. 15—Gráfico pareto para o ângulo de contato (θ) como resposta em função das variáveis codificadas.

A Figura 4.15 mostra o gráfico pareto para os valores estimados no modelo (Equação 4.3). O nível de significância, p , menor que 0,05 (linha tracejada vertical) indica que apenas a variável pH da solução (x_3) apresenta ser significativa para o modelo com grau de confiança de 95 %.

A Figura 4.16 mostra a dispersão dos pontos de valores observados em relação à reta dos valores preditos (regressão linear). O valor do coeficiente de determinação R^2 é de 68,1 % e indica a pouca proximidade dos dados experimentais ao modelo (Equação 4.3), mostrando que o modelo carece de significância frente aos modelos obtidos com as demais variáveis de resposta: impedância real e densidade de corrente de corrosão, uma vez que apenas valores acima de 80 % são considerados significativos [111].

Figura 4. 16-Valores preditos e observados e os resíduos do modelo do ângulo de contato (θ) como resposta.

A resposta para o ângulo de contato não forneceu modelo e resultados tão confiáveis. A razão para isto se deve aos erros experimentais do operador por falta de prática no método Wilhelmy [167-171] e, segundo Bruns et al. [112] estes erros interferem no resultado do planejamento experimental. Foi possível estabelecer que algumas variáveis no procedimento experimental interferissem sensivelmente nos resultados. São elas: distância da amostra até a imersão no líquido, o ângulo da amostra com o líquido durante a imersão e sensibilidade à vibração. No entanto, este método é tão eficiente quanto o método da gota sêssil, se minimizados os erros do operador [112].

Os resultados obtidos para as respostas impedância e densidade de corrente de corrosão foram coerentes entre si e para a medida de ângulo de contato o pH da solução também apareceu como a variável de maior efeito, como encontrado para a resposta de impedância real a 0,030 Hz.

Os resultados obtidos dos ensaios eletroquímicos estão de acordo com os resultados obtidos no tratamento estatístico e, ambos mostraram que, nas condições estudadas, a melhor condição de obtenção do filme de silano BTSPA sobre o aço “galvannealed” é 1 % de concentração de silano BTSPA em pH 4,0 e 60 minutos de hidrólise da solução de silano.

4.2.1.3 Caracterização da superfície dos corpos de prova antes e após ensaios de imersão

4.2.1.3.1 *Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)*

A Figura 4.17 mostra as micrografias obtidas por MEV da superfície das amostras do aço “galvannealed” revestido com BTSPA antes (Figuras 4.17A e 4.17B) e após (Figura 4.17C) 24 horas em imersão em solução de NaCl 0,1 mol.L⁻¹. Nas Figuras 4.17A e B é possível observar que a superfície do aço “galvannealed” é irregular, apresentando áreas lisas (mais altas) de fase eta e outras com fase zeta em forma de “bastonetes” (Figura 4.17B), conforme referenciado no item 1 dos resultados e discussões, Figura 4.1B. Quando a amostra foi imersa no eletrólito, verificou-se que a superfície se tornou uniforme (sem os altos e baixos), provavelmente porque parte da superfície é dissolvida e os produtos de corrosão se depositam sobre a superfície e acabam nivelando-a. Durante os experimentos observou-se primeiro a formação de produtos de corrosão da cor branca (provavelmente óxidos de zinco [66,129] – conhecido como corrosão branca) e após mais de 24 horas de imersão, observou-se a formação de produtos de corrosão de coloração avermelhada (óxidos de ferro, que migraram para a superfície). A Figura 4.17D mostra a imagem dos elétrons retroespalhados do aço “galvannealed” revestido com BTSPA antes da imersão no eletrólito e a Figura 4.17E os espectros correspondentes de EDS de dois pontos indicados (áreas 1 e 2 da superfície da Figura 4.17D) que revela que o filme de silano está depositado preferencialmente nos “bastonetes”, baseado na intensidade dos picos de silício. A Figura 4.17F mostra a imagem por elétrons secundários do aço “galvannealed” revestido com BTSPA após 24 horas de imersão em solução de NaCl 0,1 mol.L⁻¹. Comparando as Figuras 4.17C e 4.17E, é possível observar que o aço “galvannealed” apresenta uma quantidade mais elevada de produtos da corrosão indicando que o eletrólito ataca esta amostra mais facilmente do que a amostra revestida. É possível observar também, que a formação de produtos de corrosão na amostra revestida com BTSPA é menos intensa que

no aço “galvannealed”, indicando que o filme de BTSPA se comporta como uma barreira contra a corrosão do substrato.

(A)

(B)

(C)

(D)

(E)

(F)

Figura 4. 17-Imagens obtidas por MEV de: (A) de elétrons secundários de aço “galvannealed” como recebido no aumento de 300X e (B) aumento de 2000X e (C) depois da imersão por 24 horas em solução $0,1 \text{ mol L}^{-1} \text{ NaCl}$; (D) imagem de elétrons retroespalhados da superfície recoberta com o filme de BTSPA ;(E) espectro de EDS do aço “galvannealed” com filme de BTSPA antes e (F) depois da imersão por 24 horas em solução $0,1 \text{ mol.L}^{-1} \text{ NaCl}$.

Conclui-se que para o estudo das condições de hidrólise, a melhor condição de obtenção do filme de silano BTSPA aplicado como pré-tratamento para o aço “galvannealed” é 1% de silano BTSPA, pH 4,0, 60 minutos de hidrólise em solução solvente 50% em massa de água/etanol e cura em estufa a $150 \text{ }^{\circ}\text{C}$ por 40 minutos. Pode-se dizer também que as micrografias mostraram que o filme de silano BTSPA confere proteção ao aço “galvannealed” se comparado à condição sem pré-tratamento.

4.2.2. Estudo da influência de partículas de sílica no filme de BTSPA.

Encontraram-se, na literatura, estudos feitos sobre a adição de nanopartículas de sílica para melhorar a resistência mecânica dos filmes de silano, melhorando assim a resistência à corrosão. A adição de nanopartículas de sílica confere aos filmes de silano uma maior resistência aos danos mecânicos causados por impacto, desgaste e riscos [40,54,62-66,69,71-72,76,177].

O estudo das condições de hidrólise por meio de um planejamento experimental (item 2.1), definiu os melhores parâmetros (pH, concentração e tempo de hidrólise) de obtenção do filme BTSPA e resolveu-se adotar as seguintes condições: 60 minutos de hidrólise, pH 4,0 e 1 % de silano BTSPA.

Estudou-se a influência da adição de diferentes concentrações de (25, 50, 75, 100, 200 e 300) ppm de nanopartículas de sílica na obtenção do filme BTSPA nas condições fixas de hidrólise, aplicado ao aço “galvannealed”. Foram aplicadas duas camadas de silano, sendo que na primeira camada adicionaram-se as partículas de sílica e a segunda serviu para selar os possíveis defeitos da primeira camada contendo as nanopartículas.

4.2.2.1. Ensaio eletroquímico

4.2.2.1.1. Medidas de potencial de circuito aberto

As curvas de potencial de circuito aberto (E_{OC}) em função do tempo para as amostras de aço “galvannealed” revestidas com BTSPA, para diferentes concentrações de partículas de SiO_2 , após uma hora de imersão em solução de NaCl 0,1 mol.L⁻¹, estão representadas na Figura 4.18 e seus respectivos valores de E_{OC} após uma hora de imersão são apresentados na Tabela 4.9.

A Figura 4.18 mostra que os potenciais das amostras diminuem gradualmente até 2500 s quando então, começam a atingir o estado estacionário. Esse fato ocorre provavelmente devido a penetração do eletrólito através do filme de silano até atingir a interface filme/substrato [40,54].

Figura 4. 18- Monitoramento do E_{OC} com o tempo para as amostras de aço *galvannealed* revestidas com bi-camada de silano BTSPA e diferentes concentrações de partículas de SiO_2 na primeira camada, em solução de NaCl 0,1 mol.L⁻¹.

A Tabela 4.9 mostra que o maior valor de E_{oc} foi obtido para 100 ppm de sílica devido à presença de uma fina camada do filme modificado, enquanto os menores valores foram obtidos para 200 ppm e 300 ppm de sílica evidenciando a formação de um filme defeituoso para estas condições pelo possível excesso de partículas, segundo já anteriormente relatado na literatura por Suegama et al. (2007, 2008) [40,54].

Os valores para o aço “galvannealed” e aço “galvannealed” fosfatizado foram medidos e servem como referência. A presença do filme de BTSPA com e sem sílica, eleva os valores de potencial de circuito aberto em relação ao substrato desnudo, mostrando que confere proteção ao substrato, confirmada neste e em outros estudos sobre organossilanos [40,54,44-45,49,59]. A presença de sílica até a concentração de 100 ppm mostra atuar no sentido de aumentar a proteção do substrato por ação de barreira física contra a entrada de espécies agressivas.

Tabela 4. 9- Potencial de circuito aberto (E_{oc}) para o aço “galvannealed” tratado com bi-camada de BTSPA e diferentes concentrações de nanopartículas de sílica na primeira camada, após estabilização do potencial em uma hora de imersão em NaCl 0,1 mol.L⁻¹.

Amostras	E_{oc} vs Ag/AgCl / V
Aço “Galvannealed”	-0,854
Aço “Galvannealed” Fosfatizado	-0,851
Aço “galvannealed” revestido com 1%BTSPApH 4,0 e 60 minutos de hidrólise, sem sílica	-0,821
Aço “galvannealed” revestido com 1%BTSPApH 4,0, 60 minutos de hidrólise e 25 ppm de SiO₂	-0,814
Aço “galvannealed” revestido com 1%BTSPApH 4,0, 60 minutos de hidrólise e 50 ppm de SiO₂	-0,819
Aço “galvannealed” revestido com 1%BTSPApH 4,0, 60 minutos de hidrólise e 75 ppm de SiO₂	-0,819
Aço “galvannealed” revestido com 1%BTSPApH 4,0, 60 minutos de hidrólise e 100 ppm de SiO₂	-0,812
Aço “galvannealed” revestido com 1%BTSPApH 4,0, 60 minutos de hidrólise e 200 ppm de SiO₂	-0,827
Aço “galvannealed” revestido com 1%BTSPApH 4,0, 60 minutos de hidrólise e 300 ppm de SiO₂	-0,831

4.2.2.1.2. Medidas de espectroscopia de impedância eletroquímica

As medidas de espectroscopia de impedância eletroquímica (EIS) foram obtidas após uma hora de imersão. No diagrama de Nyquist (Figura 4.19 A), é possível observar, pelo diâmetro do arco capacitivo, que o módulo de impedância para as amostras com adição de 100 ppm e 200 ppm de SiO_2 é maior do que para as demais amostras com SiO_2 .

No diagrama de Bode $\log |Z| \times \log f$ (Figura 4.19 B), em baixas frequências, observa-se o valor do módulo de impedância do aço “galvannealed” com e sem revestimento e que em todas as condições utilizadas o módulo de impedância das amostras com filme é maior do que o módulo de impedância das amostras sem filme. Os resultados obtidos com as amostras revestidas com a bi-camada de BTSPA são sempre superiores aos obtidos para o aço “galvannealed” fosfatizado, que é referência de pré-tratamento para esse aço. As amostras revestidas com 100 ppm e 200 ppm de sílica apresentam uma maior resistência à corrosão devido à formação mais homogênea e resistente de uma fina camada do filme de silano, enquanto nas demais amostras com maior quantidade de partículas de SiO_2 , essa camada provavelmente apresente defeitos devido à presença de excesso de nanopartículas de SiO_2 presentes na estrutura do filme o que leva à presença de descontinuidades e defeitos neste [40,54,63-66,69,71-72,76].

A análise dos diagramas de Bode $\Theta \times \log f$ (Figura 4.19 C), para as amostras revestidas com duas camadas de silano sendo que a primeira contém nanopartículas de sílica, mostra duas constantes de tempo bem definidas, sendo uma em altas frequências (referente ao filme) e outra em baixas frequências (referente à interface “galvannealed”/eletrólito) semelhante ao já encontrado por outros autores [40,51,54,66]. Para as amostras revestidas com o duplo filme de silano, observa-se um ângulo de fase acima de 50° por larga faixa de frequências, indicando um melhor efeito barreira, já que as constantes de tempo aparecem no mesmo intervalo de frequência para todos os casos. Os filmes contendo 100 ppm e 200 ppm de

nanopartículas de sílica mostram os maiores valores de Θ por larga faixa de frequências, indicando sua melhor ação protetora para o substrato.

Figura 4. 19-Diagramas de Nyquist (A) e de Bode ((B) e (C)) do aço “galvannealed”, aço “galvannealed” fosfatizado e aço “galvannealed” com bi-camada de filme de BTSPA e diferentes concentrações de partículas de SiO_2 , obtidos após uma hora de imersão em solução de NaCl $0,1 \text{ mol.L}^{-1}$.

4.2.2.1.3. Medidas de resistência de polarização linear

As medidas de resistência de polarização, obtidas após 80 minutos de imersão em solução de NaCl $0,1 \text{ mol.L}^{-1}$ do aço “galvannealed”, aço “galvannealed” fosfatizado e aço “galvannealed” com duplo filme de BTSPA com e sem adição de partículas de SiO_2 , estão representadas na Tabela 4.10. Os valores de R_p para as amostras revestidas com BTSPA aditivada com SiO_2 são maiores para 100 ppm e 200 ppm de SiO_2 no filme, confirmando suas melhores propriedades anticorrosivas em relação às demais condições [40,54]. O filme de camada dupla sem adição de sílica apresenta boa resistência á corrosão,

comparável à obtida adicionando 200 ppm de nanopartículas de SiO_2 . O aço fosfatizado apresentou valor de R_p comparável às melhores condições do filme de silano aditivado. A melhor condição obtida foi para bi-camada de silano com 100 ppm de partículas de sílica na primeira camada.

Tabela 4. 10 -Medidas de resistência de polarização linear obtidas após 80 minutos de imersão em solução $0,1 \text{ mol.L}^{-1}$ de NaCl.

Amostras	R_p (kohm.cm²)
“Galvannealed”	1,9
“Galvannealed” Fosfatizado	28,3
Mono camada de BTSPA	24,8
Bi-camada com 25 ppm SiO_2	13,0
Bi-camada com 50 ppm SiO_2	18,0
Bi-camada com 75 ppm SiO_2	7,5
Bi-camada com 100 ppm SiO_2	30,3
Bi-camada com 200 ppm SiO_2	25,3
Bi-camada com 300 ppm SiO_2	9,9

4.2.2.1.4. Levantamento das curvas de polarização potenciodinâmicas

As curvas de polarização obtidas após 90 minutos de imersão em solução de NaCl $0,1 \text{ mol.L}^{-1}$ do aço “galvannealed”, aço “galvannealed” fosfatizado e aço “galvannealed” com bi-camada de filme de BTSPA aditivados com SiO_2 , estão representadas na Figura 4.20. As curvas catódicas e anódicas foram obtidas na mesma área da amostra e com potencial crescente, para todas as amostras.

Analisando a Figura 4.20 verifica-se que os potenciais de corrosão para todas as amostras pré-tratadas com filme de silano são mais elevados do que os potenciais de corrosão do aço “galvannealed” sem revestimento e aço “galvannealed” fosfatizado, mas inferiores ao aço com apenas uma mono camada de filme de BTSPA.

Figura 4. 20-Curvas de polarização do aço “galvannealed”, aço “galvannealed” fosfatizado e aço “galvannealed” revestido com filme duplo de BTSPA e diferentes concentrações de partículas de SiO_2 , em meio aerado e após 90 minutos de imersão em solução $0,1\text{mol.L}^{-1}$ de NaCl, com velocidade de varredura $vv=0.5\text{ mV s}^{-1}$.

Na parte catódica das curvas é possível observar que todas as amostras com e sem filme de silano apresentam corrente limite indicando a reação catódica de redução de oxigênio dissolvido no eletrólito. As densidades de corrente de corrosão para todas as amostras revestidas com filme de silano são menores do que as do aço “galvannealed” sem revestimento. No entanto, as densidades de corrente de corrosão das amostras revestidas com o filme de silano são maiores do que as do aço “galvannealed” fosfatizado, exceção feita para a amostra revestida com filme de silano sem nanopartículas de sílica, que apresenta densidade de corrente de corrosão menor que a do aço “galvannealed” fosfatizado.

A parte anódica das curvas mostra que o processo de corrosão para todas as amostras revestidas com filme de silano é retardado em função de apresentarem potenciais mais positivos e densidade de corrente anódica menor do que o aço “galvannealed” e aço “galvannealed” fosfatizado, indicando que o filme protege o aço contra à corrosão.

Suegama et al. [40,54] estudaram o filme de silano BTSPA adicionado com nanopartículas de sílica e determinaram, que a melhor concentração de sílica para as condições estudadas para aço-carbono, foi de 300 ppm.

Observaram ainda que para concentrações superiores, pode ocorrer a formação de aglomerados de sílica heterogeneamente distribuídos, formando poros e trincas no filme causando a diminuição das propriedades anticorrosivas do filme.

Neste estudo, observou-se que para o aço “galvannealed”, a mesma concentração determinada por Suegama et al. [40,54] não apresentou resultados favoráveis às propriedades anticorrosivas, sendo necessária uma concentração menor (100 ppm). Isso pode ser explicado pela formação de aglomerados de sílica, distribuídos heterogeneamente e pela formação de trincas no filme, associadas também às particularidades da microestrutura porosa do aço “galvannealed”.

Os resultados eletroquímicos obtidos para filme de silano BTSPA com partículas de SiO_2 mostram ser semelhantes ao filme de BTSPA sem adição de SiO_2 . Se considerarmos que os filmes com sílica são de bi-camada, enquanto os filmes sem sílica são de mono camada, pode-se concluir que não é viável a aplicação de sílica nos filmes de BTSPA sobre aço “galvannealed”, se analisarmos as diferenças dos resultados eletroquímicos obtidos e o quanto houve de melhora no efeito barreira (maior valor de módulo de impedância).

4.2.3. A microestrutura do aço “galvannealed” e a consequente influência do tempo de permanência do substrato na solução hidrolisada nas propriedades protetoras do filme do silano BTSPA

Na realização de uma tese, nem sempre os resultados apresentados seguiram a ordem cronológica em que foram executados. Este é o caso. Conforme se pode ver mais adiante, no item 4.3.3.7 dos resultados e discussões, concluiu-se que devido à microestrutura porosa do aço “galvannealed” (item 4.1 dos resultados e discussões) seria necessário deixar o substrato imerso na solução hidrolisada de silano por um tempo superior a 2 minutos.

O item 4.3..7 dos resultados e discussões mostrou que o melhor tempo de permanência na solução hidrolisada do silano BTESPT foi o de 15 minutos.

Sendo assim, usou-se condição fixa de obtenção do silano BTSPA (1 % de silano, 60 minutos de hidrólise e pH 4,0) para o tempo de 15 minutos de permanência na solução hidrolisada de silano BTSPA.

4.2.3.1. Ensaios Eletroquímicos

4.2.3.1.1. Medidas de potencial de circuito aberto

As curvas de potencial de circuito aberto (E_{OC}) em função do tempo para as amostras de aço “galvannealed” revestidas com BTSPA, após uma hora de imersão em solução de NaCl 0,1 mol.L⁻¹, estão representadas na Figura 4.21, e seus respectivos valores de E_{OC} após uma hora de imersão são apresentados na Tabela 4.11.

A Figura 4.21 mostra que os potenciais das amostras diminuem até 2500 s quando então, começam a atingir o estado estacionário. Esse fato ocorre provavelmente devido a penetração do eletrólito através do filme de silano até atingir a interface filme/substrato [40,54].

Figura 4. 21- Monitoramento do E_{OC} com o tempo para as amostras revestidas com de silano BTSPA, em solução de NaCl 0,1 mol L⁻¹.

Os valores de E_{OC} das amostras revestidas aumentam com a diminuição do tempo de permanência do substrato na solução hidrolisada, como mostra a Tabela 4.11. Os valores para o aço “galvannealed” e aço “galvannealed” fosfatizado foram medidos e servem como referência. A presença do filme de BTSPA eleva os valores de potencial de circuito aberto em relação ao substrato desnudo, conferindo proteção ao substrato.

Tabela 4. 11– Potencial de circuito aberto (E_{oc}) para o aço “galvannealed” tratado com BTSPA, após uma hora de imersão em NaCl 0,1 mol.L⁻¹.

Amostras	E_{oc} vs Ag/AgCl / V
Aço “Galvannealed”	-0,854
Aço “Galvannealed” Fosfatizado	-0,851
Aço “galvannealed” revestido com 1 % BTSPA pH 4,0 e 60 minutos de hidrólise 2 minutos permanência	-0,821
Aço “galvannealed” revestido com 1 % BTSPA pH 4,0 e 60 minutos de hidrólise 15 minutos permanência	-0,828

4.2.3.1.2. *Medidas de espectroscopia de impedância eletroquímica*

As medidas de espectroscopia de impedância eletroquímica (EIS) foram obtidas após uma hora de imersão. O diagrama de Nyquist (Figura 4.22A) mostra, pelo diâmetro do arco capacitivo, que a impedância total para a amostra com 15 minutos de permanência na solução hidrolisada é maior do que para a amostra com 2 minutos de permanência.

Pelo diagrama de Bode $\log |Z| \times \log f$ (Figura 4.22B), observa-se que o valor do módulo de impedância do aço “galvannealed” com filme de silano é maior do que o módulo de impedância das amostras sem filme e para o aço “galvannealed” fosfatizado, que é referência de pré-tratamento para esse aço. A análise dos diagramas de Bode $\Theta \times \log f$ (Figura 4. 22Figura 4.22C), para as amostras revestidas com o filme de silano BTSPA, mostra duas constantes de tempo bem definidas, sendo uma em altas frequências (referente ao filme) e outra em baixas frequências (referente à interface “galvannealed”/eletrólito) semelhante ao já encontrado por outros autores [40,51,54,66]. Para a amostra revestida com 15 minutos de permanência, observa-se um ângulo de fase acima de 60°, indicando um melhor efeito barreira e sua melhor ação protetora para o substrato.

Figura 4.22-Diagramas de Nyquist (A) e de Bode ((B) e (C)) do aço “galvannealed”, aço “galvannealed” fosfatizado e aço “galvannealed” com filme de BTSPA, obtidos após uma hora de imersão em solução de NaCl 0,1 mol.L⁻¹.

4.2.3.1.3. Medidas de resistência de polarização linear

As medidas de resistência de polarização, obtidas após 80 minutos de imersão em solução de NaCl 0,1 mol.L⁻¹ do aço “galvannealed”, aço “galvannealed” fosfatizado e aço “galvannealed” com filme de BTSPA, estão representadas na Tabela 4.12. Os valores de R_p para a amostra revestida com 15 minutos de permanência na solução hidrolisada de BTSPA é um pouco maior do que para a amostra revestida com 2 minutos de permanência, confirmando suas melhores propriedades protetoras em relação à outra condição.

Tabela 4. 12– Medidas de Resistência a polarização obtidas após 80 minutos de imersão em solução 0,1 mol.L⁻¹ de NaCl.

Amostras	Rp (kohm.cm ²)
“Galvannealed”	1,9
“Galvannealed” Fosfatizado	28,3
BTSPA2 minutos permanência	24,8
BTSPA 15 minutos permanência	25,7

4.2.3.1.4. Levantamento das curvas de polarização potenciodinâmicas

As curvas de polarização obtidas após 90 minutos de imersão em solução de NaCl 0,1 mol.L⁻¹ do aço “galvannealed”, aço “galvannealed” fosfatizado e aço “galvannealed” com filme de BTSPA, estão representadas na Figura 4.23. As curvas catódicas e anódicas foram obtidas na mesma área da amostra e com potencial crescente, para todas as amostras.

Figura 4. 23 - Curvas de Polarização do aço “galvannealed”, aço “galvannealed” fosfatizado e aço “galvannealed” revestido com BTSPA, em meio aerado e após 90 minutos de imersão em solução 0,1mol.L⁻¹ de NaCl, com velocidade de varredura vv=0.5 mV s⁻¹.

A Figura 4.23 mostra que os potenciais de corrosão das amostras revestidas com filme de silano são maiores do que os do aço “galvannealed” e aço “galvannealed” fosfatizado.

A parte catódica das curvas com e sem filme de silano apresentam corrente limite indicando a reação catódica de redução de oxigênio dissolvido

no eletrólito. As densidades de corrente de corrosão são menores para as amostras revestidas com filme de silano do que as do aço “galvannealed” sem revestimento e aço “galvannealed” fosfatizado, que é referência de pré-tratamento para o aço.

A parte anódica das curvas para as amostras com filme de silano mostra que as densidades de corrente anódicas menores do que os do aço “galvannealed” sem revestimento e aço “galvannealed” fosfatizado, indicando que o filme de silano retarda o processo de corrosão do aço “galvannealed”.

Os resultados eletroquímicos obtidos para 2 minutos de permanência na solução hidrolisada são semelhantes aos resultados obtidos para 15 minutos de permanência. No entanto, devido a natureza porosa do aço “galvannealed” (item 1 dos resultados e discussões), é aconselhável optar por um maior tempo de permanência para que haja tempo suficiente para que toda a superfície do substrato seja molhada e recoberta pelo filme e de forma mais homogênea.

4.2.4 Estudo da influência da adição de íons Ce (III) ou Ce (IV) no filme de silano BTSPA

Os compostos de cério (IV) representam os mais notáveis oxidantes dos reagentes lantanídeos, sendo o hexanitratocerato (IV) de amônio $(\text{NH}_4)_2[\text{Ce}(\text{NO}_3)_6]_2$ (abreviado como CAN, *cerium ammonium nitrate*), o mais conhecido deles. Como pode ser esperado para oxidantes fortes que recebem um elétron, a química do CAN, como se observa nos demais derivados de Ce (IV), nas oxidações de espécies orgânicas aniônicas ou neutras, envolve sempre a formação de radical e/ ou cátion radical [55-57]. Durante a hidrólise dos silanos é formado o silanol (Si-OH), que apresenta características parecidas aos álcoois, que podem reagir com esse cátion radical. O efeito dos íons Ce (IV) na formação do filme está em aumentar a polimerização que envolve os grupos silanóis, além disso, os íons de cério são recuperados como Ce (III) no processo e sua presença dá habilidades de *self-healing* [55-57].

Têm sido encontrados na literatura, estudos sobre a ação dos íons Ce (III) como inibidor de corrosão para vários metais como Al, Zn, aço galvanizado e até aço ao carbono [24,32,35,39,42,46,51,53,58,59,63-65,69,71-74,76-

80,84,85,87,88]. A proteção provida pelos íons Ce (III) se deve à precipitação de hidróxido de Ce (III), $\text{Ce}(\text{OH})_3$, que conferiria proteção por formação desse filme segundo relatos feitos por vários autores [39,51,53,63,64,71,72,78-80].

É importante registrar que quando este estudo foi realizado não se tinha conhecimento da necessidade de um tempo de permanência na solução hidrolisada de silano superior a 2 minutos, conforme foi mostrado no item 3.3.7. Sendo assim, este estudo foi realizado utilizando-se 2 minutos de tempo de permanência do aço “galvannealed” na solução hidrolisada de silano.

4.2.4.1. Ensaios Eletroquímicos

4.2.4.1.1. Medidas de potencial de circuito aberto

As curvas de potencial de circuito aberto (E_{OC}) em função do tempo para as amostras de aço “galvannealed” revestidas com BTSPA aditivado com íons Ce (III) ou íons Ce (IV) em forma de mono e bi-camadas, após uma hora de imersão em solução de NaCl $0,1 \text{ mol.L}^{-1}$, estão representadas na Figura 4.24, e seus respectivos valores de E_{OC} são apresentados na Tabela 4.13. A Figura 4.24 mostra que os potenciais das amostras com filme BTSPA, com e sem íons Ce (IV) ou Ce (III), diminuem gradualmente até atingir a estabilização.

Os valores de E_{OC} das amostras revestidas com filme BTSPA aditivado com íons Ce (III) ou Ce (IV) são mais positivos para aqueles contendo Ce (IV), como mostra a Tabela 4.13. No entanto, os valores dos potenciais das amostras revestidas são mais positivos do que as amostras sem revestimento (“galvannealed”) ou com revestimento comercial (fosfatizado). Os valores para as bi-camadas são os mais positivos bem como o encontrado para a amostra com íons Ce (IV) em mono camada provavelmente devido a presença de uma camada mais compacta e homogênea do filme [55,56].

Os valores para o aço “galvannealed”, aço “galvannealed” fosfatizado e aço “galvannealed” revestido com BTSPA sem íons cério foram medidos e servem como referência e são menores que para as demais amostras.

Figura 4. 24- Monitoramento do E_{oc} com o tempo para as amostras revestidas com mono e bi-camada de silano BTSPA aditivado com íons de Ce (III) e Ce (IV) e sem íons de cério, em solução de NaCl 0,1 mol.L⁻¹.

Tabela 4. 13– Potencial de circuito aberto (E_{oc}) para o aço “galvannealed” tratado com BTSPA, após estabilização do potencial em uma hora de imersão em NaCl 0,1 mol.L⁻¹.

Amostras	E_{oc} vs Ag/AgCl / V
Aço “Galvannealed”	-0,854
Aço “Galvannealed” Fosfatizado	-0,851
Aço “galvannealed” revestido com 1 % BTSPA pH 4,0 e 60 minutos de hidrólise 15 minutos permanência	-0,828
Aço “galvannealed” revestido com 1 % BTSPA pH 4,0, 60 minutos de hidrólise, 50 ppm de Ce (III) mono camada	-0,835
Aço “galvannealed” revestido com 1 % BTSPA pH 4,0, 60 minutos de hidrólise, 50 ppm de Ce (III) bi-camada	-0,820
Aço “galvannealed” revestido com 1 % BTSPA pH 4,0, 60 minutos de hidrólise, 50 ppm de Ce (IV) mono camada	-0,819
Aço “galvannealed” revestido com 1 % BTSPA pH 4,0, 60 minutos de hidrólise, 50 ppm de Ce (IV) bi-camada	-0,822

4.2.4.1.2. Medidas de espectroscopia de impedância eletroquímica

As medidas de espectroscopia de impedância eletroquímica (EIS) foram obtidas após uma hora de imersão. As medidas de EIS para a amostra revestida com BTSPA sem íons cério serve como referência.

Nos diagramas de Nyquist (Figura 4.25A), é possível observar, pelo diâmetro do arco capacitivo, que a impedância total para a amostra com íons Ce (III) e Ce (IV) em Bi-camada é maior do que para as amostras em mono camada. Pelo diagrama de Bode $\log |Z| \times \log f$ (Figura 4.25B), em baixas frequências verifica-se que o valor da impedância total do aço “galvannealed” com filme é maior do que a impedância total das amostras sem filme. A amostra com íons Ce (III) e Ce (IV) em Bi-camada apresenta valores próximos de impedância e superior às amostras com íons Ce (III) e Ce (IV) em mono camada. Os resultados obtidos com as amostras revestidas com o BTSPA com e sem íons Ce (III) ou Ce (IV), mono e Bi-camadas, aumentam a impedância em uma ordem de grandeza em relação ao “galvannealed” sem revestimento ou fosfatizado. A amostra revestida em Bi-camada apresenta uma maior resistência à corrosão do que a mono camada. Isto se deve provavelmente à formação homogênea, estável, compacta e resistente da camada do filme de silano, enquanto que a camada de filme formado para a amostra revestida com mono camada, provavelmente esta apresenta defeitos, facilitando a penetração do eletrólito na interface “galvannealed”/eletrólito [55,56]. A Bi-camada atua como um corretor dos defeitos obtidos na monocamada. A análise dos valores de ângulo de fase do diagrama de Bode $\Theta \times \log f$ (Figura 4.25C), para as amostras revestidas em mono e Bi-camadas, mostram duas constantes de tempo bem definidas, sendo uma em altas frequências (referente ao filme) e outra em baixas frequências (referente à interface “galvannealed”/eletrólito). Resultados semelhantess foram obtidos por Suegama et. al. (2007 e 2008) para aço carbono [40,54], Montemor et. al. (2004 e 2006) [51,66] para aço galvanizado. Para todas as amostras revestidas com silano BTSPA e 50 ppm de íons Ce (III) ou Ce (IV), o ângulo de fase é superior a 60° por larga faixa de frequências, indicando um melhor efeito barreira. O aço revestido com filmes de silano apresenta maior valor de ângulo de fase que as amostras não

revestidas, indicando também uma maior proteção conferida ao aço. A adição dos íons Ce (III) e Ce (IV) não resultou em grande melhora nas propriedades protetoras dos filmes

Figura 4. 25- Diagramas de Nyquist (A) e de Bode ((B) e (C)) do aço “galvannealed”, aço “galvannealed” fosfatizado e aço “galvannealed” com mono e bi-camada de filme de BTSPA aditivado com 50 ppm de íons Ce (III) ou 50 ppm de íons Ce (IV), obtidos após uma hora de imersão em solução de NaCl 0,1 mol.L⁻¹.

4.2.4.1.3. Medidas de resistência de polarização linear

As medidas de resistência de polarização linear, obtidas após 80 minutos de imersão em solução de NaCl 0,1 mol.L⁻¹ do aço “galvannealed”, aço “galvannealed” fosfatizado e aço “galvannealed” com filme de BTSPA com adição de íons de Ce (III) ou Ce (IV) mono e Bi-camadas, estão representadas na Tabela 4.14. O valor de R_p para a amostra revestida com BTSPA sem íons Ce (III) ou Ce (IV) foi obtida como referência. O valor de R_p para a amostra revestida com íons Ce (IV) em Bi-camada é maior do que para as demais

amostras, confirmando suas maiores propriedades anticorrosivas em relação às outras condições, já que a Bi-camada corrige os defeitos da mono camada formando um filme mais homogêneo. Deve-se ressaltar que o aço “galvannealed” fosfatizado apresentou valor levemente maior de R_p , indicando que o filme de BTSPA é comparável ao de fosfato no tocante à proteção contra corrosão.

Tabela 4. 14- Medidas de Resistência a polarização obtidas após 80 minutos de imersão em solução 0,1 mol.L⁻¹ de NaCl.

Amostras	R_p (kohm.cm²)
“Galvannealed”	1,9
“Galvannealed” Fosfatizado	28,3
BTSPA	24,8
Mono Camada com 50 ppm Ce (III)	11,8
Bi-camada com 50 ppm Ce (III)	18,8
Mono Camada com 50 ppm Ce (IV)	16,3
Bi-camada com 50 ppm Ce (IV)	27,6

4.2.4.1.4. Levantamento das curvas de polarização potenciodinâmicas

As curvas de polarização obtidas após 90 minutos de imersão em solução de NaCl 0,1 mol.L⁻¹ do aço “galvannealed”, aço “galvannealed” fosfatizado e aço “galvannealed” com filme de BTSPA aditivados com íons Ce (III) ou Ce (IV) em mono e bi-camadas, estão representadas na Figura 4.26. As curvas catódicas e anódicas foram obtidas na mesma área da amostra e com potencial crescente, para todas as amostras. A curva da amostra revestida com BTSPA sem íons Ce (III) ou Ce (IV) foi obtida como referência.

Figura 4. 26 - Curvas de Polarização do aço “galvannealed”, aço “galvannealed” fosfatizado e aço “galvannealed” revestido com BTSPA com ou sem aditivo com íons de Ce (III) ou Ce (IV), em meio aerado e após 90 minutos de imersão em solução $0,1 \text{ mol.L}^{-1}$ de NaCl, com velocidade de varredura $vv=0.5 \text{ mV s}^{-1}$.

As curvas representadas na Figura 4.26 mostram que os potenciais de corrosão das amostras revestidas com filme de silano são mais positivos do que os do aço “galvannealed” sem revestimento e aço “galvannealed” fosfatizado, que é referência de pré-tratamento para este aço.

A parte catódica das curvas com e sem filme de silano apresentam corrente limite indicando a reação catódica de redução de oxigênio dissolvido no eletrólito. As densidades de corrente para as amostras revestidas com filme de silano com íons cério em mono camada são menores do que as do aço “galvannealed” sem revestimento e maiores do que a do aço “galvannealed” fosfatizado, enquanto que para as amostras revestidas com filme de silano com íons cério em bi-camada, os valores das densidades de corrente são menores do que as do aço “galvannealed” sem revestimento e aço “galvannealed” fosfatizado.

Na parte anódica das curvas, verifica-se que todas as amostras revestidas com filme de silano apresentam valores de potenciais mais positivos e densidades de corrente anódica menores do que aqueles valores do aço “galvannealed” sem revestimento e aço “galvannealed” fosfatizado, mostrando que o processo de corrosão do aço é retardado devido ao efeito barreira do filme ao substrato.

As curvas para as amostras revestidas com íons Ce (III) ou Ce (IV) mono camada são mais polarizadas do que as sem revestimento (exceto o fosfatizado que é mais polarizado que a mono camada de Ce (III) ou Ce (IV)), mostrando uma melhor resistência a corrosão. Isto provavelmente se deve ao fato de que quanto mais homogêneo é o filme, mais polarizada é a reação interfacial [55,56].

Os resultados eletroquímicos mostraram que as amostras revestidas com íons Ce (III) ou Ce (IV) em bi-camada são melhores do que as amostras revestidas em mono camadas de íons Ce (III) ou Ce (IV). Os filmes formados em mono camadas de íons cério não são homogêneos e provavelmente apresentam defeitos o que justifica os melhores resultados para as bi-camadas, que atuam como corretor destes defeitos, formando assim um filme mais homogêneo e compacto quando em bi-camadas.

Comparando os resultados eletroquímicos obtidos para o filme de BTSPA com adição de íons Ce (III) ou Ce (IV) com o filme de BTSPA sem adição de íons cério, verifica-se que os resultados são semelhantes para os filmes em bi-camada contendo íons cério e para o filme sem adição de íons cério. Pode-se afirmar então, que a adição de íons cério ao filme de silano BTSPA não é viável considerando que os melhores resultados (valores de impedância) foram obtidos para bi-camada com íons cério e, estes são semelhantes ao filme sem adição de íons cério e em mono camada de silano. Portanto, não é necessário adicionar íons cério ao filme de BTSPA para melhorar o efeito barreira e as propriedades anticorrosivas do filme.

4.2.5. Avaliação da melhor condição de obtenção do filme do silano BTSPA através da medida de impedância com o tempo de imersão no meio agressivo

Os estudos mostraram que a adição de nanopartículas não promove uma melhora considerável ao filme de BTSPA aplicado como pré-tratamento ao aço “galvannealed”, sendo que a sua aplicação sem a adição da nanopartículas apresenta bons resultados.

Uma boa condição de obtenção do filme de silano BTSPA aplicado como pré-tratamento ao aço “galvannealed” foi determinada como sendo: 1% BTSPA, pH 4, 60 minutos de hidrólise da solução, 15 minutos de permanência do substrato na solução e cura a 150 °C por 40 minutos.

Nesta condição, avaliou-se a degradação do filme submetendo a amostra de aço “galvannealed” pré-tratado com o filme de silano a um ataque eletroquímico em solução de NaCl 0,1 mol L⁻¹. A degradação do filme ao longo do tempo de imersão no eletrólito foi avaliada pelas técnicas de EIS e de Rp.

A Figura 4.27 mostra os diagramas de EIS do aço “galvannealed” sem pré-tratamento e aço “galvannealed” fosfatizado após 1 hora de imersão e, da amostra pré-tratada com filme de silano por tempo de imersão (1 hora, 3 horas, 6 horas, 24 horas e 48 horas) em solução de NaCl 0,1 mol.L⁻¹. As medidas foram obtidas após estabilização do Eoc.

Figura 4. 27- Diagrama de Nyquist (A) e Bode ((B) e (C)) do aço “galvannealed”, aço “galvannealed” fosfatizado e aço “galvannealed” com filme de silano 1% BTSPA, 60 minutos de hidrólise e pH 4,0, 15 minutos de permanência do substrato na solução de hidrólise, obtidos após 1 hora, 3 horas, 6 horas, 24 horas, 48 horas de imersão em solução de NaCl 0,1 mol L⁻¹.

No diagrama de Nyquist (Figura 4.27 A) é possível observar que o valor da impedância total diminui com o aumento do tempo de imersão da amostra no eletrólito. Nas primeiras horas de imersão observa-se que o valor da impedância diminui abruptamente, devido à penetração do eletrólito no filme. A partir de 24 horas de imersão o processo torna-se mais lento, devido às reações do eletrólito na interface filme/substrato.

O diagrama de Bode $\log |Z| \times \log f$ (Figura 4.27 B) mostra em baixas frequências que a amostra revestida apresenta valor do módulo de impedância maior do que o aço “galvannealed” sem revestimento, no entanto, se comparado ao aço “galvannealed” fosfatizado, que é referência de pré-tratamento para este aço, o valor do módulo da impedância só é maior até 3 horas de imersão no eletrólito.

Os valores do ângulo de fase no diagrama de Bode (Figura 4.27 C) para a amostra revestida é superior a 50° por larga faixa de frequência indicando o efeito barreira do filme, já que as constantes de tempo aparecem no mesmo intervalo de frequência.

A Tabela 4.15 mostra os valores de R_p obtidos sequencialmente a cada medida de EIS. É possível observar que os valores de R_p diminuem com o aumento do tempo de imersão da amostra no eletrólito. Os resultados obtidos pela técnica de R_p são concordantes com os resultados obtidos pela técnica de EIS.

Tabela 4. 15- Medidas de resistência de polarização linear obtidas em imersão em solução $0,1 \text{ mol.L}^{-1}$ de NaCl.

Amostras	R_p (kohm.cm ²)
“Galvannealed”	1,9
“Galvannealed” Fosfatizado	28,3
1 hora	25,7
3 horas	14,2
6 horas	9,8
24 horas	4,7
48 horas	3,5

Os resultados eletroquímicos mostraram que o filme de silano BTSPA retarda o processo de corrosão do aço “galvannealed”.

4.2.5.1. Caracterização superficial do aço galvannealed tratado ou não com filmes de polissilanos

4.2.5.1.1. *Microscopia óptica*

A Figura 4.28 mostra as imagens de microscopia óptica do aço “galvannealed” sem revestimento (Figura 4.28 A) e aço “galvannealed” pré-tratado com filme de silano BTSPA na melhor condição de obtenção (Figura 4.28 B). As imagens foram obtidas após 48 horas de imersão em solução de NaCl 0,1 mol L⁻¹ para avaliar a degradação do filme. Após 48 horas de ataque eletroquímico é possível observar que o processo de corrosão da amostra revestida com filme de silano BTSPA (Figura 4.28 B) é menos intenso do que na amostra sem revestimento (Figura 4.28 A), indicando que o filme de silano confere proteção contra à corrosão do aço “galvannealed”.

Figura 4. 28 – Imagens de microscopia óptica do aço “galvannealed” sem revestimento (A) e do aço “galvannealed” pré-tratado com filme de silano BTSPA na melhor condição (B). As imagens foram obtidas após 48 horas de imersão em solução de NaCl 0,1 mol L⁻¹.

Analizando os resultados eletroquímicos e as imagens de microscopia óptica, pode-se afirmar que o filme de silano BTSPA depositado sobre a superfície do aço “galvannealed”, submetido a um ataque eletroquímico, confere certa proteção ao substrato, mas não evita o ataque; ele simplesmente ocorre de forma menos intensa.

4.3. Filmes de silano BTESPT sobre aço “galvannealed”

4.3.1. Estudo da influência das condições de hidrólise nas propriedades protetoras do filme de BTESPT

O segundo silano estudado para formação de filme sobre o aço “galvannealed” foi o sulfossilano, BTESPT, e nos testes preliminares percebeu-se que para a solução solvente utilizada (50/50% m/m água/etanol), não era possível obter um filme que curasse a 150 °C por 40 minutos e conferisse proteção ao aço “galvannealed”. Em vista de já se ter feito estudo [57] usando outro bissilano não funcional, o BTSE, que puro também não conferia proteção ao aço-carbono, mas quando aditivado com íons de cério (IV) a proteção conferida era aumentada por um fator entre 10 e 100 vezes, resolveu-se testar a adição de íons cério (IV) ao BTESPT. Os resultados foram surpreendentemente melhores (conseguiu-se obter um filme reticulado) e o estudo da hidrólise foi feito com a adição fixa de 200 ppm do sal hexanitrito cerato (IV) de amônio (CAN) correspondente a 50 ppm de íons cério (IV).

O estudo das condições de hidrólise do BTESPT foi realizado com alguns parâmetros fixos já testados e utilizados em outros estudos [44,45,49,55-59], tais como: 2 minutos de tempo de permanência do substrato na solução hidrolisada de silano, 40 minutos de tempo de cura em estufa, temperatura de cura em estufa de 150°C e 50 ppm de íons Ce (IV).

4.3.1.1. Ensaios eletroquímicos

4.3.1.1.1. Medidas de potencial de circuito aberto

As curvas de potencial de circuito aberto (E_{OC}) em função do tempo obtidas para as amostras de aço “galvannealed”, aço fosfatizado e para as amostras revestidas com filme de BTESPT e 50 ppm de íons Ce (IV), durante três horas de imersão para estabilização do potencial em solução de NaCl 0,1 mol.L⁻¹ são apresentadas na Figura 4.29, e seus respectivos valores de E_{OC} após três horas de imersão são apresentados na Tabela 4.16. Os valores de

E_{OC} das amostras revestidas são muito próximos e, após três horas de imersão começam a atingir a estabilização.

Figura 4. 29-Monitoramento do E_{OC} com o tempo para as amostras revestidas com BTESPT em: diferentes pHs (A), diferentes tempos de hidrólise (B) e diferentes concentrações de silano BTESPT (C), obtidas em solução de NaCl $0,1 \text{ mol.L}^{-1}$.

Tabela 4. 16– Potencial de circuito aberto (E_{oc}) de hidrólise e do pH de hidrólise do silano para o aço “galvannealed” tratado com BTESPT, após estabilização do potencial em três horas de imersão em NaCl 0,1 mol.L⁻¹.

Amostras	E_{oc} vs Ag/AgCl / V
Aço “Galvannealed”	-0,873
Aço “Galvannealed” Fosfatizado	-0,848
Aço “galvannealed” revestido com 3%BTESPT pH 4,0 e 135 minutos de hidrólise	-0,843
Aço “galvannealed” revestido com 3%BTESPT pH 6,5 e 135 minutos de hidrólise	-0,860
Aço “galvannealed” revestido com 3%BTESPTpH 4,0e 45 minutos de hidrólise	-0,845
Aço “galvannealed” revestido com 3%BTESPT pH 4,0 e 90 minutos de hidrólise	-0,839
Aço “galvannealed” revestido com 3%BTESPT pH 4,0 e 135 minutos de hidrólise	-0,843
Aço “galvannealed” revestido com 1%BTESPT pH 4,0 e 135 minutos de hidrólise	-0,840
Aço “galvannealed” revestido com 2%BTESPT pH 4,0 e 135 minutos de hidrólise	-0,854
Aço “galvannealed” revestido com 3%BTESPT pH 4,0 e 135 minutos de hidrólise	-0,843

4.3.1.1.2. Medidas de espectroscopia de impedância eletroquímica, EIS

As medidas de espectroscopia de impedância eletroquímica (EIS) foram obtidas após três horas de imersão. A Figura 4.30 mostra os resultados de EIS fixando a concentração de BTESPT em 3% com 50 ppm de íons Ce (IV) e o tempo de hidrólise em 135 minutos e variando o pH da solução de hidrólise. O tempo de permanência do substrato na solução hidrolisada de silano foi de 2 minutos. No diagrama de Nyquist (Figura 4.30A), é possível observar, pelo diâmetro do arco capacitivo, que a impedância total aumenta para o menor valor de pH, ou seja, a $Z'_{4,0} > Z'_{6,5}$, e é possível observar que o módulo de impedância das amostras revestidas com o silano BTESPT + cério (IV) aumenta em duas ordens de grandeza a impedância do aço não revestido. Pelo diagrama de Bode de $|Z| \times \log f$ (Figura 4.30B), em baixas frequências

observa-se com maior nitidez o valor do módulo de impedância do aço “galvannealed” e que a impedância total dos filmes aumenta com a diminuição do pH. Os resultados obtidos com as amostras revestidas com o BTESPT são sempre superiores aos obtidos para o aço “galvannealed” fosfatizado, que é referência de pré-tratamento para esse aço. A análise dos valores de ângulo de fase do diagrama de Bode (Figura 4.30 C), para as amostras revestidas com silano, mostra um ângulo de fase maior e acima de 70° , indicando o efeito barreira.

Figura 4. 30 - Diagramas de Nyquist (A) e de Bode ((B) e (C)) do aço “galvannealed”, aço “galvannealed” fosfatizado e aço “galvannealed” com filme de 3% BTESPT+50 ppm ions Ce (IV) para diferentes pHs e 135 minutos de hidrólise, obtidos após três horas de imersão em solução de NaCl 0,1 mol.L⁻¹.

A Figura 4.31 mostra os resultados fixando a concentração de BTESPT em 3% e o pH da solução de hidrólise em 4,0 e variando o tempo de hidrólise da solução,. No diagrama de Nyquist (Figura 4.31A), é possível observar, pelo diâmetro do arco capacitivo, que a impedância real aumenta com o aumento do tempo de hidrólise, ou seja, $Z'_{135} > Z'_{45} > Z'_{90}$. O diagrama de Bode $\log |Z| \times \log$

f, (Figura 4.31B), em baixas frequências, mostra o valor da impedância total do aço “galvannealed” e que, em todas as condições utilizadas a impedância total aumenta com o aumento do tempo de hidrólise. Já no diagrama de Bode com ângulo de fase x log f (Figura 4.31 C), verifica-se o mesmo comportamento descrito na Figura 4.30 C, com os corpos de prova revestidos com filmes de silano apresentando valor de ângulo de fase maior que 75° , sempre superiores ao do aço fosfatizado, mostrando a excelente ação de barreira do filme de silano aditivado com cério (IV).

Figura 4. 31 - Diagramas de Nyquist (A) e de Bode ((B) e (C)) do aço “galvannealed”, aço “galvannealed” fosfatizado e aço “galvannealed” com filme de 3% BTESPT+50 ppm íons Ce (IV) para diferentes tempos de hidrólise e pH 4,0, obtidos após três horas de imersão em solução de NaCl 0,1 mol.L⁻¹.

A Figura 4.32 mostra os resultados fixando o tempo de hidrólise em 135 minutos e o pH da solução de hidrólise em 4,0 e variando as concentrações de BTESPT. No diagrama de Nyquist (Figura 4.32 A), é possível observar, pelo arco capacitivo, que a impedância real aumenta com o aumento da

concentração de silano, ou seja, $Z'_{3,0} > Z'_{2,0} > Z'_{1,0}$. No diagrama de Bode $\log |Z|$ x $\log f$ (Figura 4.32 B), em baixas frequências observa-se o valor da impedância total do aço “galvannealed” com e sem revestimento e que em todas as condições utilizadas a impedância real aumenta com o aumento da concentração de silano empregada. O ângulo de fase do diagrama de Bode (Figura 4.32 C), mostra comportamento similar ao descrito na Figura 4.30 C com ângulos de fase superiores a 70° por larga faixa de frequências.

Figura 4. 32 - Diagramas de Nyquist (A) e de Bode ((B) e (C)) do aço “galvannealed”, aço “galvannealed” fosfatizado e aço “galvannealed”revestido com filme feito em diferentes concentrações de BTESPT+50 ppm íons Ce (IV), 135 minutos de hidrólise e pH 4,0, obtidos após três horas de imersão em solução de NaCl 0,1 mol.L⁻¹.

4.3.1.1.3. Levantamento das curvas de polarização potenciodinâmicas

As curvas de polarização obtidas após 200 minutos de imersão em solução de NaCl 0,1 mol.L⁻¹ do aço “galvannealed”, aço “galvannealed” fosfatizado e aço “galvannealed” com filme de BTESPT, estão representadas

na Figura 4.33. As curvas catódicas e anódicas foram obtidas na mesma área da amostra e com potencial crescente para todas as amostras.

Figura 4. 33 - Curvas de polarização do aço “galvannealed”, aço “galvannealed” fosfatizado e aço “galvannealed” revestido com BTESPT+50 ppm íons Ce (IV) para: diferentes pH (A), diferentes tempos de hidrólise (B) e diferentes concentrações de BTESPT (C), em meio aerado e após 200 minutos de imersão em solução $0,1\text{mol.L}^{-1}$ de NaCl, com velocidade de varredura $vv=0.5 \text{ mV.s}^{-1}$.

Verifica-se na Figura 4.33 que os potenciais de corrosão do aço “galvannealed” revestido com BTESPT apresentam valores muito próximos e levemente maiores do que os potenciais do aço “galvannealed” e do aço “galvannealed” fosfatizado. É possível observar ainda que a parte catódica das curvas com e sem filme de silano apresentam corrente limite indicando a reação catódica de redução de oxigênio dissolvido no eletrólito. Na Figura 4.33 A fixando a concentração de BTESPT em 3% e o tempo de hidrólise em 135 minutos e variando o pH da solução de hidrólise, é possível observar que a amostra usando pH 4,0 apresentou o melhor efeito barreira contra à penetração do eletrólito do que a amostra preparada em pH 6,5, e, conseqüentemente, o menor valor de densidade de corrente de corrosão. Na

Figura 4.33 B fixando a concentração de BTESPT em 3% e o pH da solução de hidrólise em 4,0 e variando o tempo de hidrólise da solução, observa-se que o menor valor de densidade de corrente de corrosão ocorre para o tempo de hidrólise de 135 minutos, apresentando o melhor efeito barreira contra a penetração do eletrólito. Na Figura 4.33 C fixando o pH da solução de hidrólise em 4,0 e o tempo de hidrólise em 135 minutos e variando a concentração de silano, é possível observar que a amostra com 3% de BTESPT apresenta a menor densidade de corrente de corrosão e conseqüentemente o melhor efeito barreira.

O resultado obtido de impedância, na melhor condição de obtenção do filme foi da ordem de $10^5 \Omega \text{ cm}^2$, enquanto que na literatura os valores para o aço galvanizado estão na ordem de 10^6 a $10^7 \Omega \text{ cm}^2$ [24,39,43,53,63,78,66]. No entanto, as condições de obtenção do filme e o substrato utilizado neste estudo são diferentes das condições utilizadas nos trabalhos da literatura.

Os resultados eletroquímicos mostraram que a melhor condição de hidrólise para obtenção do filme de silano BTESPT aplicado como pré-tratamento ao aço “galvannealed” é: 3% de silano, pH 4,0 e 135 minutos de hidrólise, aliados às condições fixas de 50 ppm de íons de Ce (IV), 2 minutos de permanência do substrato na solução hidrolisada e cura em estufa a 150°C por 40 minutos.

4.3.1.2. Análise estatística da influência das variáveis de resposta impedância real à 30 mHz, densidade de corrente de corrosão e ângulo de contato

Foi feito um projeto fatorial de experimentos com duas variáveis independentes (concentração de silano e tempo de hidrólise) em três níveis de variação cada uma (concentração de silano= 1 %, 2 % e 3 %; tempo de hidrólise = 45 minutos, 90 minutos e 135 minutos), $3^2=9$ experimentos, em uma combinação fatorial com uma variável independente (pH da solução) em dois níveis de variação (pH 4,0 e 6,5), $2^1=2$ experimentos, totalizando 18 experimentos, que foram realizados em ordem aleatória para evitar a influência dos erros determinados pela ordem de realização dos ensaios.

As variáveis foram utilizadas em sua forma codificada e já foram apresentadas as relações para seu cálculo no item 3.3.2.1 do capítulo de Materiais e Métodos. A matriz de ensaios é mostrada na Tabela 4.17.

4.3.1.2.1. Resultados da variável de resposta impedância real a 0,030 Hz

Os resultados encontrados das variáveis dependentes (impedância real a 0,030 Hz, densidade de corrente de corrosão e ângulo de contato), para cada ensaio da matriz de ensaios, estão reunidos na Tabela 4.17.

Realizando-se a análise estatística (software Statistica v.7.1.) dos dados encontrados para a resposta impedância real a 0,030 Hz foi possível estabelecer um modelo matemático/estatístico que representa a variação da impedância, como resposta, com o tempo de hidrólise (x_1), concentração de silano (x_2) e pH da solução (x_3), como representado na Equação 4.4.

A Tabela 4.18 mostra o efeito de cada variável independente e suas relações lineares e quadráticas na variável resposta de impedância real que influencia o modelo. Analisando os baixos valores de probabilidade p , as variáveis, x_1 , x_2 e x_3 são significativas para o nível de significância 0,05 (o que significa nível de confiança de 95 %) assim como as relações lineares entre $x_1.x_2$ e $x_2.x_3$. Para os termos quadráticos (x_1^2) e (x_2^2), o nível de confiança é de 81,2% e 84,7% respectivamente, sendo este valor maior que o limite mínimo (80%) descrito por Box [111]. Então, as variáveis quadráticas (x_1^2) e (x_2^2) podem ser consideradas no modelo descrito pela Equação 4.4.

$$Z_{est} = 55,27 + 25,63x_1 + 44,71x_2 - 14,69x_3 + 19,81x_1x_2 - 23,51x_2x_3 - 7,85x_1^2 - 8,60x_2^2$$

Equação (4.4)

onde Z_{est} = valor estimado da impedância.

O modelo apresenta coeficientes e efeitos de valores elevados comprovando que o filme de BTESPT aditivado com cério (IV) é muito mais protetor que os filmes com BTSPA.

Tabela 4. 17-Matriz de ensaios para as variáveis independentes: concentração de silano, tempo de hidrólise e pH da solução de hidrólise do BTESPT aditivado com 50 ppm de Ce (IV), tendo como resposta os valores da impedância real a 0,030 Hz, da densidade de corrente de corrosão e do ângulo de contato. (BTESPT)

Variáveis Independentes				Variáveis Dependentes		
Número de Ensaio	Tempo de hidrólise (min)	Concentração de Silano BTESPT (%m/m)	pH da solução de hidrólise	Impedância a 0,030 Hz ($k\Omega\text{ cm}^2$)	Densidade de Corrente de Corrosão (10^{-7} A cm^{-2})	Ângulo de Contato (graus)
Aço "Galvannealed"				1,7	112,0	60,9
Aço "Galvannealed" Fosfatizado				6,1	34,0	93,8
1	45 (-1)	1,0 (-1)	4,0 (-1)	3,4	110,0	83,8
2	45 (-1)	1,0 (-1)	6,5 (+1)	6,6	4,5	84,6
3	45 (-1)	2,0 (0)	4,0 (-1)	51,4	9,1	103,2
4	45 (-1)	2,0 (0)	6,5 (+1)	28,3	12,0	98,2
5	45 (-1)	3,0 (+1)	4,0 (-1)	90,4	1,3	110,6
6	45 (-1)	3,0 (+1)	6,5 (+1)	29,2	16,0	101,5
7	90 (0)	1,0 (-1)	4,0 (-1)	10,5	29,0	85,8
8	90 (0)	1,0 (-1)	6,5 (+1)	20,9	2,8	90,7
9	90 (0)	2,0 (0)	4,0 (-1)	27,3	12,0	91,1
10	90 (0)	2,0 (0)	6,5 (+1)	19,9	16,0	88,8
11	90 (0)	3,0 (+1)	4,0 (-1)	136,9	2,3	116,6
12	90 (0)	3,0 (+1)	6,5 (+1)	53,3	5,2	103,4
13	135 (+1)	1,0 (-1)	4,0 (-1)	28,1	12,0	95,9
14	135 (+1)	1,0 (-1)	6,5 (+1)	28,3	8,6	100,6
15	135 (+1)	2,0 (0)	4,0 (-1)	57,7	7,5	107,6
16	135 (+1)	2,0 (0)	6,5 (+1)	78,2	5,0	107,6
17	135 (+1)	3,0 (+1)	4,0 (-1)	224,0	1,5	129,5
18	135 (+1)	3,0 (+1)	6,5 (+1)	100,5	1,5	113,2

O modelo apresenta um coeficiente de determinação $R^2=91,6\%$, significando que ele representa 91,6 % dos dados experimentais obtidos, podendo ser considerado um modelo muito bom.

Verifica-se também que para o tempo de hidrólise máximo, alta concentração de silano e baixo pH obtem-se o maior valor de impedância

(ensaio n^o 17 da Tabela 4.17), indicando que o tempo de hidrólise (x_1) e a concentração de silano (x_2) tem efeito positivo enquanto que o pH (x_3) tem efeito negativo no modelo (a diminuição do pH leva a valores altos de impedância), representado pelos sinais negativos dos coeficientes do modelo na Equação 4.4. Também é possível observar um efeito negativo do pH da solução de hidrólise (x_3) na resposta da impedância indicado pelo sinal negativo do efeito estimado apresentado no gráfico pareto (Figura 4.34).

Tabela 4. 18– Coeficientes de regressão do modelo e efeitos das variáveis: tempo de hidrólise, concentração de silano BTESPT com 50ppm de Ce (IV) e pH da solução para a resposta da impedância real (Z') a 0,030 Hz.

Variável Independente	Efeito	Coeficiente	Desvio Padrão	t – valor	p – valor
Termo Constante	55,27	55,27	5,20	10,63	0,0000
Tempo de Hidrólise x_1	51,25	25,63	6,37	4,02	0,0030
Tempo de Hidrólise x_1^2	-15,71	-7,85	5,51	-1,42	0,1881
Concentração de Silano x_2	89,42	44,71	6,37	7,02	0,0001
Concentração de Silano x_2^2	-17,20	-8,60	5,51	-1,56	0,1531
pH da Solução x_3	-29,39	-14,69	5,20	-2,83	0,0198
$x_1 * x_2$	39,63	19,81	7,80	2,54	0,0317
$x_1 * x_3$	-3,62	-1,81	6,37	-0,28	0,7828
$x_2 * x_3$	-47,02	-23,51	6,38	-3,69	0,0050

Coeficiente de determinação $R^2 = 91,6 \%$

A Tabela 4.19 mostra a análise de variância da regressão do modelo para os valores de impedância real (Z'). É possível estabelecer o coeficiente $R^2 = 0,916$ que mostra a proporção de pontos que se encaixam no modelo proposto (Equação 4.4) e para os graus de liberdade do modelo, a determinação do coeficiente ajustado é $R_{adj}^2 = 0,841$, revelando a qualidade e adequação do modelo obtido. O valor de p muito baixo e indica a adequação e significância do modelo.

Tabela 4. 19—Análise de variância para o modelo a partir dos valores da impedância real (Z') a 0,030 Hz.

Fonte	Graus de liberdade	Soma dos quadrados	Média quadrática	F-	p-valor
Modelo	9-1	47735,12	5966,89	12,26	0,000522
Residual (erro)	18-9	4379,45	486,61		
Total	18	52114,57

p=0,05

Efeito Estimado (Valor Absoluto)

Figura 4. 34 -Gráfico pareto para a resposta impedância real (Z') em função das variáveis codificadas para o silano BTESPT com 50ppm de Ce (IV).

A Figura 4.34 mostra o gráfico pareto para os valores estimados no modelo (Equação 4.4), onde $p = 0,05$, indicado pela linha tracejada, mostra que as barras que ultrapassam esse valor se referem aos parâmetros analisados que interferem ou influenciam de forma significativa na obtenção de filmes com altos valores de impedância, ou seja, resistentes à corrosão. O nível de

probabilidade, p , menor que 0,05 (à direita da linha tracejada vertical) indica que o tempo de hidrólise (x_1), a concentração de silano (x_2), o pH da solução (x_3), a interação linear pH da solução x concentração de silano ($x_2 \cdot x_3$) e o termo quadrático concentração de silano (x_2^2), apresentam probabilidade de 95 % de serem significativos para o modelo, ou seja, influenciam ou interferem fortemente na qualidade do filme formado. A variável que exerce a mais forte influência e positiva é a concentração de silano (efeito +89,42, ver Tabela 4.18)

Figura 4. 35- Superfície de resposta dos valores da impedância real (Z') em função das variáveis codificadas concentração de silano BTESPT (x_2) e tempo de hidrólise (x_1) para o pH 4,0.

Na Figura 4.35 é possível observar a superfície de resposta para a impedância real em função dos valores codificados (concentração de silano e tempo de hidrólise), sendo o pH da solução de hidrólise considerado como a variável no ponto mínimo (-1) correspondente a 4,0. Os valores positivos e codificados de tempo de hidrólise e concentração de silano representam, respectivamente, que se necessita de maior tempo de hidrólise e alta concentração de silano. A superfície de resposta mostra curvatura e isso é consequência de existirem interações quadráticas significativas no modelo. Os maiores valores da impedância são observados nos valores maiores de tempo de hidrólise e maiores de concentração de silano, indicando que para uma maior proteção contra a corrosão, avaliada pelos maiores valores de impedância real a 0,030 Hz, os filmes de silano devem ser obtidos em tempo de hidrólise elevado (135 minutos) e alta concentração de silano (3 %). A Figura

4.36 mostra a regressão linear entre os valores observados e os valores preditos pelo modelo. O valor de R^2 é 91,6 % e indica a proximidade dos dados experimentais ao modelo (Equação 4.4), mostrando o quanto o modelo é adequado e significativo [111].

Figura 4. 36- Valores preditos e observados e os resíduos do modelo da impedância real (Z') como resposta para o silano BTESPT com 50 ppm de Ce (IV).

4.3.1.2.2. Resultados da variável resposta densidade de corrente de corrosão, i_{corr}

Os resultados da variável resposta *densidade de corrente de corrosão* (i_{corr}), estão reunidos na Tabela 22 e permitiram a obtenção do modelo matemático/estatístico através do software Statistica v.7.1.(Tabela 4.20) representado pela Equação 4.5.

$$i_{corr} = 108,17 + 4,50x_1 + 2,33x_2 + 0,72x_3 \quad \text{Equação (4.5)}$$

onde i_{corr} = valor estimado para a densidade de corrente de corrosão.

A Tabela 4.20 mostra os efeitos de cada variável e suas relações lineares e quadráticas na variável dependente i_{corr} . Observa-se que pelos pequenos valores de probabilidade, p , duas variáveis x_1 , tempo de hidrólise e x_2 , concentração de silano, são significativas para o nível de significância 0,05 (o que significa nível de confiança de 95 %). A variável pH da solução (x_3) apresentou nível de confiança de 81,5 %, o mais baixo, e será considerada no modelo por estar acima de 80 % [111].

Verifica-se também para a resposta i_{corr} que para o tempo de hidrólise máximo, alta concentração de silano e baixo pH obtém-se o menor valor de densidade de corrente de corrosão (ensaio n.º 17 da Tabela 4.17), indicando que o tempo de hidrólise (x_1), a concentração de silano (x_2) e o pH (x_3) têm efeito positivo no modelo, salientando-se o baixo valor positivo para o coeficiente pH (x_3) que está representado pelos sinais positivos dos coeficientes do modelo. A análise do gráfico pareto (Figura 4.37) confirma o efeito positivo das variáveis tempo de hidrólise (x_1), concentração de silano (x_2) e pH (x_3) e verifica-se o mais baixo valor do nível de significância para a variável pH, mas considerada no modelo (Tabela 4.20).

Tabela 4. 20 – Coeficientes de regressão do modelo e os efeitos das variáveis: tempo de hidrólise do silano BTESPT com 50ppm de Ce (IV), concentração de silano e pH da solução, para a resposta densidade de corrente de corrosão.

Variável Independente	Efeito	Coeficiente	Desvio Padrão	t – valor	p – valor
Termo Constante	108,17	108,17	0,50	217,51	0,0000
Tempo de hidrólise x_1	9,00	4,50	0,61	7,39	0,0001
Tempo de hidrólise x_1^2	0,50	0,25	0,53	0,47	0,6482
Concentração de silano x_2	4,67	2,33	0,61	3,83	0,0050
Concentração de silano x_2^2	0,50	0,25	0,53	0,47	0,6482
pH da solução x_3	1,44	0,72	0,50	1,45	0,1845
$x_1 * x_2$	1,50	0,75	0,75	1,00	0,3441
$x_1 * x_2^2$	1,50	0,75	0,65	1,16	0,2791
$x_1 * x_3$	-1,33	0,68	0,61	1,09	0,3056
$x_2 * x_3$	-1,33	-0,67	0,61	-1,09	0,3056

Coeficiente de determinação $R^2 = 90,5 \%$

A Tabela 4.21 mostra a análise de variância da regressão para a resposta de densidade de corrente de corrosão (i_{corr}). É possível estabelecer o coeficiente $R^2 = 0,905$ que mostra a proporção de pontos que se encaixam no modelo proposto (Equação 4.5) e para os graus de liberdade do modelo, a determinação do coeficiente ajustado é $R_{\text{adj}}^2 = 0,799$. O valor de p baixo indica a adequação e significância do modelo.

Tabela 4. 21—Análise de variância para a resposta de densidade de corrente de corrosão (i_{corr}).

Fonte	Graus de liberdade	Soma dos quadrados	Média quadrática	F-relação	p-valor
Modelo	10-1	340,89	37,88	8,51	0,003058
Residual (error)	18-10	35,61	4,45		
Total	18	376,50			

A Figura 4.37 mostra o gráfico pareto para os valores estimados no modelo (Equação 4.5) confirmando que as variáveis mais importantes são a concentração de silano e tempo de hidrólise.

Figura 4. 37- Análise do gráfico pareto para a densidade de corrente de corrosão (i_{corr}) como resposta em função das variáveis codificadas.

Figura 4. 38- Superfície de resposta para densidade de corrente de corrosão (i_{corr}) em função das variáveis codificadas concentração de silano (x_2) e tempo de hidrólise (x_1), mantendo o pH no ponto mínimo (-1).

A Figura 4.38 apresenta a superfície de resposta para a densidade de corrente de corrosão em função dos valores codificados (concentração de silano e tempo de hidrólise), sendo o pH da solução considerado como a variável no ponto mínimo (-1) correspondente ao pH=4,0. Os valores positivos e codificados de concentração de silano e de tempo de hidrólise representam, respectivamente, alta concentração de silano e tempo de hidrólise alto. Os menores valores da densidade de corrente de corrosão são observados nos valores mais positivos de concentração e tempo de hidrólise, indicando que para uma maior proteção contra a corrosão, considerando os valores da densidade de corrente de corrosão, os filmes de silano devem ser obtidos na maior concentração de 3 % de silano e tempo de hidrólise máximo (135 minutos).

A Figura 4.39 mostra a dispersão dos pontos (valores observados) em relação a reta dos valores preditos (regressão linear). O valor do coeficiente de determinação R^2 é 90,5 %.

Figura 4. 39-Valores preditos e observados e os resíduos do modelo da densidade de corrente de corrosão (i_{corr}) como resposta.

4.3.1.2.3. Resultados da variável resposta ângulo de contato

Os resultados da variável resposta *ângulo de contato* estão reunidos na Tabela 4.17 e permitiu a obtenção do modelo matemático/estatístico usando o software Statistica v.7.1 para calcular o efeito de cada variável (Tabela 4.22), e está representado pela Equação 4.6.

$$\theta_{est} = 100,71 + 6,04x_1 + 11,12x_2 - 1,97x_3 - 4,08x_2x_3 - 3,48x_1^2 - 2,72x_1^2x_2^2$$

Equação (4.6)

onde θ_{est} = valor estimado do ângulo de contato.

A Tabela 4.22 mostra os efeitos de cada variável e suas relações lineares e quadráticas na variável resposta e que influencia o modelo. Observa-se que dos valores de nível de significância, p , as variáveis x_1 , x_2 e x_3 as interações x_2x_3 , $x_1^2x_2^2$ e o termo quadrático $(x_1)^2$ são significantes para o nível de significância 0,05 (o que significa nível de confiança de 95 %). As variáveis de maior influência e efeito positivo no modelo são a concentração de silano (efeito 22,23) e o tempo de hidrólise (efeito 12,08). A análise do gráfico pareto (Figura 4.40) mostra a influência ou efeito positivo das variáveis concentração de silano e tempo de hidrólise e o efeito negativo do pH (x_3). Saliente-se o elevado coeficiente de determinação do modelo obtido com a resposta ângulo

de contato, 97,2 %. Os melhores resultados de resistência à corrosão dos filmes de silano BTESPT, ou seja, maiores ângulos de contato devem ser obtidos para maiores concentrações de silano e maiores tempos de hidrólise. O fato das interações quadráticas entre essas variáveis, $x_1^2x_2^2$ e $(x_1)^2$ terem efeitos negativos, significa que haverá um ponto de ótimo (pois há curvatura no modelo) para essas variáveis, no presente caso a curvatura está na faixa de menores valores de ângulo de contato, indicando que somente nos valores máximos das variáveis é que se consegue o melhor resultado, mantendo o pH no valor mínimo de 4,0. Isso pode ser verificado na superfície de resposta do modelo (Figura 4.41).

Tabela 4. 22–Coeficientes de regressão do modelo e os efeitos das variáveis: tempo de hidrólise, concentração de silano e pH da solução, para a resposta ângulo de contato.

Variável Independente	Efeito	Coeficiente	Desvio Padrão	t – valor	p – valor
Termo constante	100,71	100,71	0,66	152,14	0,0000
Tempo de Hidrólise	12,08	6,04	0,81	7,45	0,0000
x_1					
Tempo de Hidrólise	-6,96	-3,48	0,70	-4,96	0,0008
x_1^2					
Concentração de Silano	22,23	11,12	0,81	13,71	0,0000
x_2					
Concentração de Silano	-1,93	-0,97	0,70	-1,38	0,2018
x_2^2					
PH da Solução	-3,94	-1,97	0,66	-2,98	0,0155
x_3					
$x_1^2 * x_2^2$	-5,43	-2,72	0,74	-3,65	0,0053
$x_1 * x_3$	0,28	0,14	0,81	0,17	0,8651
$x_2 * x_3$	-8,17	-4,08	0,81	-5,04	0,0007

Coeficiente de determinação $R^2 = 97,2 \%$

Figura 4. 40- Gráfico pareto para o ângulo de contato (θ) como resposta em função das variáveis codificadas.

A Tabela 4.23 mostra a análise de variância da regressão para os valores de ângulo de contato (θ). É possível estabelecer o coeficiente $R^2 = 0,972$ que mostra a proporção de pontos que se encaixam no modelo proposto (Equação 39) e para os graus de liberdade do modelo, a determinação do coeficiente ajustado é $R_{adj}^2 = 0,948$, que indica a adequação e qualidade do modelo. O valor muito baixo de p indica a adequação e significância do modelo.

Tabela 4. 23—Análise de variância do modelo para os valores de ângulo de contato.

Fonte	Graus de liberdade	Soma dos quadrados	Média quadrática	F-relação	p-valor
Modelo	9-1	2504,83	313,10	39,68	0,000004
Residual (error)	18-9	70,98	7,89		
Total	18	2575,81

Figura 4. 41- Superfície de resposta dos valores de ângulo de contato (θ) em função das variáveis codificadas concentração de silano (x_2) e tempo de hidrólise (x_1) para pH 4,0.

A Figura 4.41 apresenta a superfície de resposta para a resposta ângulo de contato em função dos valores codificados (concentração de silano e tempo de hidrólise), sendo o pH considerado como a variável no ponto mínimo (-1) correspondente pH=4,0. Os maiores valores de ângulo de contato são observados nos valores mais positivos de tempo de hidrólise e mais positivos de concentração de silano, indicando que para uma maior proteção a corrosão, considerando os valores de ângulo de contato, os filmes de silano devem ser obtidos na concentração de 3 % de silano e tempo de hidrólise (135 minutos). Resultado coerente com aquele obtido para a resposta impedância.

Figura 4. 42- Valores preditos e observados e os resíduos do modelo do ângulo de contato (θ) como resposta.

A Figura 4.42 mostra a dispersão dos pontos (valores observados) em relação a reta dos valores preditos (regressão linear). O valor do coeficiente de determinação R^2 é elevado, sendo 97,2 %, mostrando a adequação do modelo aos resultados experimentais obtidos.

Os resultados obtidos indicam que as respostas impedância, densidade de corrente de corrosão e ângulo de contato são coerentes entre si quando indicam as variáveis tempo de hidrólise, concentração de silano e pH da solução de hidrólise como significativas para a determinação da condição de hidrólise na obtenção do filme de silano BTESPT.

No estudo da hidrólise do silano BTESPT aditivado com íons cério (IV) os resultados de impedância, densidade de corrente de corrosão e ângulo de contato indicando que o filme de BTESPT + Ce (IV) são superiores àqueles do silano BTSPA.

A ferramenta estatística de projeto fatorial de experimentos mostrou-se muito adequada para estabelecer as melhores condições de obtenção dos filmes dos silanos estudados.

As definições do pH ácido (4,0) e a hidrofobicidade do filme de silano BTESPT, pelo projeto estatístico, estão de acordo com Yuan e Van Ooij (1997) [35] para substratos de zinco e Aquino (2006) [44] para aço carbono.

Os resultados dos ensaios eletroquímicos de EIS e curvas de polarização mostraram coerência total com os resultados dos efeitos das variáveis obtidos do estudo estatístico com projeto fatorial de experimentos. Esse fato reforça a importância do uso da ferramenta estatística no estudo e otimização das condições de obtenção dos filmes de silanos.

Os resultados obtidos comprovam a ação benéfica da adição de íons cério (IV) no desempenho do silano BTESPT sobre aço “galvannealed”.

A melhor condição de obtenção do filme de silano BTESPT como pré-tratamento para o aço “galvannealed”, para as condições estudadas, é 3 % de silano BTESPT em pH 4,0 e 135 minutos de hidrólise da solução.

4.3.1.3. Caracterização da superfície do aço “galvannealed” pré-tratado com filme de BTESPT

4.3.1.3.1. Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)

A Figura 4.43 A mostra a imagem de elétrons retroespalhados do aço “galvannealed” revestido com BTESPT antes da imersão no eletrólito e os espectros correspondentes de EDS de dois pontos indicados (áreas 1 e 2 da superfície), mostrando que há regiões onde o filme é mais espesso (área 2) e outras onde o filme é mais fino (área 1). A espessura do filme é deduzida pela intensidade do pico do elemento Si que é maior na área 2. Outra evidência da espessura maior do filme na área 2 é a menor intensidade do pico de Zn e Fe relativos ao substrato (revestimento de zinco sobre aço) nessa região. A área 2 é a região onde estão os bastonetes típicos da microestrutura (ver Figura 4.1 B). A área 1 apresenta o espectro mostrando picos mais intensos de Zn e aparece o pico de Al, elemento adicionado ao banho de zinco para retardar o crescimento de fases ricas em Zn-Fe, permitindo o aparecimento da fase η (eta) a mais rica em zinco. O pico de enxofre é mais intenso na região 2 dos bastonetes, talvez explicando a cor mais escura dessa região e a maior afinidade da fase zeta pelo enxofre do BTESPT. A Figura 4.43 B mostra a imagem de elétrons secundários da superfície do aço “galvannealed” revestido com BTESPT após 24 horas de imersão em solução de NaCl 0,1 mol.L⁻¹. Comparando a Figura 4.43 B com a Figura 4.17 C, é possível observar que o aço “galvannealed” sem filme de silano (Figura 4.17 C) apresenta uma quantidade mais elevada de produtos da corrosão indicando que o eletrólito ataca esta amostra mais facilmente do que a amostra revestida com BTESPT (Figura 4.43 B), indicando que o filme de BTESPT se comporta como uma barreira eficiente contra a corrosão para o aço “galvannealed”. Comparando as Figura 4.43 B e Figura 4.17 F é possível verificar que o aço revestido com o silano BTESPT resiste à corrosão por mais tempo que o aço revestido com o silano BTSPA, pois a formação de produtos de corrosão na amostra revestida com BTESPT é menos intensa que no aço “galvannealed” revestido com BTSPA.

Figura 4. 43- Imagens de MEV de: (A) imagem de elétrons retroespalhados e espectro de EDS do aço “galvannealed” com filme de BTESPT antes e (B) depois da imersão por 24 horas em solução 0,1 mol.L⁻¹ NaCl.

Conclui-se que a melhor condição de obtenção do filme de silano BTESPT nas condições estudadas e aplicado como pré-tratamento para o aço

galvannealed” é 3% de silano BTESPT, pH 4,0, 50 ppm de íons Ce (IV), solução solvente de 50% em massa de água/etanol, 135 minutos de hidrólise e cura em estufa a 150 °C por 40 minutos. Pode-se afirmar também que as micrografias mostraram que o filme de silano BTESPT confere proteção ao aço “galvannealed” se comparado à condição sem pré-tratamento e uma maior proteção se comparado ao pré-tratamento com filme de silano BTSPA.

É importante ressaltar que a obtenção do filme de silano BTESPT aplicado ao aço “galvannealed”, nas condições estudadas de 50% em massa de água/etanol, só foi possível com adição de íons cério.

4.3.2. Estudo da influência da concentração de íons Ce (IV) na obtenção do filme de BTESPT

Sabe-se que durante a hidrólise dos silanos é formado o silanol (Si-OH), que apresenta características parecidas aos álcoois, que podem reagir com cátions radicais de compostos orgânicos e inorgânicos. O efeito dos íons Ce (IV) na formação do filme está em aumentar a condensação dos grupos silanois, além disso, os íons de Ce (IV) são reduzidos a íons Ce (III) no processo e sua presença dá habilidades de *self-healing* (auto regeneração) para o filme de sulfossilano obtido [55-57].

Sendo assim, foi feito um estudo adicionando-se diferentes concentrações de íons Ce (IV) para determinar em qual concentração de íons Ce (IV) é possível obter o filme mais protetor do silano BTESPT. O filme foi obtido adicionando-se 25 ppm, 50 ppm ou 75 ppm de íons Ce (IV) à solução solvente de água/etanol contendo 3 % de silano BTESPT. A solução foi hidrolisada por 135 minutos, o substrato foi imerso na solução hidrolisada de silano por um tempo de permanência de 2 minutos e o filme foi levado à cura na temperatura de 150 °C por 40 minutos, em estufa. A partir deste estudo, utilizou-se o *dip coating* para fazer a imersão das amostras na solução hidrolisada de silano, como descrito no item 3.3.2.2. de materiais e métodos.

4.3.2.1. Ensaios eletroquímicos

4.3.2.1.1. Medidas de potencial de circuito aberto

As curvas de potencial de circuito aberto (E_{OC}) em função do tempo para as amostras de aço “galvannealed” revestidas com BTESPT, para diferentes concentrações de íons Ce (IV), durante três horas de imersão para estabilização do potencial em solução de NaCl 0,1 mol.L⁻¹, estão representadas na Figura 4.43, e seus respectivos valores de E_{OC} são apresentados na Tabela 4.24.

A Figura 4.43 mostra que os potenciais das amostras aumentam gradualmente até aproximadamente 500 s quando então, começam a diminuir lentamente até atingir a estabilização. A lenta estabilização dos potenciais das amostras revestidas com BTESPT e Ce (IV) sugere a formação de uma camada mais compacta do filme com menos defeitos, retardando a penetração do eletrólito no filme e a chegada na interface “galvannealed”/eletrólito[55,56]

Figura 4. 44- Monitoramento do E_{OC} com o tempo para as amostras revestidas com silano BTESPT aditivado com diferentes concentrações de íons Ce (IV), em solução de NaCl 0,1 mol L⁻¹.

Os valores dos potenciais das amostras revestidas com íons Ce (IV) são mais positivos do que as amostras sem revestimento (“galvannealed”) ou com revestimento comercial (fosfatizado), como mostra a Tabela 4.24. O maior valor de E_{OC} foi obtido para 50 ppm de íons Ce (IV) provavelmente devido à presença de uma camada mais compacta e homogênea do filme [55,56].

Os valores para o aço “galvannealed” e aço “galvannealed” fosfatizado foram medidos e servem como referência. A presença do filme de BTESPT

com íons de Ce (IV), eleva os valores de potencial de circuito aberto, mostrando que confere proteção ao substrato.

Tabela 4. 24– Potencial de circuito aberto (E_{oc}) para o aço “galvannealed” tratado com BTESPT aditivado com íons Ce (IV), após estabilização do potencial em três horas de imersão em NaCl 0,1 mol.L⁻¹.

Amostras	E_{oc} vs Ag/AgCl / V
Aço “Galvannealed”	-0,873
Aço “Galvannealed” Fosfatizado	-0,848
Aço “galvannealed” revestido com BTESPT aditivado com 25 ppm de íons Ce(IV)	-0,826
Aço “galvannealed” revestido com BTESPT aditivado com 50 ppm de íons Ce (IV)	-0,806
Aço “galvannealed” revestido com BTESPT aditivado com 75 ppm de íons Ce (IV)	-0,817

4.3.2.1.2. Medidas de espectroscopia de impedância eletroquímica

As medidas de espectroscopia de impedância eletroquímica (EIS) foram obtidas após três horas de imersão. Pelo diagrama de Nyquist (Figura 4.45A), é possível observar, pelo diâmetro do arco capacitivo, que a impedância total para a amostra com adição de 50 ppm de íons Ce (IV) é maior do que para as demais amostras com íons Ce (IV).

Em baixas frequências o diagrama de Bode $\log |Z| \times \log f$ (Figura 4.45B) mostra o valor do módulo da impedância do aço “galvannealed” com e sem revestimento. Verifica-se que em todas as condições utilizadas, o valor do módulo da impedância das amostras com filme é maior (exceto para 75 ppm de íons Ce (IV)) do que das amostras sem filme. As amostras revestidas com 25 ppm e 50 ppm de íons Ce (IV) apresentam uma maior resistência à corrosão devido à formação mais homogênea, compacta e resistente da camada do filme de silano, enquanto que a camada de filme formado para amostra revestida com 75 ppm de íons Ce (IV) provavelmente apresenta defeitos devido à precipitados de óxidos e hidróxidos de cério, facilitando a penetração do eletrólito no filme facilitando a sua chegada na interface “galvannealed”/eletrólito [55,56].

No diagrama de Bode, ângulo de fase (Figura 4.45C), verifica-se que as amostras revestidas com 25 ppm e 50 ppm de íons Ce (IV) apresentam duas constantes de tempo bem definidas, sendo uma em altas frequências (referente ao filme) e outra em baixas frequências (referente a interface “galvannealed”/eletrólito) [40,51,56-58]. Para as amostras revestidas com 25 ppm e 50 ppm de íons Ce (IV), observa-se um ângulo de fase acima de 70° , indicando um melhor efeito barreira. O aço “galvannealed” revestido com filmes de silano apresenta sempre maior valor de ângulo de fase que as amostras não revestidas, indicando também a proteção conferida ao aço.

Figura 4. 45- Diagramas de Nyquist (A) e de Bode ((B) e (C)) do aço “galvannealed”, aço “galvannealed” fosfatizado e aço “galvannealed” com filme de BTESPT aditivado com diferentes concentrações de íons Ce (IV), obtidos após três horas de imersão em solução de NaCl 0,1 mol.L⁻¹.

A Figura 4.46 representa o gráfico traçado para a amostra de aço “galvannealed” pré-tratada com filme de silano BTESPT com 75 ppm de íons Ce (IV), conforme o procedimento de Orazem et al.(2006) [119] e Bryan et al. (2010) [120], para determinar o número real de constantes de tempo, uma vez que pelo gráfico de Bode (Figura 4.45 C) só se nota a presença de duas

constantes de tempo. A amostra com 75 ppm de íons Ce (IV) apresenta três constantes de tempo bem definidas (Figura 4.45). A explicação para o aparecimento da terceira constante em frequências intermediárias se deve provavelmente à formação de uma camada de hidróxidos de Ce (III) entre o filme e o revestimento de zinco

Figura 4. 46— Determinação do número de constantes de tempo, de acordo com o procedimento apresentado por Orazem et al.(2006) e Bryan et al. (2010), a partir do diagrama de impedância apresentado na Figura 4.45.

4.3.2.1.3. Medidas de resistência de polarização linear

As medidas de resistência à polarização linear, obtidas após 200 minutos de imersão em solução de NaCl 0,1 mol L⁻¹ do aço “galvannealed”, aço “galvannealed” fosfatizado e aço “galvannealed” com filme de BTESPT com adição de diferentes concentrações de íons de Ce (IV), estão apresentadas na Tabela 4.25. O valor de R_p para as amostras revestidas com BTESPT aditivada com íons Ce (IV) é maior para 50 ppm de íons Ce (IV), confirmando suas melhores propriedades anticorrosivas em relação às demais condições.

Tabela 4. 25- Medidas de resistência de polarização, R_p, obtidas após 200 minutos de imersão em solução 0,1 mol.L⁻¹ de NaCl.

Amostras	R _p (kohm.cm²)
“Galvannealed”	1,6
“Galvannealed” Fosfatizado	25,3
BTESPT com 25 ppm Ce (IV)	25,8
BTESPT com 50 ppm Ce (IV)	184,9
BTESPT com 75 ppm Ce (IV)	5,5

4.2.2.1.4. Levantamento das curvas de polarização potenciodinâmicas

As curvas de polarização obtidas após 210 minutos de imersão em solução de NaCl $0,1 \text{ mol.L}^{-1}$ do aço “galvannealed”, aço “galvannealed” fosfatizado e aço “galvannealed” com filme de BTESPT aditivados com diferentes concentrações de íons Ce (IV), estão representadas na Figura 4.47. As curvas catódicas e anódicas foram obtidas na mesma área da amostra e com potencial crescente, para todas as amostras.

Figura 4. 47 - Curvas de Polarização do aço “galvannealed”, aço “galvannealed” fosfatizado e aço “galvannealed” revestido com BTESPT com diferentes concentrações de íons Ce (IV), em meio aerado e após 210 minutos de imersão em solução $0,1 \text{ mol.L}^{-1}$ de NaCl, com velocidade de varredura $vv=0.5 \text{ mV s}^{-1}$.

Os potenciais de corrosão (Figura 4.47) de todas as amostras pré-tratadas com filme de silano são maiores que os do aço “galvannealed” e aço “galvannealed” fosfatizado, que é referência de pré-tratamento para este aço.

A parte catódica das curvas com e sem filme de silano apresentam corrente limite indicando a reação catódica de redução de oxigênio dissolvido no eletrólito. A densidade de corrente catódica para a amostra revestida com filme de silano 50 ppm de íons Ce (IV) é menor do que a do aço “galvannealed” sem revestimento e aço “galvannealed” fosfatizado, enquanto que, as densidades de corrente para as amostras revestidas com filme de silano com 25 ppm e 75 ppm de íons Ce (IV) são menores do que a do aço “galvannealed” sem revestimento, mas maiores do que a do aço “galvannealed” fosfatizado.

A parte anódica das curvas para as amostras com filme de silano com 25 ppm e 50 ppm de íons Ce (IV) apresentam potenciais mais positivos e densidades de corrente anódica menores do que a do aço “galvannealed” e aço “galvannealed” fosfatizado.

As curvas para as amostras revestidas com íons Ce (IV) são mais polarizadas do que as sem revestimento, mostrando uma melhor resistência contra a corrosão. Isto provavelmente se deve ao fato de que quanto mais homogêneo é o filme, mais polarizada é a reação interfacial [55,56].

4.3.2.2. *Caracterização química dos filmes de sulfossilano*

4.3.2.2.1. *Espectroscopia na região do infravermelho (IR)*

A Tabela 4.26 apresenta algumas bandas de absorção importantes para caracterizar este tipo de silano, na faixa de comprimento de onda de 400 a 4000 cm^{-1} e a Figura 4.48 apresenta os espectros de infravermelho obtidos para as amostras de BTESPT sem e com íons Ce (IV), sem e com cura, em estufa, a 150°C por 40 minutos. Os espectros foram obtidos em amostras na forma de pó preparadas na temperatura ambiente, por dias de exposição ao ambiente até completa evaporação da solução.

Avaliando os espectros de infravermelho (Figura 4.48) e as bandas (Tabela 4.26), observamos que todas as amostras dos filmes estudados apresentam estruturas químicas semelhantes.

Tabela 4. 26- Bandas de absorção características do BTESPT no espectro do infravermelho.

Número de onda da banda (cm ⁻¹)	Atribuição da banda ao grupo	Intensidade
400-500	Deformação axial S-S	Fraca
500-600	Estiramento S-S ou C-S	
600-700	Deformação axial C-S	
700-800	Estiramento C-H (Si-CH ₂ -CH ₂ -Si)	
890-920	Estiramento Si-O (Si-OH)	
900-960	Estiramento simétrico Si-O-C ₂ H ₅ dos grupos não hidrolisados	
1000-1250	Estiramento Si-O das ligações Si-O-Si reticuladas (pico duplo)	Fraca
1100-1250	CH ₂ -S-	
1290-1330	Deformação angular simétrica (RS)CH ₃ e (R-S-S)CH ₃	
1380-1420	(NH ₄) ₂ Ce(NO ₃) ₆ ou Ce(NO ₃) ₃ .6H ₂ O ou Ce(OH) ₄	
1300-1400	Dobramento de CH ₂ e CH ₃	Média
1440-1415	Deformação angular assimétrica (RS)CH ₃ e (R-S-S)CH ₃ e CH ₃ -S	
1600-1670	-C-C	Média
1601-1776	(NH ₄) ₂ Ce(NO ₃) ₆	Fraca
1630-1757	Ce(NO ₃) ₃ .6H ₂ O	Fraca
2550-2600	Deformação axial S-H	Fraca. Fica obscurecida pela presença da carboxila (ácido acético)
2867-2897	Deformação axial simétrica (RS)CH ₃ e (R-S-S)CH ₃	Média
2955-2992	Deformação axial assimétrica (RS)CH ₃ e (R-S-S)CH ₃	Média
3200-3700	Deformação axial de OH do grupo Si-OH de água	

Fonte: Aquino, Isabella.P.[44]; Silverstein, R.M. et AL.[131]; Daimay Lin-Vien et al.[152]; Miller and Irish [158]; Nyquist et al.[179]; Kelle,R.I.[180].

Figura 4. 48-Espectros no infravermelho das amostras de BTESPT com e sem adição de íons Ce (IV), com e sem cura a 150 °C por 40 minutos, em estufa.

A Figura 4.48 mostra que os mesmos picos aparecem para todas as amostras, mas com algumas diferenças. As ligações existem no silano sem cura são caracterizadas pela absorção no pico correspondente às ligações Si-O-Si (banda 6) e nos picos C-S (banda 3), Si-CH₂-CH₂- (banda 4), Si-OH (banda 5). As bandas 3, 4 e 6 são mais intensas para a amostra com íons Ce (IV), com cura (Figura 4.48), indicando uma melhor reticulação do filme. A banda 5 é mais intensa para a amostra sem íons Ce (IV) com cura indicando a presença de grupo Si-OH devido à presença de silanóis produzidos na hidrólise do silano de partida e a não condensação de todos eles. Um pico forte (banda 10) e um pico muito fraco (banda 13) se faz presente apenas para as amostras com íons Ce (IV) relacionado à presença dos íons cerio no filme. Observa-se, também, uma banda muito larga (banda 17) referente a ligação O-H (do silanol e da água). Esta banda é mais intensa para o silano sem íons Ce (IV) do que para o silano com íons Ce (IV) e, deve estar relacionada com a presença dos grupos Si-OH dos silanóis não condensados ou reticulados e também desses grupos que condensam durante o processo de cura formando grande quantidade de moléculas de água no filme de silano, justificando a banda de maior intensidade. Isso explica a diminuição da intensidade desta banda, após o processo de cura para o filme de silano com íons Ce (IV), mostrando ser a reação de condensação ou polimerização mais eficiente para a obtenção de um filme de silano mais reticulado e protetor (Figura 4.48)

Suegama et al. (2009) [56] estudando o mecanismo dos íons Ce (IV) nos filmes de silano, Zhu & VanOoij (2002) [138] em estudo da caracterização do silano BTESPT e BTSPA, Yuan & VanOoij (1997) [35] estudando a caracterização dos filmes organossilanos funcionais em substratos de zinco e outros autores de trabalhos sobre silanos [32,42,44,46,49,51,56,69,77,139-141] detectaram as mesmas bandas referentes aos grupos típicos de silanos que foram detectadas neste trabalho.

Suegama et al. [56] estudou a influência dos íons Ce (IV) no mecanismo de formação do filme de silano BTSE em aço carbono. Utilizando a concentração de 50 ppm de íons Ce (IV), observou que os íons Ce (IV) melhoram as propriedades anticorrosivas do filme, formando um filme mais estável e homogêneo.

Neste estudo, observou-se que para o aço “galvannealed” a concentração de 50 ppm de íons Ce (IV), apresentou os resultados mais favoráveis às propriedades anticorrosivas. Os resultados eletroquímicos evidenciam as propriedades anticorrosivas do filme com íons Ce (IV), sugerindo que o filme formado é mais homogêneo, estável e reticulado como analisado pela espectroscopia no infravermelho.

Embora o substrato e o filme de silano aqui estudado seja diferente do que foi estudado por Suegama et al., os resultados obtidos com 50 ppm de íons Ce (IV) apresentaram o mesmo comportamento dos resultados obtidos por Suegama et al. na mesma concentração de íons Ce (IV).

Conclui-se que a concentração de íons Ce (IV) utilizada no estudo das condições de hidrólise do silano BTESPT é a concentração ideal (50 ppm) de íons Ce (IV) para as condições estudadas e a espectroscopia do infravermelho mostrou que o filme com 50 ppm de íons Ce (IV) é mais reticulado do que o filme sem a adição de íons cério.

4.3.3. Estudo da influência da adição de íons Ce (IV) em diferentes pHs na obtenção do filme de BTESPT

Definida a melhor concentração de íons Ce (IV) para a obtenção do filme BTESPT (item 3.2.), fez-se um estudo da influência do pH na hidrólise, uma vez que no estudo anterior de otimização pelo planejamento estatístico foi observado que o pH da solução solvente abaixa quando se adiciona íons de Ce (IV) (por exemplo, pH 4,0 da solução solvente antes da adição de íons Ce (IV) passa para o pH 3,0 após a adição de íons Ce (IV) e volta para o pH 4,0 quando da adição do silano BTESPT). Por esta razão, estudou-se uma faixa mais estreita de pH para avaliar se há alteração na formação do filme de silano BTESPT, em relação ao que já foi estudado na otimização pelo planejamento estatístico.

O filme foi obtido nos diferentes pHs (4,0, 5,0 e 6,5) utilizando condições fixas de concentração, tempo de hidrólise e cura, tais como: 3% de silano BTESPT, 50 ppm de íons Ce (IV), 135 minutos de hidrólise, 2 minutos de

permanência do substrato na solução hidrolisada de silano e cura em estufa a 150°C por 40 minutos.

4.3.3.1. Ensaios eletroquímicos

4.3.3.1.1. Medidas de potencial de circuito aberto

As curvas de potencial de circuito aberto (E_{OC}) em função do tempo para as amostras de aço “galvannealed” revestidas com BTESPT aditivado com 50 ppm de íons Ce (IV), para diferentes pHs, por três horas de imersão em solução de NaCl 0,1 mol.L⁻¹, estão representadas na Figura 4.49, e seus respectivos valores de E_{OC} são apresentados na Tabela 4.27. Os valores para o aço “galvannealed” e aço “galvannealed” fosfatizado foram medidos e servem como referência.

A Figura 4.49 mostra que os potenciais das amostras aumentam gradualmente para os pH 4,0 e 5,0 e diminuem gradualmente para o pH 6,5 até aproximadamente 500 s quando então, começam a diminuir (pH 4,0 e 5,0) e aumentar (pH 6,5) lentamente até atingir a estabilização. A rápida estabilização dos potenciais das amostras revestidas com BTESPT e Ce (IV) (pHs 4,0 e 5,0) sugere a formação de uma camada mais compacta do filme com menos defeitos, retardando a penetração do eletrólito na interface “galvannealed”/eletrólito [55,56], enquanto que para o pH 6,5, a curva de potencial com ruídos sugere instabilidade do filme formado.

A Tabela 4.27 mostra que os valores dos potenciais das amostras revestidas são mais positivos do que as amostras sem revestimento (“galvannealed”) ou com revestimento comercial (fosfatizado). Os maiores valores de E_{OC} foram obtidos para os pH 4,0 e 5,0 provavelmente devido a presença de uma camada mais compacta e homogênea do filme [55,56].

Figura 4. 49- Monitoramento do E_{oc} com o tempo para as amostras revestidas com silano BTESPT aditivado com 50 ppm de íons Ce (IV) em diferentes pHs, em solução de NaCl 0,1 mol.L⁻¹.

Tabela 4. 27–Potencial de circuito aberto (E_{oc}) para o aço “galvannealed” tratado com BTESPT aditivado com 50 ppm de íons Ce (IV) em diferentes pHs, após estabilização do potencial em três horas de imersão em NaCl 0,1 mol.L⁻¹.

Amostras	E_{oc} vs Ag/AgCl / V
Aço “Galvannealed”	-0,873
Aço “Galvannealed” Fosfatizado	-0,848
pH 4,0	-0,806
pH 5,0	-0,800
pH 6,5	-0,826

4.3.3.1.2. Medidas de espectroscopia de impedância eletroquímica

As medidas de espectroscopia de impedância eletroquímica (EIS) foram obtidas após três horas de imersão. Os diagramas de Nyquist (Figura 4.50A) mostra pelo diâmetro do arco capacitivo, que a impedância total para a amostra com pH 4,0 é maior do que para as demais amostras (pH 5,0 e 6,5).

O diagrama de Bode $\log |Z| \times \log f$ (Figura 4.50B), em baixas frequências, mostra o valor do módulo da impedância do aço “galvannealed” com e sem revestimento. O valor do módulo da impedância para as amostras com filme de silano é maior do que o valor do módulo de impedância das amostras sem filme de silano. As amostras revestidas nos pH 4,0 e 5,0

apresentam uma maior resistência à corrosão devido à formação mais homogênea, estável, compacta e resistente da camada do filme de silano do que em pH 6,5 que, provavelmente não é o melhor pH para a hidrólise do silano e o filme pode apresentar defeitos, facilitando a penetração do eletrólito chegando na interface “galvannealed”/eletrólito [55,56].

A análise dos valores de ângulo de fase do diagrama de Bode (Figura 4.50C), para as amostras revestidas nos diferentes pHs, mostra duas constantes de tempo bem definidas, sendo uma em altas frequências (referente ao filme) e outra em baixas frequências referente à troca de carga na interface “galvannealed”/eletrólito. Para todas as amostras revestidas com silano e 50 ppm de íons Ce (IV), observa-se um ângulo de fase acima de 75° por larga faixa de frequências, indicando um melhor efeito barreira. O aço revestido com filmes de silano apresenta maior valor de ângulo de fase que as amostras não revestidas, indicando também uma maior proteção.

Figura 4. 50-Diagramas de Nyquist (A) e de Bode ((B) e (C)) do aço “galvannealed”, aço “galvannealed” fosfatizado e aço “galvannealed” com filme de BTESPT aditivado com 50 ppm de íons Ce (IV) em diferentes pHs, obtidos após três horas de imersão em solução de NaCl 0,1 mol.L⁻¹.

4.3.3.1.3. Medidas de resistência de polarização linear

As medidas de resistência à polarização linear, obtidas após 200 minutos de imersão em solução de NaCl 0,1 mol.L⁻¹ do aço “galvannealed”, aço “galvannealed” fosfatizado e aço “galvannealed” com filme de BTESPT aditivado com 50 ppm de íons Ce (IV) em diferentes pHs, estão apresentadas na Tabela 4.28. O valor de Rp para as amostras revestidas com filme de BTESPT aditivado com íons Ce (IV) é maior para pH 4,0, confirmando suas maiores propriedades anticorrosivas em relação às demais condições.

Tabela 4. 28 - Medidas de resistência de polarização obtidas após 200 minutos de imersão em solução 0,1 mol.L⁻¹ de NaCl.

Amostras	Rp (kohm.cm ²)
“Galvannealed”	1,6
“Galvannealed” Fosfatizado	25,3
pH 4,0	184,9
pH 5,0	120,4
pH 6,5	43,8

4.3.3.1.4. Levantamento das curvas de polarização potenciodinâmicas

As curvas de polarização obtidas após 210 minutos de imersão em solução de NaCl 0,1 mol.L⁻¹ do aço “galvannealed”, aço “galvannealed” fosfatizado e aço “galvannealed” com filme de BTESPT aditivados com 50 ppm de íons Ce (IV) em diferentes pHs, estão representadas na Figura 4.51. As curvas catódicas e anódicas foram obtidas na mesma área da amostra e com potencial crescente, para todas as amostras.

Figura 4. 51-Curvas de polarização do aço “galvannealed”, aço “galvannealed” fosfatizado e aço “galvannealed” revestido com BTESPT com 50 ppm de íons Ce (IV) em diferentes pH, em meio aerado e após 210 minutos de imersão em solução $0,1\text{mol.L}^{-1}$ de NaCl, com velocidade de varredura $vv=0.5\text{ mV s}^{-1}$

A Figura 4.51 mostra que os potenciais de corrosão das amostras pré-tratadas com filme de silano são maiores do que os do aço “galvannealed” sem revestimento e aço “galvannealed” fosfatizado.

A parte catódica das curvas mostra que as curvas com e sem filme de silano apresentam corrente limite indicando a reação catódica de redução de oxigênio dissolvido no eletrólito. As densidades de corrente de corrosão para as amostras pré-tratadas com filme de silano são menores do que as do aço “galvannealed” e aço “galvannealed” fosfatizado, que é referência de pré-tratamento para este aço. Enquanto que a parte anódica das curvas indica que as amostras pré-tratadas com filme de silano apresentam potenciais mais positivos e densidades de corrente anódica menores do que o do aço “galvannealed” sem revestimento e aço “galvannealed” fosfatizado, indicando que o efeito barreira do filme retarda o processo de corrosão do aço “galvannealed”.

As amostras pré-tratadas com filme de silano com íons Ce (IV) nos pHs 4,0 e 5,0 apresentam curvas mais polarizadas do que as sem pré-tratamento, indicando uma melhor resistência à corrosão devido ao fato do filme ser mais homogêneo. Os filmes obtidos em pH 4,0 apresenta um maior efeito barreira às reações de O_2 .

4.3.3.2. Caracterização da superfície

4.3.3.2.1. Microscopia óptica obtida durante as medidas de SVET

As imagens de microscopia óptica foram obtidas durante as medidas de SVET e estão representadas na Figura 4.52. Estas imagens foram obtidas a partir do defeito artificial feito em 0 horas de imersão em solução de NaCl $0,05 \text{ mol.L}^{-1}$.

Figura 4. 52- Imagens de microscopia óptica obtidas durante as medidas de SVET.

A Figura 4.52 mostra que a partir de 5 minutos de imersão, ao redor do defeito, surge uma grande quantidade de bolhas de ar provenientes de possíveis espaços não preenchidos pelo filme de silano e que agora estão sendo ocupados pelo eletrólito. Essas bolhas foram registradas até 30 minutos de imersão, quando então, começam a diminuir, devido à penetração do eletrólito nestes espaços antes ocupados por ar. A partir de 40 minutos de

imersão não há registros de bolhas, provavelmente porque os espaços foram totalmente preenchidos pelo eletrólito (Figura 4.52).

Esses espaços não preenchidos pelo filme de silano, que foi obtido com 2 minutos de permanência do substrato na solução hidrolisada do silano, foram relacionados com os poros existentes na microestrutura do aço “galvannealed” (Figura 4.1) e com o tempo necessário para molhar completamente a superfície ” para se obter um filme homogêneo, quando imerso na solução hidrolisada do silano.

Estas imagens (Figura 4.52) sugerem ser necessário um tempo maior que 2 minutos de permanência na solução hidrolisada de silano, para que toda a superfície seja completamente molhada da forma mais uniforme e homogênea possível. Após esses resultados, foram feitos os estudos da influência do tempo de permanência do substrato na solução de silano hidrolisado, nas propriedades protetoras do filme de polissilano obtido.

4.3.3.2.2. *Microscopia óptica*

As micrografias ópticas foram obtidas no estereomicroscópio óptico para todas as amostras após 48 horas de imersão em solução de NaCl $0,1 \text{ mol.L}^{-1}$, como mostra a Figura 4.53. Este procedimento foi utilizado para acompanhar o estado de degradação das superfícies com e sem filme de silano, nos diferentes pHs, causados pelo ataque do eletrólito. Nenhum defeito artificial foi feito nas amostras.

A degradação da superfície do “galvannealed” sem revestimento está representada na Figura 4.53a. A Figura 4.53b mostra que o revestimento com pH 4,0 sofre um ataque menor se comparado aos pH 5,0 (Figura 4.53c) e 6,5 (Figura 4.53d). Observa-se que a degradação do filme em pH 5,0 (Figura 4.53c) foi maior que a degradação do filme em pH 4,0 (Figura 4.53b) e menor que em pH 6,5 (Figura 4.53d). Por outro lado, a degradação do filme obtido em pH 6,5 foi superior à degradação dos demais filmes obtidos em outros pHs.

Figura 4. 53- Imagens obtidas no estereomicroscópio para o aço “galvannealed” (a), para o aço “galvannealed” revestido com filme de silano BTESPT aditivado com 50 ppm ions Ce (IV) em pH 4,0 (b), 5,0 (c) e 6,5 (d), depois de 48 horas de imersão em solução de NaCl 0,1 mol.L⁻¹.

Estas imagens mostram que após 48 horas de imersão, o ataque à superfície foi menos intenso para o revestimento de silano obtido em pH 4,0, sugerindo ser este o pH ideal para se obter o filme de silano.

Os resultados eletroquímicos obtidos e as imagens de estereomicroscópio mostraram ser concordantes entre si. As imagens de microscopia óptica obtidas através da técnica de SVET mostraram que a microestrutura do “galvannealed” influi diretamente na reprodutibilidade dos ensaios.

Os resultados deixaram claro que o pH ácido é o melhor pH para obtenção do filme, vindo ao encontro com os resultados obtidos no item 3.1 e, com diversos trabalhos da literatura, que indicam o pH ácido como sendo o mais favorável para que as reações de hidrólise ocorram [24,35,44,45,46,59]. Além disso, ficou claro também que é preciso aumentar o tempo de permanência do substrato na solução do silano hidrolisado.

4.3.4. Estudo da influência da adição de íons Ce (III) na obtenção do filme BTESPT.

A adição de íons Ce (III) tem sido testada para proteção contra a corrosão em aço galvanizado, aço-carbono e ligas de alumínio, por suas propriedades como inibidor de corrosão [24,32,35,39,42,46,51,53,58,59,63-65,69,71-73,76-80,84,85,87,88].

Desta forma, com as melhores condições de obtenção do filme BTESPT definidas no planejamento experimental (item 3.1.) e a melhor concentração de íons Ce (IV) definidas no item 4.2., reproduziu-se o estudo com a adição de íons Ce (III) em mono e bi-camadas.

É importante salientar que as condições utilizadas para a obtenção do filme de silano BTESPT com íons Ce (III) foram: 3% de silano, 50 ppm de íons Ce (III), 135 minutos de hidrólise, 2 minutos de permanência do substrato na solução hidrolisada de silano e cura em estufa a 150°C por 20 minutos para a monocamada e 150°C por 40 minutos para a bi-camada.

4.3.4.1. Ensaios eletroquímicos

4.3.4.1.1. Medidas de potencial de circuito aberto

As curvas de potencial de circuito aberto (E_{OC}) em função do tempo para as amostras de aço “galvannealed” revestidas com BTESPT aditivado com íons Ce (III) em mono e bi-camadas, após três horas de imersão em solução de NaCl 0,1 mol.L⁻¹, estão representadas na Figura 4.54, e seus respectivos valores de E_{OC} são apresentados na Tabela 4.29.

A Figura 4.54 mostra que os potenciais de circuito aberto das amostras diminuem gradualmente para as amostras revestidas com íons Ce (III) até lentamente atingirem a estabilização. Os ruídos da curva de potencial para a amostra em mono camada de íons Ce (III) sugere a instabilidade do filme devido à má formação do mesmo.

Figura 4. 54- Monitoramento do E_{OC} com o tempo para as amostras revestidas com silano BTESPT aditivado com 50 ppm de íons Ce (III) mono e bi-camada e monocamada com Ce(IV) , em solução de NaCl 0,1 mol.L⁻¹.

Os valores de E_{OC} das amostras revestidas diminuem para aquelas com camada dupla, como mostra a Tabela 4.29. No entanto, os valores dos potenciais das amostras revestidas são mais positivos do que as amostras sem revestimento (“galvannealed”) ou com revestimento comercial (fosfatizado). Os maiores valores de E_{OC} foram obtidos para as amostras com íons Ce (IV) e em seguida aparece as com Ce (III) em mono camada.

Tabela 4. 29– Potencial de circuito aberto (E_{oc}) para o aço “galvannealed” tratado com BTESPT aditivado com íons Ce (III) mono e bi-camada e monocamada com Ce(IV), após estabilização do potencial em três horas de imersão em NaCl 0,1 mol.L⁻¹.

Amostras	E_{OC} vs Ag/AgCl / V
Aço “Galvannealed”	-0,873
Aço “Galvannealed” Fosfatizado	-0,848
Ce (IV) mono camada	-0,806
Ce (III) mono camada	-0,827
Ce (III) bi-camada	-0,833

4.3.4.1.2. Medidas de espectroscopia de impedância eletroquímica

As medidas de espectroscopia de impedância eletroquímica (EIS) foram obtidas após três horas de imersão. As medidas de EIS para a amostra revestida com íons Ce (IV) mono camada servem como referência.

No diagrama de Nyquist (Figura 4.55A), é possível observar, pelo diâmetro do arco capacitivo, que a impedância real para a amostra com íons Ce (III) em bi-camada é maior do que para a monocamada. Pelo diagrama de Bode $\log |Z| \times \log f$ (Figura 4.55B), em baixas frequências observa-se o valor do módulo de impedância do aço “galvannealed” com e sem revestimento e, verifica-se que o módulo da impedância do aço “galvannealed” com revestimento é maior do que o módulo da impedância das amostras sem filme. A amostra com íons Ce (IV) apresenta valor de impedância superior às amostras com íons Ce (III). A amostra revestida em bi-camada apresenta uma maior resistência à corrosão devido à formação mais homogênea e compacta do que a camada de filme formado na amostra revestida com monocamada. Isto se deve ao fato de que a amostra com monocamada apresenta defeitos devido à precipitação, em solução, de hidróxido de Ce (III) na forma de aglomerados [83], facilitando a penetração do eletrólito no filme. Sendo assim, a bi-camada provavelmente atua como um forma de reparar os defeitos obtidos na mono camada.

A análise dos valores de ângulo de fase do diagrama de Bode (Figura 4.55C), para as amostras revestidas em mono e bi-camada, mostra duas constantes de tempo bem definidas, sendo uma em altas frequências (referente ao filme) e outra em baixas frequências referente à interface “galvannealed”/eletrólito [40,51,56-58]. Para todas as amostras revestidas com silano e 50 ppm de íons Ce (III), observa-se um ângulo de fase acima de 60° , indicando o efeito barreira. O aço revestido com filmes de silano apresenta maior valor de ângulo de fase que as amostras não revestidas, indicando também a proteção conferida ao aço.

Figura 4. 55- Diagramas de Nyquist (A) e de Bode ((B) e (C)) do aço “galvannealed”, aço “galvannealed” fosfatizado e aço “galvannealed” com filme de BTESPT aditivado com 50 ppm de íons Ce (III) em mono e bi-camada e com 50 ppm de íons Ce (IV) em mono camada, obtidos após três horas de imersão em solução de NaCl 0,1 mol.L⁻¹.

4.3.4.1.3. Medidas de resistência de polarização linear

As medidas de resistência à polarização linear, obtidas após 200 minutos de imersão em solução de NaCl 0,1 mol.L⁻¹ do aço “galvannealed”, aço “galvannealed” fosfatizado e aço “galvannealed” com filme de BTESPT com adição de íons de Ce (III) mono e bi-camadas, estão representadas na Tabela 4.30. O valor de R_p para as amostras revestidas com BTESPT aditivada com íons Ce (IV) foram obtidas como referência. O valor de R_p para a amostra revestida com íons Ce (III) em bi-camada é maior do que para a mono camada, confirmando suas maiores propriedades anticorrosivas em relação à outra condição. O melhor resultado foi obtido para monocamada com íons Ce (IV).

Tabela 4. 30- Medidas de resistência de polarização obtidas após 200 minutos de imersão em solução 0,1 mol.L⁻¹ de NaCl.

Amostras	R _p (kohm.cm ²)
“Galvannealed”	1,6
“Galvannealed” Fosfatizado	25,3
Ce (IV) mono camada	184,9
Ce (III) mono camada	7,5
Ce (III) bi-camada	62,9

4.3.4.1.4. Levantamento das curvas de polarização potenciodinâmicas

As curvas de polarização obtidas após 210 minutos de imersão em solução de NaCl 0,1 mol.L⁻¹ do aço “galvannealed”, aço “galvannealed” fosfatizado e aço “galvannealed” com filme de BTESPT aditivados com Ce (III) mono e bi-camadas, estão representadas na Figura 4.56. A curva da amostra revestida com íons Ce (IV) foi obtida como referência.

Figura 4. 56- Curvas de Polarização do aço “galvannealed”, aço “galvannealed” fosfatizado e aço “galvannealed” revestido com BTESPT com 50 ppm de íons Ce (III) mono e bi-camadas, e mono camada com Ce(IV) em meio aerado e após 210 minutos de imersão em solução de NaCl 0,1mol.L⁻¹, com velocidade de varredura vv=0.5 mV s⁻¹.

A Figura 4.56 mostra que os potenciais de corrosão para as amostras pré-tratadas com filme de silano são maiores do que a do aço “galvannealed” sem revestimento e aço “galvannealed” fosfatizado.

As curvas da parte catódica das amostras com e sem filme de silano apresentam corrente limite indicando a reação catódica de redução de oxigênio dissolvido no eletrólito e, as densidades de corrente para as amostras pré-

tratadas com filme de silano com íons Ce (III) são menores do que a do aço “galvannealed” sem revestimento, no entanto, são semelhantes às do aço “galvannealed” fosfatizado, que é referência de pré-tratamento para este aço.

As amostras revestidas com filme de silano com íons Ce (III) apresentam, na parte anódica das curvas, potenciais mais positivos e densidades de corrente menores do que o aço “galvannealed” sem revestimento, indicando o efeito barreira do filme que retarda o processo de corrosão do substrato. Comparando as curvas anódicas dessas amostras revestidas com filme de silano com íons Ce (III), verifica-se que a amostra revestida com bi-camada apresenta potencial mais positivo e densidade de corrente anódica maior do que o aço “galvannealed” fosfatizado.

Verifica-se, no entanto, que as curvas para as amostras revestidas com íons Ce (III) mono e bi-camada são mais polarizadas do que para as sem revestimento (exceto o fosfatizado que é mais polarizado que a mono camada de Ce (III)), mostrando o efeito barreira do filme e uma melhor resistência à corrosão.

Os resultados eletroquímicos obtidos para a amostra revestida com BTESPT aditivado com 50 ppm de íons Ce (IV) são melhores dos que as amostras revestidas com BTESPT aditivado com 50 ppm de íons Ce (III) em mono e bi-camada.

Os resultados mostraram que o filme obtido com íons Ce (IV) é mais resistente do que os filmes obtidos com íons Ce (III), que tendem a formar hidróxidos de Ce (III) que precipitam em solução como aglomerados, conforme encontrado em diversos trabalhos da literatura que utilizam íons Ce (III) em diferentes substratos [39,51,53,63,65,71,72,78-80]. Isto justifica o fato da necessidade de se obter uma segunda camada de filme com íons Ce (III) sobre a primeira camada para corrigir os defeitos obtidos na sua formação.

4.3.4.2. Caracterização química do filme de silanos

4.3.4.2.1. Espectroscopia na região do infravermelho (FTIR)

A Figura 4.57 apresenta os espectros no infravermelho obtidos para as amostras de silano sem e com íons Ce (III), com e sem cura em estufa, a 150 °C por 40 minutos. Observa-se, pelos espectros de infravermelho (Figura 4.57) e pelos valores de número de onda em que se encontram as bandas (Tabela 4.26), que todos os filmes estudados apresentam composição química semelhante.

Na Figura 4.57 é possível observar que os mesmos picos aparecem para todas as amostras mas com algumas diferenças. As ligações presentes no polissilano são caracterizadas pela presença dos picos Si-O-Si (banda 6), Si-OH (banda 5), Si-CH₂-CH₂-Si (banda 4), C-S (banda 3) e S-S (banda 2) assim como foi observado por Yaun & VanOoij [35] e Zhu & VanOoij [138] e outros autores da literatura[32,42,44,46,49,51,56,69,77,139-141].

Analisando os espectros para todas as amostras, observa-se que os picos das bandas para as amostras sem íons Ce (III) são mais intensos do que as amostras com íons Ce (III). Este fato é caracterizado pela existência mais intensa do pico Si-O-Si (Banda 6) e O-H (Banda 15) para a amostra sem íons Ce (III). Isso prova a ineficácia dos íons Ce(III) na reticulação do filme de silano. A existência do forte pico O-H (banda 15), referente ao silanol e água, está relacionada com a presença de grupos Si-OH não condensados e à água que resulta da condensação dos silanóis durante o processo de cura, formando grandes quantidades de água no filme de silano. Zhu & VanOoij [138] em estudo sobre a caracterização do silano BTESPT e BTSPA obtiveram as mesmas bandas e explicaram que durante o processo de cura as ligações Si-OH se convertem em ligações Si-O-Si com liberação de H₂O.]. No entanto, na amostra com íons Ce (III), o pico O-H (banda 15) referente ao silanol e água é menos intenso do que para a amostra sem íons cério, e a menor intensidade da banda Si-O-Si (banda 6) indicam que o filme na presença de Ce (III) é menos reticulado e, portanto, menos protetor.

Figura 4. 57- Espectros no infravermelho das amostras do silano BTESPT com e sem adição de íons Ce (III), com e sem cura a 150 °C por 40 minutos, em estufa.

Os resultados eletroquímicos obtidos estão concordantes com os resultados obtidos com as demais técnicas estudadas e, mostraram que o filme aditivado com íons Ce (III) apresenta propriedades anticorrosivas inferiores aos filmes aditivados com íons Ce (IV). Isto se deve ao fato de que a proteção provida pelos íons Ce (III) se deve à precipitação na superfície de hidróxido de Ce (III), Ce(OH)_3 , que conferiria proteção por formação desse filme segundo já relatado na literatura por vários autores [39,51,53,63,64,71,72,78-80]. Sempre que há precipitação e formação de partículas de Ce(OH)_3 ou aditivação de filme por partículas de sílica, pode haver a má formação do filme de silanos provocada pelas heterogeneidades e aglomerações das partículas criando vazios e trincas no filme, precisando de uma segunda camada para minimizar os defeitos causados pela má formação da primeira camada. Os estudos encontrados na literatura sobre a ação dos íons Ce (III) como inibidor de corrosão são frequentes para vários metais como Al, Zn e até aço carbono [24,32,35,39,42,46,51,53,58,59,63-65,69,71-72,76-80,84,85,87,88]. Na verdade para cada substrato o desempenho é diferente. Talvez a própria microestrutura do aço galvanized esteja influenciando negativamente a ação dos íons Ce (III) que atua com a precipitação de hidróxidos de Ce (III). A proteção existe, mas quando se compara com o Ce (IV), é claro que o último confere a proteção adicional pela reticulação mais eficiente do filme de polissilano [55,56].

Conclui-se que o aço “galvanized” pré-tratado com o filme obtido com íons Ce (III) apresenta resistência à corrosão muito menor do que o aço pré-tratado com o filme obtido com íons Ce (IV) e a espectroscopia no infravermelho revelou a má reticulação do filme com íons Ce (III).

4.3.5. Estudo da influência de partículas de sílica na obtenção do filme BTESPT aditivado com íons Ce (IV).

O estudo das condições de hidrólise através de um planejamento experimental (item 4.3.2), definiu os melhores parâmetros (pH, concentração e tempo de hidrólise) de obtenção do filme BTESPT e, o estudo da influência de

íons Ce (IV) adicionados à solução de hidrólise do silano (item 4.3.3) definiu a melhor concentração de íons Ce (IV), para as condições estudadas.

Para a melhor condição de hidrólise (135 minutos de hidrólise, pH 4,0, 3% de silano BTESPT e 50 ppm de íons Ce (IV)), estudou-se a influência da adição de nanopartículas de sílica na obtenção do filme BTESPT aplicado sobre o aço “galvannealed”. Os filmes estudados foram aplicados em mono e bi-camada. O tempo de permanência do substrato na solução hidrolisada de silano foi de 2 minutos. As condições de cura em estufa para bi-camada foram: 150°C por 20 minutos para a primeira camada e 150°C por 40 minutos para a segunda camada, enquanto que para a monocamada foi 150 °C por 40 minutos.

Adicionam-se nanopartículas de SiO₂ aos filmes de silano para melhorar as propriedades tribológicas do filme, como já foi explicado anteriormente.

4.3.5.1. Ensaios eletroquímicos para filmes aplicados em mono camada

4.3.5.1.1. *Medidas de potencial de circuito aberto*

As curvas de potencial de circuito aberto (E_{OC}) em função do tempo para as amostras de aço “galvannealed” revestidas com BTESPT aditivado com íons Ce (IV), para diferentes concentrações de nanopartículas de SiO₂, após 3 horas de imersão em solução de NaCl 0,1 mol.L⁻¹, estão apresentadas na Figura 4.58, e seus respectivos valores de E_{OC} são apresentados na Tabela 4.31.

A Tabela 4.31 mostra que o maior valor de E_{OC} foi obtido para 25 ppm de sílica. Os valores para o aço “galvannealed” e aço “galvannealed” fosfatizado foram medidos e servem como referência. A presença do filme de BTESPT com e sem sílica, eleva os valores de potencial de circuito aberto, mostrando que confere proteção ao substrato, no entanto, com maiores concentrações de nanopartículas de SiO₂ os valores de potenciais são muito parecidos com o aço “galvannealed” fosfatizado.

Figura 4. 58 - Monitoramento do E_{OC} com o tempo para as amostras revestidas com silano BTESPT aditivado com 50 ppm de íons Ce(IV) e diferentes concentrações de nanopartículas de SiO_2 , em solução de NaCl 0,1 mol L⁻¹.

Tabela 4. 31– Potencial de circuito aberto (E_{oc}) para o aço “galvannealed” tratado com BTESPT aditivado com íons Ce (IV) e partículas de SiO_2 , após estabilização do potencial em 3 horas de imersão em NaCl 0,1 mol L⁻¹.

Amostras	E_{OC} vs Ag/AgCl / V
Aço “galvannealed”	-0,873
Aço “galvannealed” Fosfatizado	-0,848
BTESPT	-0,806
BTESPT com 25 ppm de partículas SiO_2	-0,812
BTESPT com 50 ppm de partículas SiO_2	-0,843
BTESPT com 75 ppm de partículas SiO_2	-0,828
BTESPT com 100 ppm de partículas SiO_2	-0,843
BTESPT com 200 ppm de partículas SiO_2	-0,836
BTESPT com 300 ppm de partículas SiO_2	-0,846

4.3.5.1.2. Medidas de espectroscopia de impedância eletroquímica

As medidas de espectroscopia de impedância eletroquímica (EIS) foram obtidas após 3 horas de imersão. No diagrama de Nyquist (Figura 4.59A), é possível observar, pelo diâmetro do arco capacitivo, que o módulo de impedância para as amostras com nanopartículas de SiO_2 é maior para a

concentração de 50 ppm de SiO_2 , no entanto o maior diâmetro do arco capacitivo é do silano BTESPT sem a adição de nanopartículas de SiO_2 .

No diagrama de Bode $\log |Z| \times \log f$ (Figura 4.59B), em baixas frequências observa-se o valor do módulo de impedância do aço “galvannealed” com e sem revestimento e, verifica-se que em todas as condições utilizadas com nanopartículas de SiO_2 , o valor do módulo da impedância é maior para a concentração de 50 ppm de SiO_2 , embora o maior valor do módulo da impedância seja para o silano BTESPT sem a adição de nanopartículas de SiO_2 . No entanto, os resultados obtidos com as amostras aditivadas com nanopartículas de SiO_2 são sempre superiores aos obtidos para o aço “galvannealed” fosfatizado, que é referência de pré-tratamento para esse aço.

A análise dos valores de ângulo de fase do diagrama de Bode (Figura 4.59C), para as amostras revestidas com silano e nanopartículas de sílica, mostra um ângulo de fase acima de 70° por larga faixa de frequências, indicando um efeito barreira.

O fato dos resultados de EIS para as amostras com nanopartículas de SiO_2 serem inferiores aos resultados de EIS para a amostra sem adição de nanopartículas de SiO_2 se deve ao fato do filme formado com a SiO_2 ser um filme mais defeituoso, menos homogêneo e compacto do que o filme sem SiO_2 . As nanopartículas de SiO_2 formam aglomerados no filme, sendo que esses aglomerados atuam como “pontos elevados” não permitindo que o filme de silano os cubra completamente, se transformando em pontos fracos do filme formado.

Na literatura foram encontrados muitos trabalhos que estudaram o filme de silano modificado com SiO_2 e íons Ce (III), no entanto, não foi encontrado até o momento, trabalho que tenha estudado filmes de silano com íons Ce (IV) e partículas de SiO_2 . Comparando alguns trabalhos de Montemor et al. [63,66,76] com íons Ce (III) e SiO_2 em aço galvanizado com esta condição estudada, observou-se que os filmes formados com nanopartículas de SiO_2 são defeituosos estando de acordo com o que foi obtido neste estudo.

Figura 4. 59 - Diagramas de Nyquist (A) e de Bode ((B) e (C)) do aço “galvannealed”, aço “galvannealed” fosfatizado e aço “galvannealed” com filme de BTESPT aditivado com 50 ppm de íons Ce (IV) e diferentes concentrações de SiO₂, obtidos após 3 horas de imersão em solução de NaCl 0,1 mol L⁻¹.

4.3.5.1.3. Medidas de resistência de polarização linear

As medidas de resistência à polarização linear, obtidas após 200 minutos de imersão em solução de NaCl 0,1 mol L⁻¹ do aço “galvannealed”, aço “galvannealed” fosfatizado e aço “galvannealed” com filme de BTESPT com adição de íons de Ce (IV) e nanopartículas de SiO₂, estão representadas na Tabela 4.32. Os valores de R_p para as amostras revestidas com BTESPT aditivada com SiO₂ são um pouco maiores para as concentrações de 25 e 50 ppm de SiO₂. No entanto, o valor da R_p é muito maior para o filme de BTESPT sem a adição de SiO₂, indicando que a adição de nanopartículas de sílica não eleva as propriedades protetoras dos filmes obtidos. Ressalte-se também a falta de reprodutibilidade ou de tendência nos resultados com a concentração de

SiO₂ e isto pode ser consequência da microestrutura particular do aço “galvannealed” associada à formação de um filme defeituoso devido aos aglomerados de nanopartículas de SiO₂.

Os resultados obtidos pela técnica de Rp são concordantes com os resultados obtidos pela técnica de EIS.

Tabela 4. 32- Medidas de resistência de polarização obtidas após 200 minutos de imersão em solução 0,1 molL⁻¹ de NaCl.

Amostras	Rp (kOhm.cm²)
“Galvannealed”	1,6
“Galvannealed” Fosfatizado	25,3
BTESPT	184,9
BTESPT com 25 ppm de partículas SiO₂	74,7
BTESPT com 50 ppm de partículas SiO₂	78,9
BTESPT com 75 ppm de partículas SiO₂	35,8
BTESPT com 100 ppm de partículas SiO₂	42,2
BTESPT com 200 ppm de partículas SiO₂	68,9
BTESPT com 300 ppm de partículas SiO₂	61,2

4.3.5.1.4. *Levantamento das curvas de polarização potenciodinâmicas*

As curvas de polarização obtidas após 210 minutos de imersão em solução de NaCl 0,1 mol L⁻¹ do aço “galvannealed”, aço “galvannealed” fosfatizado e aço “galvannealed” com filme de BTESPT aditivados com Ce (IV) e nanopartículas de SiO₂, são apresentadas na Figura 4.60. As curvas catódicas e anódicas foram obtidas na mesma área da amostra e com potencial crescente, para todas as amostras.

Figura 4. 60 - Curvas de Polarização do aço “galvannealed”, aço “galvannealed” fosfatizado e aço “galvannealed” revestido com BTESPT com 50 ppm de íons Ce (IV) e diferentes concentrações de SiO_2 , em meio aerado e após 210 minutos de imersão em solução de NaCl $0,1\text{molL}^{-1}$, com velocidade de varredura $vv=0.5\text{ mV s}^{-1}$.

Verifica-se na Figura 4.60 que os potenciais de corrosão do aço “galvannealed” revestido com BTESPT e aditivados com partículas de SiO_2 apresentam valores muito próximos e levemente superiores do que os potenciais do aço “galvannealed” e do aço “galvannealed” fosfatizado, exceto para a condição de 300 ppm de SiO_2 . Analisando ainda a parte catódica das curvas verifica-se a densidade de corrente limite relativa à redução de oxigênio e que as densidades de corrente são menores para as amostras revestidas com filme de silano BTESPT com e sem nanopartículas de SiO_2 do que para o aço “galvannealed”. Na parte anódica das curvas observa-se que os filmes de silano BTESPT com e sem nanopartículas de SiO_2 protegem o aço “galvannealed”, retardando o seu processo de corrosão.

O objetivo de adicionar nanopartículas de SiO_2 é melhorar as propriedades mecânicas além de melhorar a resistência à corrosão.[40,54,63-66,69,71-72,76] Conclui-se, pelos resultados obtidos nos ensaios eletroquímicos, que não houve melhora nas propriedades do filme e sim uma piora quando aplicado como pré-tratamento ao aço “galvannealed”. A porosidade da superfície do aço “galvannealed” aliada à formação de aglomerados de sílica no filme, propiciam a formação de um filme defeituoso e heterogêneo.

Montemor et al. [63,66,76] estudaram os filmes de silano BTESPT modificados com íons Ce (III) e nanopartículas de SiO_2 em aço galvanizado e observaram que as nanopartículas de SiO_2 melhoraram o desempenho do filme nas primeiras horas de imersão no eletrólito e que o filme formado apresenta aglomerados de nanopartículas de SiO_2 .

Suegama et.al. [40,54] estudou a influência das nanopartículas de sílica sem adição de íons cério no filme de silano BTSPA em aço carbono e observou a formação de um filme defeituoso devido as nanopartículas de SiO_2 quando aplicado em mono camada, sendo necessário uma segunda camada sem nanopartículas de SiO_2 para corrigir os defeitos e formar um filme mais homogêneo, concluindo que um filme mais resistente contra corrosão com melhora nas propriedades mecânicas do mesmo seria obtido com 300 ppm de SiO_2 .

Os resultados obtidos nos estudos referenciados, embora em condições diferentes das estudadas neste item, são discordantes dos resultados que foram obtidos no atual estudo, porem concordantes no aspecto da formação de um filme defeituoso devido às nanopartículas de SiO_2 . Sendo assim, estudamos a formação do filme de silano BTESPT com íons Ce (IV) em mono camada e em bi-camada sem adição de nanopartículas de SiO_2 , à exemplo de Suegama et.al. Para tal estudo, escolheu-se a melhor concentração de nanopartículas de SiO_2 obtidos nos ensaios eletroquímicos realizados anteriormente (50 ppm de SiO_2) e a concentração de 300 ppm de SiO_2 utilizada por Suegama et al. como parâmetro de referência, embora as condições experimentais de Suegama et al. sejam diferentes

4.3.5.2. Ensaios eletroquímicos para filmes aplicados em bi-camada

A bi-camada é obtida aplicando-se uma camada de filme com nanopartículas de SiO_2 e a segunda camada de filme sem SiO_2 .

4.3.5.2.1. Medidas de potencial de circuito aberto

As curvas de potencial de circuito aberto (E_{OC}) em função do tempo para as amostras de aço “galvannealed” revestidas com mono e bi-camadas de BTESPT aditivado com íons Ce (IV), para diferentes concentrações de partículas de SiO_2 , após 3 horas de imersão em solução de NaCl $0,1 \text{ mol.L}^{-1}$, estão representadas na Figura 4.61 e seus respectivos valores de E_{OC} são apresentados na Tabela 4.33. Os valores para o aço “galvannealed” e aço “galvannealed” fosfatizado foram medidos e servem como referência.

Figura 4. 61 - Monitoramento do E_{OC} com o tempo para as amostras revestidas com mono e bi-camadas de silano BTESPT aditivado com 50 ppm de íons Ce (IV) e diferentes concentrações de partículas de SiO_2 , em solução de NaCl $0,1 \text{ mol L}^{-1}$.

A Tabela 4.33 mostra que os maiores valores de E_{OC} foram obtidos para as amostras revestidas com maiores concentrações de sílica. Os valores para as bi-camadas são maiores que os das mono camadas. No entanto, o valor de E_{OC} para o filme BTESPT sem nanopáticula de SiO_2 apresenta maior valor do que os filmes com sílica.

Tabela 4. 33 –Potencial de circuito aberto (E_{oc}) para o aço “galvannealed” tratado com mono e bi-camada de BTESPT aditivado com íons $Ce(IV)$ e partículas de SiO_2 , após estabilização do potencial em 3 horas de imersão em $NaCl$ $0,1\ mol\ L^{-1}$.

Amostras	E_{oc} vs $Ag/AgCl / V$
Aço “Galvannealed”	-0,873
Aço “Galvannealed” Fosfatizado	-0,848
BTESPT	-0,806
Mono camada com 50 ppm de partículas SiO_2	-0,843
Bi-camada com 50 ppm de partículas SiO_2	-0,834
Mono camada com 300 ppm de partículas SiO_2	-0,846
Bi-camada com 300 ppm de partículas SiO_2	-0,823

4.3.5.2.2. Medidas de espectroscopia de impedância eletroquímica

As medidas de espectroscopia de impedância eletroquímica (EIS) foram obtidas após 3 horas de imersão. No diagrama de Nyquist (Figura 4.62A), é possível observar, pelo diâmetro do arco capacitivo, que a impedância real para as amostras de bi-camada com adição de nanopartículas de SiO_2 é maior do que para a amostra revestida com mono camada contendo SiO_2 .

O diagrama de Bode $\log |Z| \times \log f$ (Figura 4.62B) mostra em baixas frequências que o valor do módulo da impedância para o aço “galvannealed” com revestimento em todas as condições estudadas é maior do que o módulo de impedância das amostras para o aço “galvannealed” sem filme de silano e para o aço “galvannealed” fosfatizado que é referência de pré-tratamento para esse aço. As amostras com menos sílica e bi-camada apresentaram maiores valores de impedância. A amostra sem sílica apresentou valor de impedância um pouco menor que aquele obtido para amostra em bi-camada contendo 50 ppm de SiO_2 na primeira camada.

Analisando os valores de ângulo de fase do diagrama de Bode (Figura 4.62C), para as amostras revestidas com silano, observa-se que as constantes de tempo aparecem no mesmo intervalo de frequência para todas as amostras e o valor do ângulo de fase é superior a 70° , indicando um melhor efeito barreira. O aço revestido com filmes de silano apresenta maior valor de ângulo

de fase que as amostras não revestidas, indicando também a proteção conferida ao aço.

Assim como nos resultados de EIS para as amostras em mono camadas de nanopartículas de SiO_2 observou-se que 50 ppm de nanopartículas de SiO_2 conferiria uma melhor proteção contra a corrosão em relação às demais condições, os resultados obtidos com bi-camada com 50 ppm de nanopartículas de SiO_2 são superiores aos obtidos para a mono camada. Isto se deve ao fato dos defeitos obtidos no filme devido aos aglomerados de partículas de SiO_2 serem corrigidos pela segunda camada de filme sem nanopartículas de SiO_2 , propiciando assim a formação de um filme menos defeituoso, mais homogêneo e espesso, como também foi observado por Suegama et al. O fato de se obter neste trabalho que 50ppm de SiO_2 resulta em melhor proteção contra a corrosão que 300 ppm (melhor condição para Suegama et. al. para aço carbono) se deve provavelmente aos aspectos específicos da microestrutura do aço “galvannealed”. Nestas condições, o filme do silano BTESPT com nanopartículas de SiO_2 em bi-camada confere uma maior resistência à corrosão que o filme de silano BTESPT sem adição de nanopartículas de SiO_2 em mono camada.

Figura 4. 62 - Diagramas de Nyquist (A) e de Bode ((B) e (C)) do aço “galvannealed”, aço “galvannealed” fosfatizado e aço “galvannealed” com mono e bi-camada de filme de BTESPT aditivado com 50 ppm de íons Ce (IV) e diferentes concentrações de SiO₂, obtidos após 3 horas de imersão em solução de NaCl 0,1 molL⁻¹.

4.3.5.2.3. Medidas de resistência de polarização linear

As medidas de resistência polarização linear, obtidas após 200 minutos de imersão em solução de NaCl 0,1 mol L⁻¹ do aço “galvannealed”, aço “galvannealed” fosfatizado e aço “galvannealed” com mono e bi-camada de filme de BTESPT com adição de íons de Ce (IV) e partículas de SiO₂, estão representadas na Tabela 4.34. O valor de R_p para a amostra com filme de silano BTESPT sem adição de SiO₂ foi medida como referência.

Os valores de R_p para as amostras revestidas com BTESPT aditivada com SiO₂ são maiores para as bi-camadas, sendo o maior valor de R_p obtido para a amostra com bi-camada com concentração de 50 ppm de SiO₂.

Esses resultados estão de acordo com os resultados obtidos por EIS, onde a condição de 50 ppm de SiO₂ em bi-camada apresentou uma camada mais protetora.

Tabela 4. 34 - Medidas de resistência de polarização obtidas após 200 minutos de imersão em solução $0,1 \text{ molL}^{-1}$ de NaCl.

Amostras	Rp (kOhm.cm ²)
“Galvannealed”	1,6
“Galvannealed” Fosfatizado	25,3
BTESPT (monocamada)	184,9
Mono camada com 50 ppm de partículas SiO₂	78,9
Bi-camada com 50 ppm de partículas SiO₂	126,1
Mono camada com 300 ppm de partículas SiO₂	61,2
Bi-camada com 300 ppm de partículas SiO₂	124,8

4.3.5.2.4. Levantamento das curvas de polarização potenciodinâmicas

As curvas de polarização obtidas após 210 minutos de imersão em solução de NaCl $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ do aço “galvannealed”, aço “galvannealed” fosfatizado e aço “galvannealed” com mono e bi-camada de filme de BTESPT aditivados com Ce (IV) e nanopartículas de SiO₂, estão representadas na Figura 4.63.

Figura 4. 63 - Curvas de polarização do aço “galvannealed”, aço “galvannealed” fosfatizado e aço “galvannealed” revestido com mono e bi-camada de filme BTESPT aditivado com 50 ppm de íons Ce (IV) e diferentes concentrações de SiO₂, em meio aerado e após 210 minutos de imersão em solução de NaCl $0,1 \text{ molL}^{-1}$, com velocidade de varredura $vv=0.5 \text{ mV s}^{-1}$.

Verifica-se na Figura 4.63 que os potenciais de corrosão do aço “galvannealed” revestido com bi-camada de BTESPT e aditivados com

nanopartículas de SiO_2 apresentam valores muito próximos e levemente maiores do que os potenciais do aço “galvannealed” e do aço “galvannealed” fosfatizado, com exceção para a amostra em mono camada com 300 ppm de nanopartículas de SiO_2 .

Na parte catódica das curvas, é possível observar que a parte catódica das curvas com e sem filme de silano apresentam corrente limite indicando a reação catódica de redução de oxigênio dissolvido no eletrólito. As densidades de corrente de corrosão para as amostras revestidas com o filme de silano BTESPT, em mono e bi-camada, com e sem adição de nanopartículas de SiO_2 são menores do que para o aço “galvannealed” sem revestimento e aço “galvannealed” fosfatizado.

Analisando a parte anódica é possível observar que em todas as condições estudadas o filme de silano confere uma proteção ao aço “galvannealed” retardando o processo corrosivo, exceto para a condição de mono camada de 300 ppm de SiO_2 , que apresenta maior resposta de corrente que o aço “galvannealed” sem revestimento. Suegama et al.[40,54] em seus trabalhos observou, nas curvas de polarização, que as nanopartículas de SiO_2 no filme de silano promoveram uma melhor proteção ao aço carbono contra a corrosão para concentrações de até 300 ppm. Já Montemor et al.[62,66,76] observaram uma diminuição nas densidades de corrente de corrosão devido ao efeito barreira do filme de silano aditivado com a quantidade certa, sem excesso, de partículas de sílica. Estes resultados, estão de acordo com os resultados aqui obtidos.

4.3.5.2.5. *Técnica de varredura com eletrodo vibratório (SVET)*

As medidas de SVET para as amostras revestidas com filme de silano aditivado com 50 ppm de íons Ce (IV) e 50 ppm de nanopartículas de SiO_2 em mono camadas, foram obtidas após 0 horas, 3 horas, 12 horas e 24 horas de imersão em solução de NaCl $0,05 \text{ mol.L}^{-1}$, como mostram as Figuras 4.64, 4.65, 4.66 e 4.67. É importante salientar que devido à porosidade do aço “galvannealed” as medidas são irreprodutíveis e, por esta razão, diferentes amostras foram utilizadas para efetuar as medidas. Para acelerar o processo

de corrosão e avaliar o efeito da adição de íons Ce (IV) e nanopartículas de SiO_2 na corrosão do substrato, foi feito um defeito no revestimento da amostra (Figura 4.64). Para os mapas de SVET, as densidades de corrente anódica são representadas pelos valores positivos (cor vermelha) e as catódicas pelos valores negativos (cor azul) [76].

A Figura 4.64 mostra que nos instantes iniciais de imersão (zero hora), logo após a execução do defeito artificial, uma atividade anódica se desenvolve ao redor do defeito e em meio a uma atividade catódica menos intensa.

Figura 4. 64- Mapeamento da corrente por SVET para amostras revestidas em mono camada de BTESPT com íons Ce (IV) e 50 ppm de SiO_2 , obtidas depois de zero horas de imersão em solução de NaCl $0,05\text{mol.L}^{-1}$.

Após 3 horas de imersão (Figura 4.65), as densidades de correntes catódicas diminuem enquanto as densidades de correntes anódicas aumentam devido a penetração do eletrólito no defeito artificial.

Figura 4. 65- Mapeamento da corrente por SVET para amostras revestidas em mono camada com íons Ce (IV) e 50 ppm de SiO_2 , obtidas depois de 3 horas de imersão em solução de NaCl $0,05\text{mol.L}^{-1}$.

Após 12 horas de imersão (Figura 4.66), há diminuição da atividade anódica devido à ação de *self-healing* que os íons Ce (IV) proporcionam e as correntes catódicas aumentam.

Figura 4. 66- Mapeamento da corrente por SVET para amostras revestidas em mono camada com íons Ce (IV) e 50 ppm de SiO₂, obtidas depois de 12 horas de imersão em solução de NaCl 0,05mol.L⁻¹.

As atividades anódicas diminuem um pouco após 24 horas de imersão (Figura 4.67), indicando novamente o efeito *self-healing* dos íons Ce (IV). A imagem do defeito mostra que há presença de produtos de corrosão e talvez a diminuição das correntes anódicas tenha ocorrido em função da ação barreira desses produtos de corrosão.

Figura 4. 67- Mapeamento da corrente por SVET para amostras revestidas em mono camada com íons Ce (IV) e 50 ppm de SiO₂, obtidas depois de 24 horas de imersão em solução de NaCl 0,05mol.L⁻¹.

Os íons Ce (IV) se localizam nas camadas do revestimento e podem levar à precipitação de hidróxidos de Ce (III), podendo também diminuir a porosidade e a condutividade das camadas internas do revestimento. Deve ser

considerada também, a participação do cério nas cadeias do siloxano durante a polimerização das cadeias de silano. No entanto, a adição de nanopartículas de sílica promove a formação de um filme mais defeituoso, afetando negativamente as propriedades do efeito barreira do revestimento [81].

4.3.5.3. Caracterização química do filme de silano com íons Ce (IV) e partículas de SiO₂

4.3.5.3.1. Espectroscopia na região do infravermelho

Na Figura 4.68 são apresentados os espectros no infravermelho das amostras de silano BTESPT com íons Ce (IV) e sem e com nanopartículas de SiO₂, sem e com cura em estufa, a 150°C por 40 minutos. A Tabela 4.26 e a Figura 4.68 mostram que todas as amostras estudadas apresentam a mesma composição química.

Analisando a Figura 4.68 é possível observar a presença dos picos de siloxanos Si-O-Si (banda 6), silanóis Si-OH (banda 5), e sulfossilano Si-CH₂-CH₂-Si (banda 4), C-S (banda 3) e S-S (banda 2). Estes picos são mais intensos para as amostras com nanopartículas de SiO₂ devido a participação da sílica nas reações de hidrólise do silano e condensação dos silanóis formando o filme. A existência da banda larga e intensa referente ao silanol e água (banda 16) para as amostras de silano com nanopartículas de SiO₂, se deve à presença de grupos Si-OH de silanol (amostras sem cura) e que durante o processo de cura condensam formando grande quantidade de moléculas de água (amostras com cura). A maior intensidade de ligações Si-O-Si (banda 6) indica a melhor reticulação da amostra com SiO₂ após cura. Essa banda (banda 16) diminui para as amostras sem nanopartículas de SiO₂ indicando que as reações de reticulação são mais eficientes na presença das partículas de sílica que talvez sofram um certo grau de hidrólise com maior teor de silanóis na (banda 5) e se incorporem no filme híbrido. Foi possível identificar também, um pico forte (banda 10) e outro fraco (banda 13) referentes aos compostos de cério.

Figura 4. 68 -Espectros no infravermelho das amostras de BTESPT+ íons Ce (IV) e, com e sem adição de nanopartículas de SiO₂, com e sem cura a 150 °C por 40 minutos, em estufa.

A técnica do infravermelho mostra que um filme mais reticulado é obtido com a adição de nanopartículas de SiO_2 , confirmando os bons resultados quando foram adicionados 50 ppm de nanopartículas de sílica na monocamada.

4.3.5.4. Caracterização da superfície

4.3.5.4.1. Microscopia eletrônica de varredura (MEV)

A Figura 4.69 mostra as micrografias de MEV obtidas para as amostras de aço “galvannealed” sem pré-tratamento com filme de silano. Na Figura 4.69 A é possível observar a vista de topo do aço “galvannealed” antes da imersão em solução de NaCl $0,1 \text{ mol.L}^{-1}$, enquanto que a Figura 4.69 B mostra os produtos de corrosão formados sobre o aço “galvannealed” após 24 horas de imersão em solução de NaCl $0,1 \text{ mol.L}^{-1}$.

Figura 4. 69 - Imagens de MEV da superfície do aço “galvannealed” antes (A) 300X e após (B) 24 horas de imersão em solução de NaCl $0,1 \text{ mol.L}^{-1}$ em 100X.

A Figura 4.70 mostra as imagens de topo do aço “galvannealed” pré-tratado com filme de silano BTESPT aditivado com 50 ppm de íons Ce (IV) e 50 ppm de nanopartículas de SiO_2 , antes e após 24 horas de imersão em solução de NaCl 0,1 mol.L⁻¹. Na Figura 4.70 A é possível observar alguns aglomerados de nanopartículas de sílica distribuídos de forma heterogênea ao longo da superfície da amostra, indicando que as nanopartículas de SiO_2 se aglomeram na solução de hidrólise do filme de silano. Após 24 horas de imersão em solução de NaCl 0,1 mol.L⁻¹, é possível observar a formação de produtos de corrosão (Figura 4.70 B) em menor quantidade do que foi observado no aço “galvannealed” sem pré-tratamento (Figura 4.69 B), indicando que o filme consegue conferir uma proteção contra a corrosão do aço “galvannealed”.

Figura 4. 70 -Imagens de MEV da superfície do aço “galvannealed” com filme de silano BTESPT com 50ppm de íons Ce(IV) e 50 ppm de partículas de SiO_2 (A) antes e (B) após 24 horas de imersão em solução de NaCl 0,1 molL⁻¹.

Na Figura 4.71 estão representadas, respectivamente, as micrografias de topo do aço “galvannealed” (A) e de um disco de silício pré-tratados com filme de silano BTESPT (B) aditivado com 50 ppm de íons Ce (IV) e 300 ppm de nanopartículas de SiO_2 . É importante salientar que o disco de silício foi utilizado para verificar a formação do filme sobre a superfície sem a interferência da mesma, já que a microestrutura do aço “galvannealed” interfere na formação do filme.

É possível observar em ambas as imagens a formação de aglomerados de nanopartículas de SiO_2 (pontos escuros na Figura 4.71 A, imagem por elétrons retroespalhados, pois elementos mais leves levam à cores mais escuras por contraste de número atômico), indicando que independente do

substrato, há aglomeração das nanopartículas na solução hidrolisada de silano. No entanto, na Figura 4.71 B é possível observar que o filme formado na superfície da amostra de silício apresenta trincas ao longo da superfície que se nucleiam em aglomerados de nanopartículas de sílica, indicando provavelmente que a concentração utilizada de nanopartículas de SiO_2 está em excesso na solução do silano hidrolisado. Portanto, se há má formação do filme no disco de silício, que é uma superfície lisa e plana, pode-se concluir que esta má formação acontece na superfície do aço “galvannealed”, que é uma superfície rugosa (Figura 4.69 A), explicando assim os maus resultados eletroquímicos obtidos para a concentração de 300 ppm de SiO_2 .

Figura 4. 71 - Imagens de MEV da superfície (A) do aço “galvannealed” e (B) superfície do silício monocristalino ambas com filme de silano BTESPT com 50 ppm de íons Ce(IV) e 300 ppm de partículas de SiO_2 .

A Figura 4.72 apresenta a imagem de topo do aço “galvannealed” pré-tratado com filme de silano BTESPT aditivado com 50 ppm de íons Ce (IV) e 300 ppm de nanopartículas de SiO_2 após 24 horas de imersão em solução de $\text{NaCl } 0,1 \text{ mol.L}^{-1}$. Comparando as Figuras 4.70B e 4.72, é possível observar a formação de uma quantidade maior de produtos de corrosão na Figura 4.72 do que na Figura 4.70 B, indicando que o filme formado com 50 ppm de nanopartículas de SiO_2 (Figura 4.70) é mais protetivo contra a corrosão do que o filme formado com 300 ppm de SiO_2 (Figura 4.72), devido ao fato de o filme formado com menor quantidade de SiO_2 ser menos defeituoso do que o filme formado com uma quantidade maior de SiO_2 (Figura 4.72). No entanto, em ambas as condições (Figuras 4.70 B e 4.72) observa-se que há uma quantidade menor de produtos de corrosão se comparado ao aço

“galvannealed” sem pré-tratamento (Figura 4.69 B), mostrando que os filmes conferem proteção contra a corrosão do aço.

Figura 4. 72 - Imagens de MEV da superfície do aço “galvannealed” com filme de silano BTESPT com 50 ppm de íons Ce(IV) e 300 ppm de partículas de SiO₂, após 24 horas de imersão em solução de NaCl 0,1 mol.L⁻¹.

Nas Figuras 4.73 A, B e C são apresentadas a imagem de elétrons retroespalhados e espectros das análises por EDS da superfície do aço “galvannealed” pré-tratado com filme de silano BTESPT aditivado com 50 ppm de íons Ce (IV) e 300 ppm de nanopartículas de SiO₂. Foram feitas análises por EDS das áreas assinaladas na Figura 4.73 A e os espectros estão mostrados nas Figuras 4.73 B e C, Analisando os espectros de EDS é possível observar pelas intensidades dos picos de silício (Si) e enxofre (S) que a região dos bastonetes (A) tem uma quantidade maior de filme do que a região lisa (B), indicando a formação heterogênea do filme na superfície da amostra [1-3,6,12-14,15].

(A)

Figura 4. 73 - Imagens de elétrons retroespalhados (A) e EDS da superfície do aço “galvannealed” com filme de silano BTESPT com 50 ppm íons Ce(IV) e 300 ppm de partículas de SiO_2 . A Figura A corresponde ao espectro da região A e Figura B corresponde ao espectro da região B da Figura A.

As imagens de MEV mostraram a formação heterogênea e com trincas do filme de silano aditivado com 300 ppm de nanopartículas de SiO_2 devido à formação de aglomerados de partículas de SiO_2 , mostrando que a condição com 50 ppm de SiO_2 é mais resistente à corrosão do que com 300 ppm de SiO_2 . Isto porque a condição de 300 ppm de SiO_2 provavelmente é muito elevada para gerar um filme livre de trincas e defeitos numa superfície já tão heterogênea como a do aço “galvannealed”. Esses resultados dão apoio aos resultados obtidos pelas técnicas eletroquímicas.

4.3.5.4.2. Microscopia de força atômica (AFM)

As Figuras 4.74, 4.75 e 4.76 mostram, respectivamente, imagens de altura e fase de AFM do disco de silício pré-tratado com filme de silano

BTESPT com 50 ppm de ions Ce (IV), do disco de silício pré-tratado com filme de silano BTESPT com 50 ppm de ions Ce (IV) e 50 ppm de SiO₂ e, do disco de silício pré-tratado com bi-camada do filme de silano BTESPT com 50 ppm de ions Ce (IV) e 50 ppm de SiO₂ na primeira camada e silano com 50 ppm de ions Ce (IV) na segunda camada. O tempo de permanência do substrato na solução do silano hidrolisado foi de apenas 2 minutos. O disco de silício foi utilizado para verificar a formação do filme sobre a superfície sem a interferência da mesma, já que a microestrutura do aço “galvannealed” interfere na formação do filme.

As imagens de todas as amostras foram obtidas em uma área de 25 μm^2 e 1 μm^2 , respectivamente. A rugosidade obtida para as amostras, calculadas pelo software da técnica AFM foram: amostra com Ce(IV) = $6,9 \pm 4,8$ nm; amostra com Ce (IV) e SiO₂ = $20,2 \pm 0,6$ nm e amostra com bi-camada = $6,4 \pm 0,5$ nm . É possível observar que a amostra com Ce (IV) e SiO₂ (Figura 4.75) apresentou maior rugosidade do que as demais amostras (Figuras 4.74 e 4.76). .

Figura 4. 74- Imagens de altura e fase de AFM 5 x 5 μm (A) e 1 x 1 μm (B) do disco de silício pré-tratado com filme de silano BTESPT+50 ppm de ions Ce (IV).

Figura 4. 75-Imagens de altura e fase de AFM 5 x 5μm (A)e 1 x 1 μm (B) do disco de silício pré-tratado com filme de silano BTESPT+50 ppm de ions Ce (IV)+50 ppm SiO₂.

Figura 4. 76- Imagens de altura e fase de AFM 5 x 5μm (A)e 1 x 1 μm (B) do disco de silício pré-tratado com filme de silano em bi-camada sendo: silano BTESPT+50 ppm de ions Ce (IV)+50 ppm SiO₂ e BTESPT+50 ppm de ions Ce (IV).

As Figuras 4.77, 4.78 e 4.79 mostram as imagens no modo contraste de fase de AFM para as mesmas amostras das Figuras 4.74, 4.75 e 4.76. As imagens mostram diferentes contrastes nas superfícies das amostras indicando um comportamento heterogêneo e a presença de defeitos ou furos no filme com Ce (IV) que parece ser menos rugoso. A medida média de rugosidade deve apresentar maior desvio padrão como de fato ocorreu ($6,9 \pm 4.8$ nm). Na amostra com partículas de SiO₂ (Figura 4.78) foram observadas fortes diferenças na altura (contrastes de cor) em comparação com a amostra sem SiO₂ (Figura 4.77) indicando uma maior rugosidade ($20,2 \pm 0,6$ nm).

Figura 4. 77- Imagens de contraste de fase de AFM 5 x 5μm (A) e 1 x 1 μm (B) do disco de silício pré-tratado com filme de silano BTESPT e 50 ppm de ions Ce (IV).

A Figura 4.78 apresenta as imagens de contraste de fase da amostra que mostra como as partículas de SiO_2 não estão bem distribuídas no filme e avaliam a homogeneidade do mesmo. É possível observar partículas de SiO_2 agregadas e dispersas no filme com diâmetro não superior a 50 nm e altura na faixa de 0 a 37 nm, indicando um aumento de rugosidade na superfície da amostra devido à adição de SiO_2 . Analisando as imagens de contraste de fase, é possível observar alterações na tonalidade que indicam que a superfície da amostra não está homogeneamente recoberta pelo filme de silano. Os defeitos na imagem sugerem uma distribuição não uniforme da SiO_2 no filme com uma faixa de altura de 37 nm, indicando a presença de aglomerados de sílica que têm dureza maior (parte mais clara) lembrando que a imagem por contraste mostra diferentes tons para diferenças na dureza das superfícies. Assim, esse filme apresenta um aumento na rugosidade e heterogeneidade. No entanto, como o filme de silano é aplicado como uma etapa de pré-tratamento, o aumento da rugosidade pode melhorar a ancoragem entre o filme e as camadas poliméricas subsequentes, mas os ensaios eletroquímicos mostraram que 50 ppm era o limite de concentração de sílica para o bom comportamento anticorrosivo.

Figura 4. 78- Imagens de contraste de fase de AFM 5 x 5μm (A) e 1 x 1 μm (B) do disco de silício pré-tratado com filme de silano BTESPT+50 ppm de ions Ce (IV)+50 ppm SiO₂.

Na Figura 4.79 distingue-se claramente a influência topográfica das nanopartículas de SiO₂ ou seus aglomerados, indicando que as mesmas são cobertas por uma camada muito fina de silano. As nanopartículas de sílica são distribuídas dentro do filme, dando origem a uma superfície mais espessa e áspera do que o filme sem SiO₂ (Figura 4.77). A segunda camada de silano torna a superfície lisa, cobrindo completamente as partículas de SiO₂ e minimizando a incidência de defeitos e poros causados pelos aglomerados das nanopartículas, podendo formar um filme homogêneo e com menor rugosidade ($6,4 \pm 0.5$ nm). As condições de cura na primeira camada são mais suaves para que não ocorra a reticulação completa do filme, possibilitando assim a ancoragem da segunda camada aplicada.

Figura 4. 79- Imagens de contraste de fase de AFM 5 x 5μm (A) e 1 x 1 μm (B) do disco de silício pré-tratado com filme de silano em bi-camada sendo: silano BTESPT+50 ppm de ions Ce (IV)+50 ppm SiO₂ e BTESPT+50 ppm de ions Ce (IV).

Montemor et al. (2006) [66] e Suegama et al. (2007 e 2008) [40,54] em seus estudos com filme de silano e sílica aplicado como pré-tratamento no aço galvanizado e aço carbono, respectivamente, em condições diferentes de preparo e, Phanasgaonkar & Raja (2009) [69] no estudo dos filmes de silanos híbridos com nanopartículas de sílica e cério, observaram nas imagens de topografia de AFM, aglomerados de partículas de SiO_2 que interferem na rugosidade e espessura do filme assim como foi observado neste estudo. Os resultados obtidos por AFM elucidam e são concordantes com os resultados obtidos por MEV e pelas técnicas eletroquímicas de EIS e curvas de polarização

O estudo da adição de nanopartículas de SiO_2 ao filme de silano BTESPT levou à conclusão de que há uma melhora no desempenho do filme quando aplicado em bi-camada ao substrato. O filme sem partículas de SiO_2 e em mono camada, acaba apresentando um melhor desempenho se comparado às condições estudadas com sílica.

4.3.6. Estudo da influência da adição de partículas de sílica na obtenção do filme BTESPT aditivado com íons Ce (III).

Sabe-se que a adição de nanopartículas de sílica confere aos filmes de silano uma maior resistência aos danos mecânicos causados por impacto, desgaste e risco [40,54,63-66,69,71-72,76]. Já a adição de íons Ce (III) confere um efeito inibidor ao filme devido a formação dos hidróxido de cério [39,51,53,63,65,71,72,78-80].

Desta forma, com as melhores condições de obtenção do filme BTESPT definidas no planejamento experimental (item 4.3.1.) e a melhor concentração de íons Ce (IV) definidas no item 4.3.2., reproduziu-se o estudo com a adição de íons Ce (III) e partículas de SiO_2 em diferentes concentrações aplicadas em mono e bi-camada.

4.3.6.1. Ensaios eletroquímicos para filmes aplicados em mono camadas

4.3.6.1.1. Medidas de potencial de circuito aberto

As curvas de potencial de circuito aberto (E_{OC}) em função do tempo para as amostras de aço “galvannealed” revestidas com BTESPT aditivado com íons Ce (III), para diferentes concentrações de nanopartículas de SiO_2 , após 3 horas de imersão em solução de NaCl $0,1 \text{ mol.L}^{-1}$, estão apresentadas na Figura 4.80, e seus respectivos valores de E_{OC} são apresentados na Tabela 4.35.

Figura 4. 80- Monitoramento do E_{OC} com o tempo para as amostras revestidas com silano BTESPT aditivado com 50 ppm de íons Ce (III) e diferentes concentrações de partículas de SiO_2 , em solução de NaCl $0,1 \text{ mol.L}^{-1}$.

Os valores de E_{OC} das amostras revestidas com nanopartículas de SiO_2 apresentam potenciais mais negativos para concentrações crescentes de nanopartículas de sílica, como mostra a Tabela 4.35, e o maior valor de E_{OC} foi obtido para 100 ppm de nanopartículas de SiO_2 . Os valores para o aço “galvannealed” e aço “galvannealed” fosfatizado foram medidos e servem como referência. A presença do filme de BTESPT sem sílica eleva os valores de potencial de circuito aberto, enquanto que com sílica somente para as concentrações 100 e 200 ppm o potencial é maior do que o substrato sem filme ou fosfatizado.

Tabela 4. 35– Potencial de circuito aberto (E_{oc}) para o aço “galvannealed” tratado com BTESPT aditivado com íons Ce(III) e partículas de SiO_2 , após 3 horas de imersão em NaCl 0,1 molL⁻¹.

Amostras	E_{oc} vs Ag/AgCl / V
Aço “Galvannealed”	-0,873
Aço “Galvannealed” Fosfatizado	-0,848
BTESPT	-0,827
BTESPT com 100 ppm de partículas SiO_2	-0,833
BTESPT com 200 ppm de partículas SiO_2	-0,844
BTESPT com 300 ppm de partículas SiO_2	-0,888

4.3.6.1.2. Medidas de espectroscopia de impedância eletroquímica

As medidas de espectroscopia de impedância eletroquímica (EIS) foram obtidas após 3 horas de imersão. No diagrama de Nyquist (Figura 4.81A), é possível observar, pelo diâmetro do arco capacitivo, que a impedância total é maior para a amostra revestida com 100 ppm de nanopartículas de SiO_2 .

No diagrama de Bode $\log |Z| \times \log f$ (Figura 4.81B), em baixas frequências observa-se que para todas as amostras revestidas com o filme de silano e nanopartículas de SiO_2 o módulo da impedância é maior do que para o aço “galvannealed” e aço “galvannealed” fosfatizado, que é referência de pré-tratamento para esse aço.

O efeito barreira do filme pode ser analisado pelos valores de ângulo de fase do diagrama de Bode (Figura 4.81C), que apresentam um valor de ângulo de fase superior a 70° para as amostras revestidas com silano e nanopartículas de SiO_2 . O aço revestido com filmes de silano apresenta maior valor de ângulo de fase na frequência de 10³ Hz que as amostras não revestidas, indicando também uma maior proteção conferida ao aço.

Os filmes obtidos com nanopartículas de SiO_2 apresentaram valores superiores ao filme sem adição das nanopartículas de SiO_2 , indicando que os filmes com sílica são mais resistentes. Isto se deve ao fato do filme formado com sílica ser menos defeituoso, mais homogêneo e compacto do que o filme sem sílica, que pode apresentar precipitados dos óxidos e hidróxidos de cério [39,51,53,64,71,72,78-80].

Montemor et al.[63,66,76] observaram que os óxidos/hidróxidos de cério precipitados em solução ocupam os espaços defeituosos do filme formado com nanopartículas de sílica, conferindo um efeito inibidor ao filme, melhorando a proteção contra a corrosão do substrato. Isto está de acordo e justifica o que foi observado nos ensaios de EIS, que mostraram que o filme de silano com íons Ce (III) e nanopartículas de sílica é mais resistente à corrosão do que o filme sem adição das nanopartículas.

Figura 4. 81 - Diagramas de Nyquist (A) e de Bode ((B) e (C)) do aço "galvannealed", aço "galvannealed" fosfatizado e aço "galvannealed" com filme de BTESPT aditivado com 50 ppm de íons Ce (III) e diferentes concentrações de SiO_2 , obtidos após 3 horas de imersão em solução de NaCl $0,1 \text{ mol L}^{-1}$.

4.3.6.1.3. Medidas de resistência de polarização linear

As medidas de resistência à polarização linear, obtidas após 200 minutos de imersão em solução de NaCl $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ do aço "galvannealed", aço

“galvannealed” fosfatizado e aço “galvannealed” com filme de BTESPT com adição de íons de Ce (III) e partículas de SiO_2 , estão representadas na Tabela 4.36. O valor de R_p para as amostras revestidas com BTESPT aditivada com SiO_2 é maior para a concentração de 100 ppm de SiO_2 .

Os resultados obtidos pela técnica de R_p são concordantes com os resultados obtidos na técnica de EIS.

Tabela 4. 36 - Medidas de resistência de polarização obtidas após 200 minutos de imersão em solução 0,1 mol.L⁻¹ de NaCl.

Amostras	R_p (kOhm.cm²)
“Galvannealed”	1,6
“Galvannealed” Fosfatizado	25,3
BTESPT com Ce (III)	7,5
BTESPT com 100 ppm de partículas SiO_2	50,8
BTESPT com 200 ppm de partículas SiO_2	17,4
BTESPT com 300 ppm de partículas SiO_2	8,7

4.3.6.1.4 Levantamento das curvas de polarização potenciodinâmicas

As curvas de polarização obtidas após 210 minutos de imersão em solução de NaCl 0,1 mol L⁻¹ do aço “galvannealed”, aço “galvannealed” fosfatizado e aço “galvannealed” com filme de BTESPT aditivados com Ce (III) e partículas de SiO_2 , estão representadas na Figura 4.82.

Os potenciais de corrosão (Figura 4.82) do aço “galvannealed” revestido com BTESPT e aditivados com nanopartículas de SiO_2 apresentam valores muito próximos e levemente maiores do que os potenciais do aço “galvannealed” e do aço “galvannealed” fosfatizado, exceto para a concentração de 100 ppm de nanopartículas de SiO_2 cujo potencial é semelhante ao do substrato.

Figura 4. 82 - Curvas de Polarização do aço “galvannealed”, aço “galvannealed” fosfatizado e aço “galvannealed” revestido com BTESPT com 50 ppm de íons Ce (III) e diferentes concentrações de SiO₂, em meio aerado e após 210 minutos de imersão em solução de NaCl 0,1molL⁻¹, com velocidade de varredura vv=0.5 mV s⁻¹.

Na parte catódica das curvas, observa-se que as densidades de corrente de corrosão para as amostras com filme de silano e nanopartículas de SiO₂ são menores do que as do aço “galvannealed” e maiores do que as do aço “galvannealed” fosfatizado. Para 100 ppm de SiO₂, as correntes catódicas são semelhantes às do aço fosfatizado.

O processo de corrosão do aço “galvannealed” revestido com filme é retardado devido à proteção que o filme confere ao aço, como pode ser observado na parte anódica das curvas.

Conclui-se, pelos resultados obtidos nos ensaios eletroquímicos, que houve melhora na resistência à corrosão do filme quando se adicionou partículas de SiO₂.

Devido aos resultados obtidos em estudos anteriores com nanopartículas de sílica [40,54], escolhemos o melhor resultados obtido nos ensaios eletroquímicos para definir a melhor concentração (100 ppm) de partículas de SiO₂ e a concentração de 300 ppm de partículas de SiO₂ (concentração utilizada por Suegama et al.[40,54]) adicionadas ao filme de BTESPT aditivado com íons Ce (III), para estudar a influência das nanopartículas de SiO₂ aplicada em filmes de bi-camada.

A bi-camada é obtida aplicando-se uma camada de filme com nanopartículas de SiO_2 e a segunda camada de filme sem SiO_2 . O tempo de permanência do aço “galvannealed” na solução de silano hidrolisada foi de 2 minutos.

4.3.6.2. Ensaio eletroquímico para filmes aplicados em bi-camada

4.3.6.2.1. Medidas de potencial de circuito aberto

As curvas de potencial de circuito aberto (E_{OC}) em função do tempo para as amostras de aço “galvannealed” revestidas com BTESPT aditivado com íons Ce (III) mono e bi-camadas, para diferentes concentrações de partículas de SiO_2 , após 3 horas de imersão em solução de NaCl $0,1 \text{ mol.L}^{-1}$, estão representadas na Figura 4.83, e seus respectivos valores de E_{OC} são apresentados na Tabela 4.37.

Figura 4. 83 - Monitoramento do E_{OC} com o tempo para as amostras revestidas com silano BTESPT mono e bi-camadas aditivado com 50 ppm de íons Ce(III) e diferentes concentrações de partículas de SiO_2 , em solução de NaCl $0,1 \text{ mol.L}^{-1}$.

Os valores de E_{OC} das amostras revestidas são menores para maiores concentrações de sílica e as bi-camadas apresentam sempre valores mais positivos de E_{OC} , como mostra a Tabela 4.37, mas o maior valor de E_{OC} foi obtido para bi-camada com 100 ppm de nanopartículas de SiO_2 . Os valores para o aço “galvannealed” e aço “galvannealed” fosfatizado foram medidos e servem como referência.

Tabela 4. 37 – Potencial de circuito aberto (E_{oc}) para o aço “galvannealed” tratado com BTESPT mono e bi-camadas aditivado com íons $Ce(III)$ e partículas de SiO_2 , após 3 horas de imersão em $NaCl$ $0,1\ molL^{-1}$.

Amostras	E_{oc} vs $Ag/AgCl / V$
Aço “Galvannealed”	-0,873
Aço “Galvannealed” Fosfatizado	-0,848
BTESPT Mono camada	-0,827
BTESPT Bi-camada	-0,833
BTESPT com 100 ppm Mono camada	-0,833
BTESPT com 100 ppm Bi-camada	-0,813
BTESPT com 300 ppm Mono camada	-0,888
BTESPT com 300 ppm Bi-camada	-0,840

4.3.6.2.2. Medidas de espectroscopia de impedância eletroquímica

As medidas de espectroscopia de impedância eletroquímica (EIS) foram obtidas após 3 horas de imersão. No diagrama de Nyquist (Figura 4.84A), é possível observar, pelo diâmetro do arco capacitivo, que a impedância total é maior para as amostras com Bi-camada de BTESPT e BTESPT com 100 ppm de nanopartículas de SiO_2 .

No diagrama de Bode $\log |Z| \times \log f$ (Figura 4.84B), em baixas frequências, o valor do módulo da impedância para o aço “galvannealed” pré-tratado com filme de silano é maior do que o aço “galvannealed” sem revestimento e o aço “galvannealed” fosfatizado, que é referência de pré-tratamento para esse aço.

O diagrama de Bode (Figura 4.84 C) mostra que as constantes de tempo aparecem no mesmo intervalo de frequência para todas as amostras e, os valores de ângulo de fase para as amostras revestidas com silano estão acima de 70° , indicando um melhor efeito barreira. O ângulo de fase para todas as amostras revestidas é maior do que para o aço “galvannealed” e aço “galvannealed” fosfatizado, indicando que o filme de silano confere uma maior proteção conferida ao aço.

Os resultados obtidos por EIS indicam que os filmes em mono camada apresentam defeitos e são heterogêneos devido à precipitação de aglomerados

de SiO_2 e $\text{Ce}(\text{OH})_3$ [64,65,69,71,72,76]. Esses defeitos são corrigidos pela segunda camada de filme sem nanopartículas SiO_2 , propiciando a formação de um filme mais homogêneo, menos defeituoso, mais compacto e espesso e mais resistente à corrosão.

Figura 4. 84 -Diagramas de Nyquist (A) e de Bode ((B) e (C)) do aço "galvannealed", aço "galvannealed" fosfatizado e aço "galvannealed" com filme de BTESPT mono e Bi-camadas aditivado com 50 ppm de íons Ce (III) e diferentes concentrações de SiO_2 , obtidos após 3 horas de imersão em solução de NaCl $0,1 \text{ mol L}^{-1}$.

4.3.6.2.3. Medidas de resistência de polarização linear

As medidas de resistência à polarização linear, obtidas após 200 minutos de imersão em solução de NaCl $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ do aço "galvannealed", aço "galvannealed" fosfatizado e aço "galvannealed" com filme de BTESPT mono e Bi-camadas com adição de íons de Ce (III) e partículas de SiO_2 , estão apresentadas na Tabela 4.38. Os valores de R_p para as amostras revestidas com BTESPT Bi-camada aditivada com SiO_2 são maiores do que as de mono camadas com e sem adição de SiO_2 , sendo o maior valor conferido à amostra com 100 ppm de nanopartículas de SiO_2 .

Os resultados obtidos pela técnica de R_p são concordantes com os resultados obtidos pela técnica de EIS.

Tabela 4. 38 - Medidas de Resistência a polarização obtidas após 200 minutos de imersão em solução $0,1 \text{ mol.L}^{-1}$ de NaCl.

Amostras	R_p (kOhm.cm²)
“Galvannealed”	1,6
“Galvannealed” Fosfatizado	25,3
BTESPT Mono Camada	7,5
BTESPT Bi-camada	62,9
BTESPT com 100 ppm Mono Camada	50,8
BTESPT com 100 ppm Bi-camada	67,9
BTESPT com 300 ppm Mono Camada	17,4
BTESPT com 300 ppm Bi-camada	61,7

4.3.5.2.4. *Levantamento das curvas de polarização potenciodinâmicas*

As curvas de polarização obtidas após 210 minutos de imersão em solução de NaCl $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ do aço “galvannealed”, aço “galvannealed” fosfatizado e aço “galvannealed” com filme de BTESPT mono e bi-camadas aditivados com Ce (III) e nanopartículas de SiO_2 , estão representadas na Figura 4.85.

Os potenciais de corrosão do aço “galvannealed” revestido com BTESPT e aditivados com partículas de SiO_2 apresentam valores muito próximos aos potenciais do aço “galvannealed” e do aço “galvannealed” fosfatizado ou mais negativos.

As densidades de corrente de corrosão para as amostras revestidas com filme de silano, observadas na parte catódica das curvas, são menores do que as do aço “galvannealed” sem revestimento, no entanto, são maiores do que as do aço “galvannealed” fosfatizado, exceção para as amostras em bi-camada com 100 ppm e 300 ppm de SiO_2 que apresentam densidades de corrente menores do que as demais.

Na parte anódica das curvas é possível observar que o processo de corrosão é retardado para todas as amostras revestidas com filme de silano, conferindo proteção ao substrato.

Figura 4. 85 -Curvas de Polarização do aço “galvannealed”, aço “galvannealed” fosfatizado e aço “galvannealed” revestido com BTESPT mono e bi-camadas com 50 ppm de íons Ce (III) e diferentes concentrações de SiO_2 , em meio aerado e após 210 minutos de imersão em solução de $\text{NaCl } 0,1\text{molL}^{-1}$, com velocidade de varredura $vv=0.5 \text{ mV s}^{-1}$.

4.3.6.3. Técnica de varredura com eletrodo vibratório (SVET)

As medidas de SVET para as amostras revestidas com filme de silano aditivado com 50 ppm de íons Ce (III) e 50 ppm de nanopartículas de SiO_2 em mono camadas, foram obtidas após 0 horas, 3 horas, 12 horas e 24 horas de imersão em solução de $\text{NaCl } 0,05 \text{ mol.L}^{-1}$, como mostram as Figuras 4.86, 4.87, 4.88 e 4.89. É importante salientar que devido à porosidade do aço “galvannealed” as medidas são irreprodutíveis e, por esta razão, diferentes amostras foram utilizadas para estas medidas. Para acelerar o processo de corrosão e avaliar o efeito da adição de íons Ce (III) e SiO_2 na corrosão do substrato, foi feito um defeito no revestimento da amostra (Figura 4.86). Para os mapas de SVET, as densidades de correntes anódicas são representadas pelos valores positivos (cor vermelha) e as catódicas pelos valores negativos (cor azul) [76].

Os resultados mostraram que logo após a execução do defeito (zero hora de imersão), começa uma atividade anódica ao redor do defeito (Figura

4.86). Após 3 horas de imersão, a atividade catódica aumenta com o aumento das respectivas densidades de correntes, enquanto que ao redor do defeito houve um aumento na densidade de corrente anódica (Figura 4.87). As atividades anódicas e catódicas começam a diminuir após 12 horas de imersão (Figura 4.88) e as densidades de correntes diminuem até que ao atingirem 24 horas de imersão (Figura 4.89), os valores de correntes são os mesmos obtidos para zero hora (Figura 4.86), sugerindo que o processo de corrosão é retardado devido à ação de barreira física das nanopartículas de sílica e do efeito de *self-healing* obtido com a adição de íons Ce (III) ao filme [76].

Figura 4. 86- Mapeamento da corrente por SVET para amostras revestidas em mono camada com íons Ce (III) e 100 ppm de SiO₂, obtidas depois de zero horas de imersão em solução de NaCl 0,05mol.L⁻¹.

Figura 4. 87 - Mapeamento da corrente por SVET para amostras revestidas em mono camada com íons Ce (III) e 100 ppm de SiO₂, obtidas depois de 3 horas de imersão em solução de NaCl 0,05mol.L⁻¹.

Figura 4. 88 - Mapeamento da corrente por SVET para amostras revestidas em mono camada com ions Ce (III) e 100 ppm de SiO₂, obtidas depois de 12 horas de imersão em solução de NaCl 0,05mol.L⁻¹.

Figura 4. 89-Mapeamento da corrente por SVET para amostras revestidas em mono camada com ions Ce (III) e 100 ppm de SiO₂, obtidas depois de 24 horas de imersão em solução de NaCl 0,05 mol.L⁻¹.

Montemor et al.(2006) [66] no estudo de um bis-silano funcional modificado com microsilica aplicado ao aço galvanizado explica que a presença de enxofre no filme de BTESPT apresenta afinidade pelo zinco criando uma competição entre o enxofre e o silício durante a formação da primeira camada do filme de silano. O enxofre forma ligações estáveis com o zinco da superfície do substrato, ocupando uma grande área da superfície e deixando pouco espaço para a reação entre o silanol e o metal. Com o tempo de imersão no eletrólito, o enxofre permanece na superfície enquanto o silício é liberado, explicando a boa proteção do filme nos estágios iniciais de imersão. No entanto, Montemor & Ferreira (2007) [63] no estudo do filme de silano

BTESPT com íons Ce (III) e nanopartículas de sílica aplicado ao aço galvanizado, observaram que o hidróxido de Ce (III) precipitado em solução podem ocupar os defeitos do filme formado com nanopartículas de sílica atuando com o efeito de *self-healing*. Os resultados de SVET mostram comportamento similar ao descrito por Montemor et al. indicando o efeito inibidor dos íons de Ce (III) devido à formação de óxidos/hidróxidos de cério na interface silano-revestimento de zinco e o bloqueio do desenvolvimento das áreas catódicas, dificultando o processo de corrosão.

Os resultados obtidos pela técnica de SVET são concordantes com os resultados obtidos pela técnica de EIS.

4.3.6.4. Caracterização química

4.3.6.4.1. Espectroscopia na região do infravermelho

A Figura 4.90 apresenta os espectros de infravermelho das amostras de silano BTESPT com íons Ce (III) sem e com nanopartículas de SiO₂, sem e com cura em estufa, a 150°C por 40 minutos. Observando os espectros (Figura 4.90) e os valores das bandas (Tabela 4.26) verifica-se que todas as amostras apresentam estrutura química semelhante.

Os espectros da Figura 4.90 apresentam para todas as amostras os picos característicos do silano com algumas diferenças. O pico Si-O-Si (banda 6) é mais intenso para a amostra com SiO₂, com cura, indicando a reticulação do filme, uma vez que durante o processo de cura as ligações Si-OH se tornam Si-O-Si devido às reações de condensação. Essa banda é mais intensa na presença de sílica e após cura. Sem cura, essa condição é a menos reticulada (menor intensidade da banda 6) e menos hidrolisada (menor altura da banda 5). A presença de grupos O-H referentes ao silanol e água são identificados pelo pico intenso e largo da banda 14 para as amostras com e sem SiO₂ com cura, indicando a existência de espécies hidrolisadas que condensam durante o processo de cura, formando uma grande quantidade de moléculas de água, estando de acordo com o que foi explicado por Zhu & VanOoij (2002) [138] no estudo da caracterização dos filmes de silano BTESPT e BTSPA e com outros

trabalhos da literatura. [35,51,69,76,77,138]. A maior intensidade da banda 5 (Si-OH) também revela a presença de mais espécies hidrolisadas talvez pela hidrólise parcial das partículas de sílica, como já discutido anteriormente.

Nos espectros de infravermelho nenhum pico característico aos compostos de cério foi observado. No entanto, foi possível identificar que um filme mais reticulado é obtido quando se adiciona nanopartículas de SiO₂ após cura. Os resultados obtidos com a técnica de espectroscopia no infravermelho são concordantes com os resultados obtidos nas técnicas eletroquímicas (EIS e SVET).

Figura 4. 90-Espectros no infravermelho das amostras de BTESPT+ íons Ce (III) e, com e sem adição de nanopartículas de SiO₂, com e sem cura a 150 °C por 40 minutos, em estufa.

4.3.6.5. Caracterização da superfície

4.3.6.5.1. Microscopia eletrônica de varredura (MEV)

A Figura 4.91 representa as imagens de elétrons secundários do aço “galvannealed” pré-tratado com filme em bi-camada de silano BTESPT com 50 ppm de íons Ce (III) e 100 ppm de nanopartículas de SiO_2 , obtidos com imersão do corpo-de-prova por 2 minutos na solução de silano hidrolisado. A Figura 4.91 A mostra o aço “galvannealed” pré-tratado com o filme de silano antes da imersão em solução de NaCl $0,1 \text{ mol L}^{-1}$, sendo possível observar alguns aglomerados de partículas de SiO_2 . Na Figura 4.91 B, após 24 horas de imersão em solução de NaCl $0,1 \text{ mol L}^{-1}$, observa-se a formação de produtos de corrosão em menor intensidade do que é observado para o aço “galvannealed” sem revestimento (Figura 4.69 B).

Figura 4. 91- Imagens de MEV da superfície do aço “galvannealed” com filme de silano BTESPT bi-camada aditivado com 50ppm de íons Ce(III) e 100 ppm de partículas de SiO_2 (A) antes e (B) após 24 horas de imersão em solução de NaCl $0,1 \text{ mol L}^{-1}$

Na Figura 4.92 está representada a imagem de elétrons retroespalhados e de EDS do aço “galvannealed” pré-tratado com filme de silano, íons Ce (III) e nanopartículas de SiO_2 . As imagens de EDS mostram que o filme não é distribuído homogeneamente na superfície do aço “galvannealed”, sendo que na região A (Figura 4.92) a concentração de silício, enxofre e cério é maior do que na região B (Figura 4.92), indicando assim a presença do filme em maior espessura nessa região (A), mais porosa e onde estão os bastonetes da fase zeta. A região B com menor presença de filme, é a região lisa do aço “galvannealed” onde está presente a fase η rica em zinco.

Figura 4. 92- Imagens de elétrons retroespalhados e EDS da superfície do aço “galvannealed” com filme de silano BTESPT bi-camada aditivado com 50 ppm íons Ce(III) e 100 ppm de partículas de SiO_2 e os espectros de EDS das regiões A e B, respectivamente

Na Figura 4.93 estão representadas as imagens de elétrons secundários do aço “galvannealed” pré-tratado com filme de silano com 50 ppm de íons Ce (III) e 300 ppm de nanopartículas de SiO_2 , antes (Figura 4.93 A) e depois (Figura 4.93 B) da imersão em solução de NaCl 0,1 mol.L⁻¹. Comparando as imagens da Figura 4.91 A com as imagens da Figura 4.93 A, observa-se uma quantidade maior de aglomerado de partículas de SiO_2 na Figura 4.93 A (300 ppm de SiO_2) do que na Figura 4.91 A (100 ppm de SiO_2), provavelmente devido a uma saturação de partículas de SiO_2 aglomeradas na solução hidrolisada do silano. A má formação do filme com 300 ppm de SiO_2 (Figura 4.93 A) mostra que após 24 horas de imersão no eletrólito (Figura 4.93 B) a formação de produtos de corrosão é mais intensa se comparada com o filme contendo 100 ppm de SiO_2 (Figura 4.91 B).

Figura 4. 93- Imagens de elétrons secundários por MEV da superfície do aço “galvannealed” com filme de silano BTESPT bi-camada aditivado com 50ppm de íons Ce(III) e 300 ppm de partículas de SiO_2 (A) antes e (B) após 24 horas de imersão em solução de NaCl 0,1 mol L^{-1} .

A Figura 4.94 mostra as imagens de elétrons retroespalhados e de EDS para o aço “galvannealed” pré-tratado com filme de silano, 50 ppm de íons Ce (III) e 300 ppm de nanopartículas de SiO_2 . As imagens de EDS mostram picos mais intensos de silício, enxofre e cério na região B do que na região A (Figura 4.94), indicando que o filme não é homogêneo ao longo da superfície do substrato, uma vez que a região B apresenta uma espessura maior de filme de silano do que a região A. Comparando as imagens de EDS da Figura 4.94 (300 ppm de SiO_2) com as imagens da Figura 4.92 (100 ppm de SiO_2), verifica-se que o filme com nanopartículas de SiO_2 apresenta picos mais intensos para 100 ppm (Figura 4.92) do que para 300 ppm (Figura 4.94), confirmando que a espessura do filme de silano é maior para a aditivação dele com apenas 100 ppm de partículas de sílica, em comparação com 300 ppm, respaldando os resultados obtidos nas técnicas eletroquímicas.

Figura 4. 94-Imagens de elétrons retroespalhados e EDS da superfície do aço “galvannealed” com filme de silano BTESPT bi-camada aditivado com 50 ppm íons Ce(III) e 300 ppm de partículas de SiO_2 . Espectros de EDS das regiões A e B, respectivamente.

A adição de íons Ce (III) ao filme de silano BTESPT não favorece a formação de um filme homogêneo e resistente, se comparado ao filme obtido com a adição de íons Ce (IV). Isto porque, os íons Ce (III) formam $\text{Ce}(\text{OH})_3$ que precipita e se aglomera no filme.

No entanto, quando se adiciona nanopartículas de SiO_2 , observa-se que, independente de mono ou bi-camada, o filme obtido é mais resistente. Isto provavelmente se deve ao fato dos compostos de Ce (III) reagirem com a SiO_2 favorecendo o *cross-linking do filme* sobre o substrato. Resultado semelhante a este foi observado por diversos autores em diferentes trabalhos da literatura [39,52,63,66,69,71,72,76,84]. No entanto, vale ressaltar que Montemor et al.(2007 e 2006) [62,66] em estudo do silano BTESPT modificado com microsilica e com íons de Ce (III) aditivado com nanopartículas de SiO_2 em aço galvanizado, em condições diferentes de preparo, observou resultados

semelhantes aos encontrados neste estudo com aço “galvannealed” sobre a formação e desempenho do filme.

Os resultados obtidos pelas técnicas estudadas são concordantes entre si e confirmam que um filme com íons Ce (III) mais resistente é obtido quando se adiciona nanopartículas de SiO_2 , tornando viável a sua aplicação como pré-tratamento.

4.3.7. Estudo da influência do tempo de permanência do substrato na solução de hidrólise do filme BTESPT aditivado com íons Ce (IV).

Devido o “galvannealed” apresentar em sua microestrutura porosidades resultante dos bastões de fase zeta (item 4.1), o tempo de molhabilidade total da superfície do substrato deve ser superior ao tempo de 2 minutos que foi utilizado . Este fato foi observado quando se analisou a microscopia óptica obtida no SVET (item 4.3.3.3.1), para duas amostras de pHs diferentes e, foi observado que sobre o substrato na região próxima ao defeito, bolhas de ar eram liberadas devido a presença deste nos poros não preenchidos pelo filme de silano. Este fenômeno persistiu por 30 minutos, quando então as bolhas de ar começaram a desaparecer, provavelmente porque os poros foram completamente preenchidos pelo eletrólito no qual a amostra estava imersa.

Essas constatações (itens 4.1 e 4.3.3.3.1) nos levaram a estudar a influência de tempos maiores de permanência do substrato na solução de hidrólise do silano no desempenho do filme de silano obtido..

4.3.7.1. Ensaios eletroquímicos para filmes aplicados a partir de solução hidrolisada em pH 4,0

4.3.7.1.1. Medidas de potencial de circuito aberto

As curvas de potencial de circuito aberto (E_{oc}) em função do tempo para as amostras de aço “galvannealed” revestidas com BTESPT aditivado com íons Ce (IV), pH 4,0 e diferentes tempos de permanência na solução hidrolisada, após 3 horas de imersão em solução de NaCl $0,1 \text{ molL}^{-1}$, estão representadas

na Figura 4.95, e seus respectivos valores de E_{OC} são apresentados na Tabela 4.39. Os valores para o aço “galvannealed” e aço “galvannealed” fosfatizado foram medidos e servem como referência.

Figura 4. 95 - Monitoramento do E_{OC} com o tempo para as amostras revestidas com silano BTESPT aditivado com 50 ppm de íons $Ce(IV)$, pH 4,0 e diferentes tempos de permanência na solução hidrolisada. Imersão em solução de $NaCl$ $0,1\ molL^{-1}$.

Os valores de E_{OC} das amostras revestidas aumentam com o aumento do tempo de permanência, como mostra a Tabela 4.39, e o maior valor de E_{OC} foi obtido para 30 minutos de tempo de permanência.

Tabela 4. 39 – Potencial de circuito aberto (E_{oc}) para o aço “galvannealed” tratado com BTESPT aditivado com íons $Ce(IV)$ e diferentes tempos de permanência na solução hidrolisada, após estabilização do potencial em 3 horas de imersão em $NaCl$ $0,1\ molL^{-1}$.

Amostras	E_{OC} vs $Ag/AgCl / V$
Aço “Galvannealed”	-0,873
Aço “Galvannealed” Fosfatizado	-0,848
2 minutos	-0,838
5 minutos	-0,828
15 minutos	-0,827
30 minutos	-0,823

4.3.7.1.2. Medidas de espectroscopia de impedância eletroquímica

As medidas de espectroscopia de impedância eletroquímica (EIS) foram obtidas após 3 horas de imersão no eletrólito. No diagrama de Nyquist (Figura 4.96A), é possível observar, pelo diâmetro do arco capacitivo, que a impedância total aumenta com o aumento do tempo de permanência do substrato na solução hidrolisada, sendo o maior diâmetro do arco capacitivo para a impedância da mostra com 30 minutos de permanência.

No diagrama de Bode $\log |Z| \times \log f$ (Figura 4.96B), em baixas frequências, observa-se que todas as amostras revestidas com filme de silano apresentam maior módulo de impedância do que o aço “galvannealed” e aço “galvannealed” fosfatizado, que é referência de pré-tratamento para esse aço. O módulo da impedância aumenta com o aumento do tempo de permanência, sendo que o maior valor de módulo da impedância foi obtido para a amostra com 30 minutos de permanência.

Os valores de ângulo de fase do diagrama de Bode (Figura 4.96C), para todas as amostras revestidas com silano são superiores a 70° , indicando um melhor efeito barreira. O valor dos ângulos de fase do aço “galvannealed” revestido com filmes de silano são maiores, em todas as condições estudadas, do que o valor do ângulo de fase do aço “galvannealed” sem revestimento e aço “galvannealed” fosfatizado, indicando que o filme de silano confere uma maior proteção ao aço.

Os resultados obtidos pelos ensaios de EIS mostram que o filme formado num tempo de permanência maior é mais homogêneo e resistente. Isto se deve ao fato de que há tempo para que os poros sejam preenchidos pelo filme, conforme discutido anteriormente (item 4.3.3.2).

Figura 4. 96 -Diagramas de Nyquist (A) e de Bode ((B) e (C)) do aço “galvannealed”, aço “galvannealed” fosfatizado e aço “galvannealed” com filme de BTESPT aditivado com 50 ppm de íons Ce(IV), pH 4,0 e diferentes tempos de permanência na solução hidrolisada. Foram obtidos após 3 horas de imersão em solução de NaCl 0,1 molL⁻¹.

4.3.7.1.3. Medidas de resistência depolarização linear

As medidas de resistência à polarização linear, obtidas após 200 minutos de imersão em solução de NaCl 0,1 mol L⁻¹ do aço “galvannealed”, aço “galvannealed” fosfatizado e aço “galvannealed” com filme de BTESPT com adição de íons de Ce (IV), pH 4,0 e diferentes tempos de permanência na solução hidrolisada, estão representadas na Tabela 4.40. Os valores de R_p para as amostras revestidas com BTESPT aumentam com o aumento do tempo de permanência na solução hidrolisada, sendo que o maior valor de R_p é atribuído para a amostra com tempo de permanência de 30 minutos na solução hidrolisada. Os resultados obtidos pela técnica de R_p são concordantes com os resultados obtidos pela técnica de EIS.

Tabela 4. 40 - Medidas de Resistência a polarização obtidas após 200 minutos de imersão em solução 0,1 mol.L⁻¹ de NaCl.

Amostras	R _p (kOhm.cm ²)
"Galvannealed"	1,6
"Galvannealed" Fosfatizado	25,3
2 minutos	49,6
5 minutos	61,5
15 minutos	111,1
30 minutos	184,9

4.3.7.1.4. Levantamento das curvas de polarização potenciodinâmicas

As curvas de polarização obtidas após 210 minutos de imersão em solução de NaCl 0,1 mol L⁻¹ do aço "galvannealed", aço "galvannealed" fosfatizado e aço "galvannealed" com filme de BTESPT aditivados com Ce(IV), pH 4,0 e diferentes tempos de permanência na solução hidrolisada, estão representadas na Figura 4.97.

Figura 4. 97 - Curvas de Polarização do aço "galvannealed", aço "galvannealed" fosfatizado e aço "galvannealed" revestido com BTESPT com 50 ppm de íons Ce(IV), pH 4,0 e diferentes tempos de permanência na solução hidrolisada. Foram obtidos em meio aerado, após 210 minutos de imersão em solução de NaCl 0,1mol L⁻¹, com velocidade de varredura vv=0.5 mV s⁻¹.

A Figura 4.97 mostra que os potenciais de corrosão do aço "galvannealed" pré-tratado com filme de silano, em diferentes tempos de permanência, apresentam valores muito próximos e superiores aos potenciais do aço "galvannealed" e do aço "galvannealed" fosfatizado.

A parte catódica das curvas mostra que as densidades de corrente de corrosão para todas as amostras pré-tratadas com filme de silano são menores do que as do aço “galvannealed” sem pré-tratamento e aço “galvannealed” fosfatizado. É possível observar ainda que todas as curvas das amostras apresentam corrente limite indicando a reação catódica de redução de oxigênio dissolvido no eletrólito.

Analisando a parte anódica das curvas, verifica-se que o processo de corrosão é retardado para todas as amostras pré-tratadas com o filme de silano, indicando que o filme confere proteção ao substrato.

Comparando os resultados eletroquímicos obtidos para o aço “galvannealed” pré-tratado com filme de silano BTESPT com 50 ppm de íons Ce (IV), pH 4, obtido com 135 minutos de hidrólise e 2 minutos de imersão na solução hidrolisada (item 4.3.2.1), com os resultados obtidos nas mesmas condições, só que com maior tempo de imersão (permanência) na solução hidrolisada, é possível concluir que para o aço “galvannealed” apresentar um pré-tratamento mais homogêneo com os filmes de silano, é necessário um maior tempo de imersão (permanência) na solução hidrolisada, do que os 2 minutos referenciados na literatura [24,32,40,44,45,49,54-59] e usado no início deste trabalho, para que os poros da superfície sejam preenchidos permitindo assim a presença do filme sobre a maior parte da área exposta na região rica na fase zeta formada por bastonetes.

Os resultados mostraram que a maior resistência à corrosão foi obtida para o pH 4 no tempo de 30 minutos de permanência do “galvannealed” na solução hidrolisada, sendo que neste tempo, os poros da superfície podem ser preenchidos, permitindo assim a presença do filme sobre a maior parte da área exposta.

4.3.7.2. Considerações da influência do tempo de permanência para os pHs 5 e 6,5.

O estudo do tempo de permanência (imersão) na solução hidrolisada de silano BTESPT foi estendido para o pH 5 e pH 6,5. Assim como foi verificado para o pH 4 que o tempo de permanência na solução hidrolisada interfere na obtenção de um filme mais homogêneo e resistente, foi observado que o mesmo ocorre para os pHs 5 e 6,5.

Como o pH é um fator importante e determinante na obtenção dos filmes de silano [24,35,44-47], e já estudados em itens anteriores (itens 2.1.2 e 3.1.2), uma vez que atua como um “catalisador” na reação de hidrólise, foi observado que para os diferentes pHs estudados, o melhor tempo de permanência variou de um pH para outro, como apresentado na Tabela 4.41.

Tabela 4. 41– Resultados de R_p e módulo da impedância ($|Z|$) à 30 mHz, obtidos para o aço “galvannealed” pré-tratado com filme de silano BTESPT e 50 ppm de íons Ce (IV) nos pHs 5 e 6,5

Amostras	$ Z $ a 30 mHz(k Ω cm ²)	R_p (k Ω cm. ²)	$ Z $ a 30 mHz(k Ω cm ²)	R_p (k Ω cm. ²)
	pH 5	pH 5	pH 6,5	pH 6,5
Aço “Galvannealed”	1,6	1,6	1,6	1,6
Aço “Galvannealed” Fosfatizado	6,3	25,3	6,3	25,3
2 minutos	62,3	43,8	8,7	24,6
5 minutos	105,2	135,9	18,7	30,9
15 minutos	10,4	21,4	90,9	92,0
30 minutos	23,7	21,6	38,7	67,4

Nos diferentes pHs foi observado que a solução hidrolisada, após um certo tempo de permanência do substrato, sofre alteração. No pH 5 verificou-se partículas em suspensão após 5 minutos de permanência, enquanto que no pH 6,5 após 15 minutos de permanência observou-se aglomerados de polissiloxano nas paredes do recipiente.

Se compararmos os resultados eletroquímicos para os pHs 5 e 6,5 apresentados na Tabela, com os resultados apresentados no item (item 4.3.3.1) pode-se afirmar que um maior tempo de permanência do substrato na solução hidrolisada de silano possibilita a formação de um filme mais homogêneo e resistente à corrosão.

4.3.8. Estudo da influência da sonificação do solvente na obtenção do filme BTESPT aditivado com íons Ce(IV) em pH 4,0, para os diferentes tempos de permanência do substrato na solução hidrolisada.

Quando se adicionam os íons de Ce (IV) na solução solvente, esta é levada ao ultrassom por alguns minutos para que o sal de cério se dissolva na solução solvente (50/50 m/m de etanol/água).

A sonificação era interrompida quando a solução solvente com íons cério ficava incolor, pois no início ela se apresentava de cor amarelo claro

. Como o tempo não era controlado, observou-se que os resultados eletroquímicos mudavam conforme esse tempo aumentava ou diminuía.

Na literatura encontraram-se vários trabalhos que utilizam a sonificação na síntese de polímeros. Os autores observaram que a sonificação acelera a polimerização, propicia a formação de moléculas menores e de radicais, altera o pH e a temperatura local, além de alterar a viscosidade da solução. Concluíram que esses fatores podem ser determinantes para a síntese e obtenção de polímeros no geral [93-107].

Sendo assim, decidiu-se fazer o estudo do tempo de sonificação e sua influência na obtenção do filme BTESPT, levando em consideração a influência do tempo de permanência do substrato na solução de hidrólise do silano.

Para cada tempo de permanência estudado no item 4.3.7.1., foram estudados os tempos de sonificação de 5, 10, 15, 20, 25 e 30 minutos, tanto para o pH 4 como para os pHs 5 e 6,5. Esse estudo será mostrado em detalhes para o pH 4 e de forma resumida para os pH 5 e 6,5.

4.3.8.1. Estudo da sonificação para o pH 4

4.3.8.1.1. Ensaios eletroquímicos de EIS e R_p

A Tabela 4.42 apresenta os valores do módulo da impedância obtidos após estabilização e 180 minutos de imersão em solução de NaCl 0,1 mol.L⁻¹, para o aço “galvannealed” pré-tratado com filme de silano BTESPT sonificado. Diferentes tempos de sonificação (5, 10, 15, 20, 25 e 30 minutos) foram utilizados para os diferentes tempos de permanência (item 4.3.7.1.).

Tabela 4. 42–Valores do módulo da impedância ($|Z|$) à 30 mHz obtidos para os diferentes tempos de sonificação e permanência da solução hidrolisada em pH 4

Amostras sonificadas	$ Z $ at 30 mHz(k Ω cm ²) 2 minutos imersão	$ Z $ at 30 mHz(k Ω cm ²) 5 minutos imersão	$ Z $ at 30 mHz(k Ω cm ²) 15 minutos imersão	$ Z $ at 30 mHz(k Ω cm ²) 30 minutos imersão
Aço “Galvannealed”	1,6	1,6	1,6	1,6
Aço “Galvannealed” Fosfatizado	6,3	6,3	6,3	6,3
5 minutos	130,4	146,0	702,5	272,3
10 minutos	38,4	46,8	61,2	46,5
15 minutos	31,3	37,1	76,9	187,2
20 minutos	52,7	34,8	46,4	36,2
25 minutos	39,2	137,6	42,3	39,7
30 minutos	70,8	44,6	150,5	51,2

Comparando os valores do módulo da impedância (Tabela 4.42) com o diagrama de Bode log $|Z|$ x log f do item 4.3.7.1. (Figura 4.96), verifica-se que a sonificação favoreceu a formação de um filme mais homogêneo e resistente num tempo maior de permanência do substrato na solução hidrolisada. Isto se deve ao fato da sonificação acelerar o início da reação de hidrólise em função dos radicais (H⁺ e OH⁻) que tende a serem formados em solução [91-105], e a tendência que os íons Ce (IV) apresentam em se reduzir a Ce (III) e formar

radicais nas moléculas do etanol e também nas de silanol e estes radicais reagirem entre si promovendo a reticulação do filme [56].

Tuulmets & Salmar (2001) [103] estudaram a cinética da reação da hidrólise de catálise ácida da solução de acetato de etila em solução de água e etanol com e sem ultrassom e observaram que soluções aquosas diluídas de etanol evoluem para a formação de uma estrutura polimérica de etanol e a uma quebra total da estrutura molecular da água, concluindo que a aplicação do ultrassom favorece a solvatação e resulta nas melhores taxas de reação devido à estrutura molecular do solvente binário etanol-água. Isto justifica os resultados obtidos neste estudo já que a sonificação foi feita no solvente água-etanol-íons de Ce (IV).

A Tabela 4.43 apresenta os resultados de R_p obtidos após 200 minutos de imersão em solução de NaCl 0,1 mol.L⁻¹ e, logo após as medidas de EIS, para o aço “galvannealed” revestido com filme de silano BTESPT sonificado. O maior valor de R_p foi obtido para a amostra com 5 minutos de sonificação da solução solvente e 15 minutos de permanência na solução hidrolisada.

Os valores obtidos pela técnica de R_p são concordantes com os valores obtidos pela técnica de EIS.

Tabela 4. 43 – Valores de R_p obtidos para os diferentes tempos de sonificação e permanência da solução hidrolisada

Amostras Sonificadas	R_p (kOhm.cm ²) 2 minutos	R_p (kOhm.cm ²) 5 minutos	R_p (kOhm.cm ²) 15 minutos	R_p (kOhm.cm ²) 30 minutos
Aço “Galvannealed”	1,6	1,6	1,6	1,6
Aço “Galvannealed” Fosfatizado	25,3	25,3	25,3	25,3
5 minutos	77,5	185,0	749,5	306,7
10 minutos	43,5	59,3	59,5	49,2
15 minutos	30,1	40,1	67,5	168,0
20 minutos	47,6	29,3	53,4	28,1
25 minutos	44,3	139,2	39,7	37,5
30 minutos	57,5	52,2	143,8	54,3

Assim, com este estudo, foi possível concluir qual a melhor condição de obtenção do filme de silano aplicado ao aço “galvannealed”, sendo ela: 3% de silano BTESPT, 50 ppm de íons Ce (IV), pH 4, 5 minutos de sonificação da solução solvente, 135 minutos de hidrólise, 15 minutos de permanência do substrato na solução de silano hidrolisada e cura a 150 °C por 40 minutos.

Definida a melhor condição de obtenção do filme de silano BTESPT, fez-se um estudo da evolução do processo de corrosão através das técnicas de EIS e R_p , ambas por tempo de imersão em solução de NaCl 0,1 mol.L⁻¹, que são apresentadas respectivamente, na Figura 4.98 e na Tabela 4.44.

A Figura 4.98 apresenta os diagramas de EIS para o aço “galvannealed” pré-tratado com o filme de silano BTESPT na melhor condição, obtidos após estabilização do Eoc e 3 horas, 6 horas, 24 horas, 48 horas, 72 horas e 96 horas de imersão e, para o aço “galvannealed” sem pré-tratamento e aço “galvannealed” fosfatizado com 3 horas de imersão em solução de NaCl 0,1 mol L⁻¹. No diagrama de Nyquist (Figura 4.98 A) é possível observar que a impedância total diminui com o aumento do tempo de imersão no eletrólito. Verifica-se ainda que nas primeiras horas de imersão, o valor da impedância total diminui quase que abruptamente devido à penetração do eletrólito no filme e, após 48 horas de imersão, a diminuição é lenta, provavelmente devido o eletrólito estar agindo na interface filme/substrato onde os íons cloreto podem reagir com o zinco e ferro das fases intermetálicas [7,8,29,39,43,51,129].

No diagrama de Bode $\log |Z| \times \log f$ (Figura 4.98 B), em baixas frequências, verifica-se que o valor do módulo da impedância após 96 horas de imersão no eletrólito é maior que o módulo da impedância para o aço “galvannealed” e aço “galvannealed” fosfatizado, que é referência de pré-tratamento para este aço.

Os valores de ângulo de fase para o aço “galvannealed” pré-tratado são superiores a 70° (Figura 4.98 C), indicando um melhor efeito barreira. Após 96 horas de imersão, os valores de ângulo de fase são superiores aos do aço “galvannealed” e aço “galvannealed” fosfatizado.

Figura 4.98 -Diagramas de Nyquist (A) e de Bode ((B) e (C)) do aço “galvannealed”, aço “galvannealed” fosfatizado e aço “galvannealed” pré-tratado com filme de BTESPT aditivado com 50 ppm de íons Ce (IV), pH 4,0, 5 minutos de sonificação e 15 min de tempo de permanência na solução hidrolisada de silano. Foram obtidos após 3 horas, 6 horas, 24 horas, 48 horas, 72 horas e 96 horas de imersão em solução de NaCl 0,1 mol L⁻¹.

A Tabela 4.44 apresenta os valores de R_p para o aço “galvannealed” pré-tratado com o silano BTESPT na melhor condição. Esses valores foram obtidos após cada medida de EIS. É possível observar que os valores de R_p diminuem com o tempo de imersão e, mesmo após 96 horas de imersão, o valor de R_p obtido é superior ao aço do “galvannealed” e aço “galvannealed” fosfatizado. O comportamento observado pela técnica de R_p é concordante ao comportamento observado na técnica de EIS.

Os resultados de EIS e R_p por tempo mostraram que o filme de silano BTESPT aplicado ao aço “galvannealed” confere proteção ao substrato, após 96 horas de imersão no eletrólito.

Tabela 4. 44 - Medidas de resistência de polarização obtidas após cada medida de EIS em imersão de solução $0,1 \text{ mol.L}^{-1}$ de NaCl.

Amostras	R_p (kOhm.cm²)
“Galvannealed”	1,6
“Galvannealed” Fosfatizado	25,3
3 horas de ataque eletroquímico	749,5
6 horas de ataque eletroquímico	427,8
24 horas de ataque eletroquímico	193,5
48 horas de ataque eletroquímico	103,2
72 horas de ataque eletroquímico	83,7
96 horas de ataque eletroquímico	51,4

4.3.8.1.2. Caracterização química do filme obtido nas melhores condições por espectroscopia Raman associada a um microscópio óptico

A Tabela 4.45 apresenta algumas bandas de absorção na mesma faixa de frequência e a Figura 4.26 apresenta os espectros Raman obtidos para as amostras de BTESPT sem e com ultrassom. Avaliando os espectros Raman (Figura 4.99) e os valores das bandas (Tabela 4.45), observamos que todas as amostras dos filmes estudados apresentam estrutura química semelhantes.

Tabela 4. 45 - Bandas de absorção características no espectro Raman

Número de onda da banda (cm^{-1})	Atribuição da banda	Intensidade
150-250	C-C-	Fraca
250-400	C-C- estiramento	
463-465	CeO ₂	
450-520	S-S	
550-600	Ce (IV) produto de hidrólise	P _H
600-650	CH ₂ -S-S-	
630-790	C-S	
800-900	Si-OH ou C-S-S assimétrico	
920-980	C-S-H	Forte
1000-1120	Si-O-Si	
1125-1180	Si-O-C	

FONTE: Lin-Viend et al.[152], Zhang et al.[153], Wang et al.[154], McBride et al.[155], Spanier et al.[156], Fernandes et al.[157], Miller et al.[158], Nyquist et al.[179].

Figura 4. 99-Espectros Raman das amostras de BTESPT com e sem ultrassom.

A Figura 4.99 mostra os espectros Raman das amostras com filme de BTESPT com e sem ultrassom. Os picos característicos do filme de

sulfosilano estão presentes em todas as amostras, mas com intensidades diferentes, tais como: S-S; C-S; C-S-S e Si-O-Si [142-147]. Os picos referentes a S-S (banda 5), C-S (banda 8 e banda 9), C-S-H (banda 11) são mais intensos na amostra sem ultrassom “bastonetes” (C) indicando mais intensamente a presença do filme nesta região do que na área lisa (D). As amostras sem ultrassom (C e D) apresentam um pico mais intenso de CeO_2 (banda 4) do que as amostras com ultrassom (A e B) provavelmente porque a sonificação favorece o consumo de íons Ce (IV) formando radicais e isso vai se refletir no aumento da banda Si-O-Si (banda 12,) que aparece em maior intensidade para filmes melhor reticulados, que é mais intensa para os filmes que foram sonicados. A banda 10 que se refere ao grupo Si-OH, silanol, é mais intensa nos filmes que não sofreram sonificação, indicando que quando há sonificação a reticulação é mais efetiva, pois desaparecem os grupos silanol que se condensam para formar os grupos siloxano Si-O-Si, presentes em maior quantidade em filmes melhor formados e reticulados.

A banda 2 relativa à ligação C-C estiramento que é mais intensa em polímeros de maior cadeia carbônica aparece com maior intensidade para os filmes que sofreram sonificação, sendo mais uma prova da melhoria na reticulação e polimerização radicalar sob influência de ultrassom.

4.3.8.1.3. Caracterização química do filme obtido na melhores condições por espectroscopia na região do infravermelho

A Figura 4.100 apresenta os espectros de infravermelho das amostras de silano BTESPT com íons Ce (IV) sem e com sonificação, sem e com cura em estufa, a 150°C por 40 minutos. Analisando os espectros (Figura 4.100) e os valores das bandas (Tabela 4.26) é possível observar que todas as amostras apresentam estrutura química semelhante.

Figura 4. 100 -Espectros no infravermelho das amostras de BTESPT + íons Ce (IV), com e sem sonificação, com e sem cura a 150 °C por 40 minutos, em estufa.

Na Figura 4.100 é possível observar para todas as amostras a existência de todos os picos de silano com algumas diferenças. A intensidade do pico Si-OH (banda 5) referente a silanóis é maior para as amostras sonificadas do que para as amostras sem sonificação, isto ocorre provavelmente porque a sonificação favorece a hidrólise do silano formando silanóis e estes foram consumidos para dar origem a uma rede polimérica melhor reticulada pela reação de condensação dos silanóis. A intensidade do pico O-H referente aos silanol e água (banda 15) da amostra sem sonificação com cura apresenta intensidade semelhante à amostra sonificada com cura, indicando a formação de grande quantidade de moléculas provenientes da reação de condensação durante o processo de cura. Zhu e Van Ooij (2002) [143] no estudo de caracterização dos silanos BTESPT e BTSPA pela espectroscopia no infravermelho e EIS explicam que durante a cura, os grupos Si-OH se convertem em Si-O-Si liberando H₂O. A intensidade do pico Si-O-Si (banda 6) que representa o número de ligações siloxano que indica o grau de reticulação dos filmes é maior para as amostras com sonificação.

4.3.8.1.4. *Medida de viscosidade cinemática da solução hidrolisada com e sem sonificação*

A Tabela 4.46 mostra os dados obtidos de viscosidade para a solução com sonificação de 5 minutos e sem sonificação. A viscosidade da solução hidrolisada de silano, com e sem sonificação, foi medida após 135, 150 e 180 minutos de hidrólise.

Os resultados mostram que a viscosidade da solução de silano sem sonificação é ligeiramente maior do que a solução com sonificação. Isto se deve ao fato da solução sem sonificação apresentar moléculas, após a hidrólise, com pesos moleculares um pouco maiores do que a solução hidrolisada de silano com sonificação, uma vez que durante a sonificação são formados radicais (H• e OH•) [101,102] que vão interagir com o etanol e o silanol formando radicais que também vão reagir com os radicais provocados pela redução dos íons Ce (IV) a Ce (III), formando moléculas menores o que

torna a solução hidrolisada sonificada menos viscosa [56,98-100,104], mas que, após a cura, vai fornecer filme melhor reticulado.

Tabela 4. 46 – Medidas de viscosidade cinemática a 25⁰C obtidas através do capilar Fenske n.º 75.

Amostras	Sem sonificação			Com 5 min. sonificação		
	Viscosidade (mm ² .s ⁻²)	Média	Desvio Padrão	Viscosidade (mm ² .s ⁻²)	Média	Desvio Padrão
135 minutos de hidrólise	1,7418	1,7329	0,0083	1,6959	1,6981	0,0056
	1,7311			1,6938		
	1,7255			1,7044		
150 minutos de hidrólise	2,7520	2,8098	0,0499	2,4164	2,4088	0,0068
	2,8383			2,4068		
	2,8388			2,4033		
180 minutos de hidrólise	2,6465	2,6655	0,0249	2,4164	2,41426	0,0066
	2,6561			2,4068		
	2,6937			2,41950		

4.3.8.1.5. Caracterização superficial por MEV dos filmes obtidos com e sem sonificação

As imagens de MEV para as amostras revestidas com filme de silano BTESPT aditivado com 50 ppm de íons Ce (IV) e 15 minutos de permanência do substrato na solução hidrolisada, obtidas com uso de ultrassom e sem ultrassom, estão apresentadas na Figura 4.101. Comparando a amostra com filme obtido através do uso do ultrassom (Figura 4.101(A)) com a amostra com filme obtido sem ultrassom (Figura 4.101(B)), observa-se que o filme obtido com ultrassom é mais homogêneo porque recobre a maior parte da superfície do substrato do que o filme sem ultrassom. Observa-se também na Figura 4.101(A) que a área recoberta pelo filme é maior do que área da Figura 4.101(B). Isto provavelmente se deve ao fato do ultrassom favorecer a formação de moléculas menores polimerizadas e, essas moléculas menores [93-107] promoverem uma maior reticulação do filme nos interstícios do substrato.

Figura 4. 101—Imagens de MEV para as amostras revestidas com filme de silano obtidos (A) com ultrassom e (B) sem ultrassom.

Na Figura 4.102 são apresentadas as imagens de elétrons retroespalhados e os espectros de EDS da amostra de aço “galvannealed” pré-tratada com filme de silano BTESPT com 50 ppm de íons Ce (IV) sem sonificação. Na imagem de elétrons retroespalhados há áreas claras e áreas escuras distribuídas heterogeneamente. As áreas claras (2 e 4) referem-se às áreas lisas do substrato (Figura 4.1 A) e mais ricas em zinco que tem maior massa atômica que o ferro presente nas áreas escuras (1 e 3) e aos “bastonetes” cheios de filme de polissilano que é bem leve em massa atômica e aparece como área bem escura (Figura 4.102 A).

As imagens de EDS (Figura 4.102) mostram que nas áreas claras (2 e 4) os picos de Si e S são menores do que os mesmos picos para as áreas escuras (1 e 3), indicando que o filme está depositado nas áreas escuras (1 e 3) em maior intensidade do que nas áreas claras (2 e 4). Os picos mais intensos de Zn em 2 e 4 do que em 1 e 3, indicam a presença de um filme fino nestas áreas (2 e 4) e que a fase intermetálica *eta* é predominante, como explicado na Figura 4.2 [1-3,6,12-15]. Analisando as imagens da Figura 4.102 observamos que o filme tende a se depositar na região dos bastonetes (áreas escuras 1 e 3) e que o depósito do filme não é uniforme ao longo da superfície do substrato devido à porosidade do mesmo[1-3,6,12-15]. Nota-se ainda que o filme apresenta trincas ao longo das regiões claras da superfície, onde o filme é

mais fino, mas estas já estavam presentes no substrato (revestimento do “galvannealed” – vide Figura 4.17 D).

Figura 4. 102- Imagens de elétrons retroespalhados e espectros EDS dos pontos numerados da superfície do aço “galvannealed” recoberto com filme de silano BTESPT com 50 ppm íons Ce (IV) *sem* sonificação.

A Figura 4.103 mostra as imagens de elétrons retroespalhados e de EDS da amostra de aço “galvannealed” pré-tratado com filme de silano BTESPT com 50 ppm de íons Ce (IV) com 5 minutos de sonificação. Comparando as imagens de elétrons retroespalhados das Figuras 4.102 e 4.103, é possível observar uma quantidade maior de filme depositado (áreas escuras mais intensas) na Figura 4.103 do que na Figura 4.102. Isto é

confirmado pelas imagens de EDS da Figura 4.103 que mostram picos mais intensos de Si e S para as áreas 1 e 3 (escuras) e menos intenso para área 2 (clara), se comparado com as imagens de EDS da Figura 4.102.

As imagens da Figura 4.103 sugerem que o filme depositado no substrato é mais uniforme, sendo concentrado nas regiões dos bastonetes (1 e 3) e menos concentrado nas regiões lisas (2), provavelmente devido ao efeito da sonificação que forma moléculas menores [93-107] mais fácil de se depositarem nos interstícios porosos do aço “galvannealed”.

Comparando as Figuras 4.102 e 4.103 pode-se dizer que com a sonificação o filme formado e depositado no substrato é mais uniforme e espesso do que sem a sonificação. O filme se mostra cheio de trincas, mas estas já estavam presentes no substrato, como discutido acima..

Figura 4. 103 - Imagens de elétrons retroespalhados e EDS da superfície do aço “galvannealed” com filme de silano BTESPT aditivado com 50 ppm íons Ce(IV) com 5 minutos de sonificação.

As imagens de MEV e EDS suportam os resultados obtidos nas técnicas eletroquímicas, infravermelho e micro Raman. Analisando o conjunto de resultados, conclui-se que a sonificação é uma técnica fundamental para

melhorar as propriedades físicas e químicas do filme de silano BTESPT aplicado no aço “galvannealed”.

4.3.8.2. Estudo da sonificação para os pHs 5 e 6,5

No item 4.3.8.1 foi possível definir e associar, para o pH 4,0, o melhor tempo de sonificação com o melhor tempo de permanência do substrato na solução de hidrólise do silano.

No item 4.3.7.2 verificou-se um tempo de permanência do substrato na solução hidrolisada ideal e diferente para cada pH (5 e 6,5). Sendo assim, com o melhor tempo de sonificação (5 minutos) definido para o pH 4 (item 4.3.8.1), reproduziu-se o filme de silano BTESPT nas condições do item 4.3.7.2 para os pHs 5,0 e 6,5, em diferentes tempos de permanência na solução hidrolisada, com 5 minutos de sonificação da mesma.

Na Tabela 4.47 são apresentados os valores de EIS (módulo da impedância a 30 mHz) e R_p para as amostras pré-tratadas com filme de silano BTESPT com 50 ppm de íons Ce (IV), 5 minutos de sonificação da solução solvente, diferentes tempos de permanência na solução hidrolisada, nos pHs 5 e 6,5. Os valores de EIS e R_p foram obtidos após estabilização do Eoc, 180 minutos e 200 minutos, respectivamente, de imersão em solução de NaCl 0,1 mol L⁻¹.

Analizando os valores obtidos de EIS e R_p (Tabela 4.47) para os pHs 5 e 6,5, é possível verificar que os maiores valores foram obtidos para as amostras com 15 minutos de permanência na solução hidrolisada de silano BTESPT.

Comparando os valores obtidos no item 4.3.7.2 com os valores obtidos na Tabela 4.47, pode-se afirmar que a sonificação favoreceu a formação de um filme mais estável e homogêneo, fazendo com que o melhor tempo de permanência do substrato na solução hidrolisada de silano seja de 15 minutos. Os valores de impedância e R_p obtidos no item 4.3.7.2. (sem ultrassom) são inferiores aos valores mostrados na Tabela 4.47, indicando que a sonificação propicia a formação de um filme de silano mais resistente à corrosão.

Tabela 4. 47 – Resultados de R_p e módulo da impedância ($|Z|$) à 30 mHz, obtidos para o aço “galvannealed” pré-tratado com filme de silano BTESPT+50 ppm de íons Ce (IV), 5 minutos de sonificação, nos pHs 5 e 6,5

Amostras	$ Z $ at 30 mHz(k Ω cm ²)	R_p (kOhm.cm ²)	$ Z $ at 30 mHz(k Ω cm ²)	R_p (kOhm.cm ²)
	pH 5	pH 5	pH 6,5	pH 6,5
Aço “Galvannealed”	1,6	1,6		
Aço “Galvannealed” Fosfatizado	6,3	25,3		
2 minutos	83,5	65,0	70,5	71,4
5 minutos	50,1	45,8	118,6	125,5
15 minutos	112,2	132,2	198,6	201,0
30 minutos	101,9	93,2	62,5	67,5

4.3.8.2.1. Caracterização superficial - Microscopia óptica

A Figura 4.104 mostra as imagens obtidas no estereomicroscópio do aço “galvannealed” como recebido e do aço “galvannealed” pré-tratado com filme de silano BTESPT com íons Ce (IV), pHs 4, 5 e 6,5, com 5 minutos de sonificação da solução solvente e 15 minutos de permanência do substrato na solução hidrolisada. As imagens foram obtidas após 96 horas de imersão na solução de NaCl 0,1 mol L⁻¹.

As imagens da Figura 4.104 foram obtidas para avaliar a degradação do filme após 96 horas de ataque eletroquímico. Na Figura 4.104 A observa-se a degradação da superfície do aço “galvannealed”. A Figura 4.104 B mostra a degradação do filme de silano no pH 4 aplicado à superfície do aço “galvannealed”, enquanto que a Figura 4.104 C mostra a degradação do filme no pH 5 e a Figura 4.104 D no pH 6,5. Analisando todas as imagens da Figura 4.104, verifica-se que a degradação do filme é menor para o pH 4 (Figura 4.104B) e, a degradação do filme no pH 6,5 (Figura 4.104 D) é menor que a do pH 5 (Figura 4.104 C). Verifica-se ainda, que em todas as condições estudadas, a degradação é menor do que para o aço “galvannealed” sem revestimento (Figura 4.104 A), indicando que o filme de silano confere uma proteção ao substrato, retardando a evolução do processo corrosivo.

Figura 4. 104– Imagens obtidas no estereomicroscópio do aço “galvannealed” como recebido (A) e do aço “galvannealed” pré-tratado com filme de silano BTESPT com íons Ce (IV), 5 minutos de sonificação da solução solvente, 15 minutos de permanência na solução hidrolisada, nos pH 4 (B), pH 5 (C) e pH 6,5 (D). As imagens foram obtidas após 96 horas de imersão na solução de NaCl 0,1 mol L⁻¹.

Os resultados obtidos com a aplicação da técnica de sonificação da solução solvente, estabelece que a melhor condição de pré-tratamento do aço “galvannealed” com filme de silano BTESPT e 50 ppm de íons Ce (IV), e 5 minutos de sonificação é com 15 minutos de permanência do substrato na solução hidrolisada para pH 4,0.

A sonificação da solução solvente do silano com íons Ce (IV) mostrou ser uma técnica eficiente para acelerar a reação, diminuir a viscosidade da solução e formar um filme mais reticulado e protetor.

É importante ressaltar que mesmo a sonificação melhorando o desempenho de corrosão do filme para os pHs 5 e 6,5, ainda assim, a melhor condição de obtenção está no pH 4 (item 3.8.1.)

4.3.9. Estudo da influência da sonificação na obtenção do filme BTESPT aditivado com íons Ce (III) em pH 4,0.

A sonificação da solução solvente contendo íons Ce (IV) altera a formação do filme de silano e, a melhor condição obtida foi de 5 minutos de sonificação da solução solvente e 15 minutos de permanência na solução hidrolisada, como visto no item 4.3.8.1.

Sendo assim, utilizando a melhor condição de tempo de sonificação da solução solvente (5 minutos) e tempo de permanência do substrato na solução hidrolisada (15 minutos) obtidos para o pH 4 com íons Ce (IV) (item 4.3.8.1), reproduziu-se as mesmas condições para o filme de silano com íons Ce (III) visando verificar se a sonificação também melhora a obtenção do filme com íons Ce (III).

4.3.9.1. Ensaios eletroquímicos

A Tabela 4.48 mostra os valores obtidos nas medidas de E_{oc} x tempo, módulo da impedância à 30 mHz e R_p para as amostras de aço “galvannealed” pré-tratadas com filme de silano BTESPT com 50 ppm de íons Ce (III), pH 4, 5 minutos de sonificação da solução solvente e 15 minutos de permanência do substrato na solução hidrolisada. Os valores foram obtidos após estabilização do E_{oc} , 180 minutos (EIS) e 200 minutos (R_p), de imersão em solução de NaCl 0,1 mol L⁻¹. Os valores da amostra de aço “galvannealed” pré-tratada com íons Ce (IV), aço “galvannealed” fosfatizado e aço “galvannealed” sem revestimento, foram utilizados apenas como referência.

Tabela 4. 48 – Resultados de R_p e módulo da impedância ($|Z|$) à 30 mHz, obtidos para o aço “galvannealed” pré-tratado com filme de silano BTESPT+50 ppm de íons Ce (III), 5 minutos de sonificação, no pH 4.

Amostras	E_{oc} vs Ag/AgCl / V	$ Z $ at 30 mHz(k Ω cm ²)	R_p (k Ω cm. ²)
Aço “Galvannealed”	-0,873	1,6	1,6
Aço “galvannealed” Fosfatizado	-0,848	6,3	25,3
Ce (IV) mono camada	-0,823	702,5	749,5
Ce (III) mono camada	-0,840	80,3	105,8
Ce (III) bi-camada	-0,797	273,7	203,7

Analizando os valores mostrados na Tabela 4.48 é possível observar que os maiores valores foram obtidos para a amostra com Ce (III) em bi-camada, se comparado com a amostra com Ce (III) em mono camada. Isto ocorre porque a bi-camada corrige os defeitos da mono camada causados por precipitados de compostos de Ce (III), como os hidróxidos, como referenciado por Trabelsi et al.(2007,2005) [41,82], Ferreira et al.2004) [75], Montemor et al.(2007) [65] e outros autores já referenciados.

Comparando os valores da Tabela 4.48 com os resultados eletroquímicos obtidos no item 4.3.4.1, verifica-se que a sonificação da solução solvente favorece a formação de um filme menos defeituoso, mais homogêneo e mais resistente à corrosão (Tabela 4.48) do que o filme obtido sem sonificação (item 4.3.4.1). Isto provavelmente ocorre porque além da formação dos hidróxidos de Ce (III), parte dos íons Ce (III) podem se converter a Ce (IV) [72,82] durante a sonificação já que a mesma acelera a velocidade de reação e esses íons podem reagir com os radicais $H\bullet$ e $OH\bullet$ formados durante a sonificação [92-107]. A obtenção do filme de silano com íons Ce (III) deve ser levada em consideração em função dos resultados obtidos, embora nas mesmas condições de obtenção, o filme com íons Ce (IV) apresente resultados muito superiores (Tabela 4.48).

A utilização da técnica da sonificação favorece a formação de um filme de silano BTESPT mais resistente à corrosão (Tabela 4.48) do que o obtido sem sonificação (item 4.3.4.1), definindo assim que a melhor condição de obtenção do filme de silano com íons Ce (III) utilizado como pré-tratamento para o aço “galvannealed” seja: 3% de silano BTESPT, 50 ppm de íons Ce (III), pH 4, 5 minutos de sonificação da solução solvente, 15 minutos de permanência do substrato na solução hidrolisada e cura a 150 °C por 40 minutos para a mono camada. Para a bi-camada acrescenta-se uma pré-cura da mono camada a 150 °C por 20 minutos seguida de imersão do substrato com a camada de filme na solução hidrolisada e cura a 150 °C por 40 minutos.

Para avaliar mais detalhadamente o efeito barreira desse filme de silano e, tendo definida a melhor condição de obtenção, fez-se o estudo da impedância por tempo de imersão na solução de NaCl 0,1 mol L⁻¹. As medidas de EIS foram obtidas após estabilização do Eoc e 3 horas, 6 horas, 24 horas,

48 horas, 72 horas e 96 horas de imersão no eletrólito, enquanto que, para o aço “galvannealed” sem pré-tratamento e aço “galvannealed” fosfatizado as medidas de EIS foram obtidas após 3 horas de imersão no eletrólito. Após a obtenção de cada medida de EIS, obtiveram-se as respectivas medidas de R_p .

A Figura 4.105 mostra os diagramas de EIS obtidos para as amostras do aço “galvannealed” pré-tratado com filme de silano com íons Ce (III) em bi-camada, após 3 horas, 6 horas, 24 horas, 48 horas, 72 horas e 96 horas de imersão em solução de NaCl 0,1 mol L⁻¹.

Figura 4. 105 - Diagramas de Nyquist (A) e de Bode ((B) e (C)) do aço “galvannealed”, aço “galvannealed” fosfatizado e aço “galvannealed” com filme de BTESPT aditivado com 50 ppm de íons Ce(III) bi-camadas, pH 4,0, 5 minutos sonificação da solução solvente e 15 minutos de permanência na solução hidrolisada. Foram obtidos após 3 horas, 24 horas, 48 horas, 72 horas e 96 horas de imersão em solução de NaCl 0,1 mol L⁻¹.

Os diagramas de Nyquist (Figura 4.105 A) mostram que a impedância diminui com o aumento do tempo de imersão em solução de NaCl 0,1 mol L⁻¹. É possível observar uma deformação nas curvas, indicando a presença de mais de uma constante de tempo, provavelmente devido à presença da segunda camada de filme e dos compostos de íons Ce (III).

No diagrama de Bode $\log |Z| \times \log f$ (Figura 4.105 B) é possível observar em baixas frequências que o valor do módulo da impedância, em todos os tempos de ataque eletroquímico, para a amostra revestida com filme de silano é maior do que o valor do módulo da impedância para o aço “galvannealed” e aço “galvannealed” fosfatizado, que é referência de pré-tratamento para este aço.

Os valores do ângulo de fase do diagrama de Bode (Figura 4.105 C), para a amostra revestida com filme de silano até 24 horas de ataque eletroquímico, são superiores a 70° , indicando o efeito barreira. Após 72 horas de imersão no eletrólito, os valores de ângulo de fase são inferiores aos valores do aço “galvannealed” sem revestimento e aço “galvannealed” fosfatizado.

Analisando os diagramas de EIS é possível observar que nas primeiras horas de imersão a impedância (Figuras 4.105 A e B) e o ângulo de fase (Figura 4.105 C) diminuem lentamente, indicando o efeito barreira do filme que dificulta a penetração do eletrólito, devido à presença de uma segunda camada de filme e do efeito inibidor dos íons Ce (III). Após 48 horas de imersão, os valores de impedância (Figura 4.105 A e B) e de ângulo de fase (Figura 4.105 C) diminuem mais rapidamente, indicando que na interface filme/substrato ocorrem reações de transferência de carga. A Tabela 4.49 mostra os valores obtidos de R_p para a amostra pré-tratada com bi-camada de filme de silano com íons Ce (III). Os valores foram obtidos sequencialmente após cada medida de EIS.

Analisando os valores da Tabela 4.49 verifica-se que os valores de R_p diminuem com o aumento do tempo de imersão em solução de NaCl $0,1 \text{ mol L}^{-1}$. É possível observar ainda que os valores de R_p diminuem mais lentamente nas primeiras horas de imersão e mais rapidamente após 24 horas de imersão, sendo esses resultados concordantes com os resultados obtidos pela técnica de EIS.

Tabela 4. 49 - Medidas de resistência de polarização obtidas após cada medida de EIS em imersão de solução 0,1 mol.L⁻¹ de NaCl.

Amostras	Rp (kOhm.cm²)
“Galvannealed”	1,6
“Galvannealed” Fosfatizado	25,3
3 horas de ataque eletroquímico	203,7
6 horas de ataque eletroquímico	160,9
24 horas de ataque eletroquímico	162,5
48 horas de ataque eletroquímico	67,7
72 horas de ataque eletroquímico	21,4
96 horas de ataque eletroquímico	12,3

Os resultados eletroquímicos mostraram que o filme de silano aplicado ao aço “galvannealed” retarda o processo de corrosão por até 48 horas de imersão no eletrólito, sendo viável a sua aplicação.

4.3.9.1. Caracterização superficial do substrato tratado com os filmes

4.3.9.2.1. Microscopia óptica.

A Figura 4.106 mostra as imagens de estereomicroscópio obtidas para o aço “galvannealed” pré-tratado com filme de silano BTESPT com íons Ce (III), pH 4, 5 minutos de sonificação da solução solvente, 15 minutos de permanência do substrato na solução hidrolisada e mono camada (Figura 4.106 A) e bi-camada (Figura 4.106 B). As imagens foram obtidas para avaliar a degradação do filme de silano após 96 horas de imersão em solução de NaCl 0,1 mol.L⁻¹.

Analisando as imagens da Figura 4.106 é possível observar que a degradação do filme de silano é menor para a bi-camada (Figura 4.106 B) se comparada a mono camada (Figura 4.106 A). Verifica-se ainda que em todas as condições estudadas, o filme de silano retarda o processo de corrosão do aço “galvannealed” sem revestimento (Figura 4.106 A).

Figura 4. 106 – Imagens de estereomicroscópio obtidas para o aço “galvannealed” pré-tratado com filme de silano BTESPT com íons Ce (III), pH 4, 5 minutos de sonificação da solução solvente, 15 minutos de permanência do substrato na solução hidrolisada em mono camada (A) e bi-camada (B). As imagens foram obtidas após 96 horas de imersão em solução de NaCl $0,1 \text{ mol L}^{-1}$.

Pode-se concluir que a técnica da sonificação propicia a formação de um filme de silano BTESPT com íons Ce (III) com melhor desempenho contra a corrosão se comparado ao filme obtido sem sonificação (item 4.3.4). No entanto, esse desempenho é inferior quando comparado ao filme de silano BTESPT com íons Ce (IV) obtido nas mesmas condições (item 4.3.8.1).

4.3.10. Estudo do tempo de prateleira da solução hidrolisada de silano BTESPT aditivado com íons Ce (IV) ou Ce (III).

A solução de silano preparada para o estudo da sonificação (item 4.3.8 e item 4.3.9 dos resultados e discussões) segundo o método explicado no item materiais e método (item 3.4.2.7), foi utilizada para verificar a durabilidade da mesma, ou seja, após a hidrólise da solução de silano, a mesma foi estocada e semanalmente foi feita a imersão do aço “galvannealed” na solução estocada. (item 4.3.4.2.7).

Foram feitos ensaios eletroquímicos para avaliar o desempenho do filme formado no substrato contra a corrosão, tendo como objetivo saber por quanto tempo a solução estocada produz um filme resistente à degradação e ao ataque eletroquímico. Esse estudo foi denominado de tempo de prateleira e, foi realizado para a solução hidrolisada de silano BTESPT com íons Ce (IV) e para a solução com íons Ce (III).

4.3.10.1. *Ensaio eletroquímico para verificação do tempo de prateleira da solução hidrolisada com íons Ce (IV)*

Foram realizados ensaios eletroquímicos de monitoramento do potencial de circuito aberto (E_{oc}) até estabilização do potencial, medidas de espectroscopia de impedância eletroquímica (EIS) após estabilização do E_{oc} em 180 minutos, medidas de resistência à polarização linear (R_p) sequencialmente às medidas de EIS após 200 minutos e levantamento das curvas de polarização potenciodinâmicas em sequência às medidas de R_p após 210 minutos. Os ensaios foram realizados utilizando a solução de NaCl $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ como eletrólito.

A Tabela 4.50 mostra os valores obtidos do módulo da impedância à 30 mHz ($|Z|$) e R_p para as amostras de aço “galvannealed” pré-tratado com a solução de BTESPT com íons Ce (IV), sonificada e 15 minutos de permanência do substrato na solução hidrolisada de silano estocada por vários dias.

Tabela 4. 50 – Resultados de R_p e módulo da impedância ($|Z|$) à 30 mHz, obtidos para o aço “galvannealed” pré-tratado com filme de silano BTESPT e 50 ppm de íons Ce (IV), sonificado e 15 minutos de permanência do substrato na solução estocada por vários dias.

Amostras	$ Z $ at 30 mHz($k\Omega \text{ cm}^2$)	R_p ($k\Omega \text{ cm}^2$)
Aço “Galvannealed”	1,6	1,6
Aço “Galvannealed” Fosfatizado	6,3	25,3
135 minutos de hidrólise	702,5	749,5
1 semana de estocagem	150,5	139,4
2 semanas de estocagem	99,8	136,3
3 semanas de estocagem	44,1	48,8
4 semanas de estocagem	7,5	7,1

Observando os valores apresentados na Tabela 4.50, verifica-se que os valores de módulo da impedância e de R_p diminuem com o aumento dos dias de estocagem da solução. É possível observar ainda a diminuição abrupta dos valores na primeira semana, seguida de uma diminuição gradativa na segunda semana e a partir desta uma queda abrupta. Isto provavelmente ocorre devido

ao fato da reação de hidrólise continuar a ocorrer numa velocidade mais lenta proporcionando que parte dos silanos inicialmente hidrolisem com o tempo e, parte dos grupos silanois condensem em solução, formando com o passar do tempo, um filme não tão bem reticulado e com defeitos.

A Figura 4.107 mostra a solução de silano BTESPT com íons Ce (IV) sonificada ao longo das 4 semanas de estoque.

Figura 4. 107 – Imagens com o aspecto da solução de silano BTESPT com íons Ce (IV) sonificada obtidas ao longo de 4 semanas de estoque.

As imagens da Figura 4.107 mostram que a solução condensa ao longo do tempo de estocagem, formando precipitados. Isto ocorre devido aos grupos silanois formados durante a hidrólise, condensarem em solução. O filme formado nesta solução será um filme não bem reticulado e com defeitos, favorecendo a penetração do eletrólito durante o ataque eletroquímico. Estas imagens elucidam os resultados eletroquímicos.

Os resultados eletroquímicos mostram que a solução de silano BTESPT com íons Ce (IV) com vários dias de estocagem aplicada ao aço “galvannealed” retarda o processo de corrosão do aço, permitindo concluir que o tempo de vida útil da solução de silano BTESPT aplicado ao aço “galvannealed” é de até 3 semanas.

4.3.10.2. *Ensaio eletroquímico para verificação do tempo de prateleira da solução hidrolisada com íons Ce (III)*

Os filmes de silano BTESPT com íons Ce (III) foram aplicados ao aço “galvannealed” em mono e bi-camada. Sendo assim, o estudo para avaliar eletroquimicamente a durabilidade da solução como tempo foi feito com filmes em mono e bi-camada.

A Tabela 4.51 mostra os valores de EIS (módulo da impedância à 30 mHz) e R_p obtidos para as amostras de aço “galvannealed” pré-tratado, em mono e bi-camada, com filme de silano BTESPT com íons Ce (III), sonificado e 15 minutos de permanência do substrato na solução com diferentes dias de envelhecimento. As medidas de EIS foram obtidas após estabilização do E_{oc} em 180 minutos de imersão em solução de NaCl 0,1 mol L⁻¹. As medidas de R_p foram realizadas sequencialmente às medidas de EIS, após 200 minutos de imersão no eletrólito.

Analisando os valores da Tabela 4.51 verifica-se que os valores do módulo da impedância e os valores de R_p diminuem com o aumento de dias de estocagem da solução de silano com íons Ce (III). Observa-se uma diminuição abrupta dos valores na primeira semana e desta para a segunda semana os valores diminuem gradativamente, sendo que da segunda semana para a terceira e desta para a quarta, os valores diminuem abruptamente. Isto ocorre provavelmente porque os silanóis se condensam empobrecendo a solução neles e os íons Ce (III), presentes na solução, podem formar hidróxidos de Ce (III), precipitando em solução, podendo formar aglomerados de partículas. Inicialmente, o hidróxido de Ce (III) podem agir como inibidor, mas com o tempo, pode ocorrer a reação do $Ce(OH)_3$ com grupos OH^- derivados da redução do oxigênio, promovendo a oxidação dos íons Ce (III) para íons Ce

(IV), mecanismo proposto por Trabelsi et al.(2005) [82], acelerando mais a condensação de silanóis.

Tabela 4. 51 – Resultados de R_p e módulo da impedância ($|Z|$) à 30 mHz, obtidos para o aço “galvannealed” pré-tratado, em mono e bi-camada, com filme de silano BTESPT e 50 ppm de íons Ce (III), sonificado e 15 minutos de permanência do substrato na solução estocada por vários dias

Amostras	$ Z $ at 30 mHz($k\Omega \text{ cm}^2$)	R_p ($k\Omega \text{ cm}^2$)	$ Z $ at 30 mHz($k\Omega \text{ cm}^2$)	R_p ($k\Omega \text{ cm}^2$)
	mono	Mono	Bi	Bi
Aço “Galvannealed”	1,6	1,6	1,6	1,6
Aço “Galvannealed” Fosfatizado	6,3	25,3	6,3	25,3
135 minutos de hidrólise	80,3	105,8	273,7	203,7
1 semana	33,7	32,3	64,4	68,5
2 semanas	24,0	21,2	54,4	56,4
3 semanas	9,6	9,8	25,1	27,1
4 semanas	5,3	6,0	6,6	7,5

A Figura .108 mostra a solução de silano com íons Ce (III) sonificada ao longo de 4 semanas de estoque. As imagens (Figura 4.108) mostram a existência de grupos silanois, que condensam em solução e, juntamente com os compostos de íons Ce (III) formam precipitados em solução. O filme formado nesta solução é um filme não bem reticulado, menos espesso e com defeitos, que permite a penetração do eletrólito durante o ataque eletroquímico. A bi-camada do filme de silano tende a minimizar esses defeitos, dificultando o ataque eletrolítico.

Figura 4. 108– Imagens do aspecto da solução de silano BTESPT com íons Ce (III) sonificada obtidas ao longo de 4 semanas de estoque.

O estudo eletroquímico permite concluir que a solução de silano BTESPT com íons Ce (III) estocada por 2 a 3, semanas no máximo, confere proteção ao aço “galvannealed”, retardando o processo de corrosão do aço.

Os banhos de fosfatos (fosfatização) e cromatos (cromatização) são inorgânicos, dependem do pH e da concentração dos constituintes dos banhos. Em ambos os banhos, ao longo do tempo de uso, há alteração da composição química dos banhos devido às perdas por formação do filme, arraste e formação da lama (no caso da fosfatização), sendo necessário fazer reposição dos compostos químicos que constituem esses banhos. Os banhos de silano são banhos à base de compostos (polímeros) orgânicos e inorgânicos que sofrem reações de hidrólise e condensação ao longo do tempo de uso e estocagem. Sendo assim, não é possível comparar o tempo de prateleira

(estocagem) da solução de silano BTESPT com o tempo de reposição dos compostos químicos dos banhos de fosfatização e/ou cromatização.

No entanto, assim como os banhos de fosfatização e/ou cromatização, a solução de silano BTESPT necessita ao longo de um tempo de uma reposição dos seus compostos químicos (água, etanol, silano e aditivos) e de remoção (ou filtração) dos precipitados que se formam ao longo do tempo.

Vale ressaltar, no entanto, que os banhos de silano são ambientalmente menos agressivos ao ambiente que os demais banhos.

5. CONSIDERAÇÕES FINAIS

Todos os estudos realizados e citados ao longo deste trabalho levaram a resultados que foram analisados e discutidos, permitindo assim serem resumidos de acordo com o quadro abaixo:

MELHOR CONDIÇÃO DE OBTENÇÃO DOS FILMES	
BTSPA	BTESPT
✓ pH 4,0	✓ pH 4,0
✓ 1% silano	✓ 3% silano
✓ 60 minutos de hidrólise	✓ 135 minutos de hidrólise
	✓ 50 ppm de íons Ce (IV)
✓ 5 minutos sonificação	✓ 5 minutos de sonificação
✓ 15 minutos de permanência do substrato na solução hidrolisada de silano	✓ 15 minutos de permanência do substrato na solução hidrolisada de silano
✓ temperatura de cura de 150°C	✓ temperatura de cura de 150°C
✓ 40 minutos de cura	✓ 40 minutos de cura

6. CONCLUSÕES

A microestrutura do “galvannealed” tende a apresentar um aumento de fissuras e poros quando submetido à temperatura de cura do filme de silano, tornando a superfície mais heterogênea, devido a presença das quatro fases intermetálicas de Fe-Zn: a fase *eta* rica em zinco, a fase *zeta* característica da presença de “bastonetes”, a fase *delta* e a fase *gama* na interface.

O pré-tratamento com os silanos BTSPA e BTESPT forneceu uma maior resistência à corrosão do substrato se comparado à fosfatização, sendo viável a sua utilização como pré-tratamento.

Os pré-tratamentos com BTSPA e BTESPT se mostram promissores em relação à proteção contra corrosão do aço “galvannealed” e são menos agressivos ambientalmente, nas condições aqui propostas, que os métodos de pré-tratamento (fosfatização e cromatização) atualmente utilizados.

A utilização de 50% de água e 50% de etanol como solução solvente na obtenção da solução de hidrólise dos silanos se mostrou adequada e poderá ser utilizado em práticas industriais.

O tempo de permanência do aço “galvannealed” na solução hidrolisada de silano, mostrou ser fundamental para a molhabilidade de toda a superfície do aço “galvannealed” e a obtenção de um filme mais homogêneo no substrato.

A sonificação da solução solvente do silano com íons Ce (IV) mostrou ser uma técnica eficiente para acelerar a reação, diminuir a viscosidade da solução e formar um filme mais reticulado e protetor.

O pré-tratamento com filme de silano BTESPT mostrou ser mais eficiente na proteção contra a corrosão do que o filme de silano BTSPA.

O tempo de prateleira da solução de silano BTESPT mostrou que a solução fornece um filme com resistência à corrosão até 3 semanas de estoque, sem agitação e sem reposição dos seus compostos químicos.

7. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

1. BAKSHI, S. D., DUTTA, M., BANDYOPADHYAY, N., RAJESH, N. Improvement in “galvannealed” coating of IF-HS steel strips by combined GDOES and colour-etching method, *Surface and Coatings Technology*, v. 201, 2007, p. 4547-4552
2. XU, C., LIN, Z.Q., LI, S.H., ZHANG, W.G., Research on shear strength of “galvannealed” coatings, *Materials & Design*, v. 28, 2007, p.1668-1671.
3. LEE, H., JUN, C.-H., SONG, J., HONG, J.-W.; The estimation of phase fractions in a “galvannealed” steel sheet using independent component analysis, *Chemometrics and intelligent laboratory systems*, v. 87, 2007, p. 81-87.
4. CHAKRABORTY, A., BHATTACHARJEE, D.; PAIS, R., RAY, R. K., Effect of galvannealing power on the texture and powdering resistance of industrially produced galvannealed coating on interstitial free steel, *Scripta Materialia*, v. 57, 2007, p.715-718.
5. CHAKRABORTY, A., RAY, R. K., Influence of microstructure and texture on the formability character of industrially produced galvannealed coatings on three interstitial free steels, *Surface & Coatings Technology*, v. 203, 2009, p. 1756-1764.
6. KAO, F. H., LI, W. C., CHEN, C. Y., HUANG, C. Y., YANG, J. R., WANG, S. H., Cross-sectional observation of the intermetallic phase in a galvannealed steel, *Materials Science and Engineering A*, v. 499, 2009, p. 45-48.
7. HEON-YOUNG HA, SEONG-JUN PARK, JUN-YUN KANG, HOON-DONG KIM, MAN-BEEN MOON, Interpretation of the corrosion process of a galvannealed coating layer on dual-phase steel, *Corrosion Science*, v. 53, 2011, p. 2430-2436.
8. KIM, S. I., HER, J. U., JANG, Y. C., LEE, Y., Experimental and finite element analysis for fracture of coating layer of galvannealed steel sheet,

- Transactions of Nonferrous Metals Society of China*, v. 21, 2011, p. 111-116.
9. PARANHOS R.M.V. *Avaliação da resistência à corrosão atmosférica de aços fosfatizados e pintados para aplicação na indústria da construção civil*. Dissertação de Mestrado. Universidade Federal de Minas Gerais, Belo Horizonte, MG, 2002.
 10. GUTTMANN, M., *Materials Science Fórum*, v. 527, 1994, p.155-156.
 11. KATO C., KOUMURA, H., UESUGI, Y., MACHIZUKI, K., *The Physical Metallurgy of Zinc Coated Steel*, Ed. *The Minerals Metals & Materials Society*, v. 241, 1993.
 12. BANDYOPADHYAY, N., JHA, G., SINGH, A.K., ROUT, T.K., RANI, N.; Corrosion behaviour of “galvannealed” steel sheet, *Surface & Coatings Technology*, v. 200, 2006, p. 4312-4319.
 13. QUEIROZ, F. M., *Caracterização eletroquímica, química e morfológica de aço “galvannealed” comercial*. Dissertação (Mestrado) – Ciências na área de Tecnologia Nuclear - Materiais. IPEN – Instituto de Pesquisas Energéticas Nucleares. São Paulo, 2003.
 14. GARZA. L. G.; VAN TYNE. C. J.; Friction and formability of “galvannealed” interstitial free sheet steel, *Journal of Materials Processing Technology*, v. 187-188, 2007, p. 164-168.
 15. S. WIENSTRÖER, M. FRANSEN, H. MITTELSTÄDT, C. NAZIKKOL, M. VÖLKER; Zinc/Iron Phase Transformation Studies on “galvannealed” Steel Coatings by X-Ray Diffraction, *JCPDS International Centre for Diffraction*, v. 46, 2003
 16. M. Kollárová, M. DZUPON, A. LESKO, L'. PARILÁK, *Metalurgija*, v. 46 , 2007, p. 1.
 17. DONOFRIO, J.; Zinc Phosphating, *Metal Finishing*, v.98 (6), 2000, p. 57-58, 60-73.

18. DONOFRIO, J.; Zinc Phosphating, *Metal Finishinig*, v.108, 2010, p.40-56.
19. PANOSSIAN, Z., dos SANTOS, C. A. L., FILHO, A. F., LEITE, E.; Camadas Fosfatizadas: estudo da porosidade, *Corrosão & Proteção*, v.38 (8), 2011, p.16-21.
20. TOMACHUCK, C.R., BALLESTER, M., FREIRE, C. M. A., FRATESI, R., BELLUCI, F., Resistência à corrosão de revestimentos de zinco com diferentes tratamentos de cromatização, *Revista Matéria*, internet on line, v.7, n.1, 2002.
21. SILVA, C. G. *Estudo do mecanismo de conversão de zinco na presença de ânions alternativos ao cromato*. Dissertação (Doutorado) – Ciências em Engenharia Metalúrgica e de Materiais. Escola de Engenharia da Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 2007.
22. PANOSSIAN, Z., Revestimentos metálicos para proteção contra a corrosão. São Paulo: IPT, 2010 / Curso de revestimentos.
23. PALANIVEL, V. M. *Modified Silane Thin Films as an Alternative to Chromates for Corrosion Protection of AA2024-T3 Alloy*, University of Cincinnati, Master, Engineering: Materials Science, 2003. 153p.
24. PLUEDDEMANN, E. P. *Silane Coupling Agents*, 2nd Ed., Plenum Press, New York, 1991, 272p.
25. XUEMING, W., GUOLI, L., AIJU, L., ZUOGUANG, Z. Influence of thermal curing on the fabrication and properties of thin organosilane films coated on low carbon steel substrates *Journal of Materials Processing Technology*, v. 186, 2007, p.259-264.
26. BRINKER, C. J.; SCHERER, G. W.; *Sol-Gel Science The Physics and Chemistry of Sol-Gel Processing*. 1th ed..New York: Academic Press.1990.

27. ZHU, D., van OOIJ, W. J., Corrosion protection of AA 2024-T3 by bis-[3-(triethoxysilyl)propyl]tetrasulfide in neutral sodium chloride solution. Part 1: corrosion of AA 2024-T3, *Corrosion Science*, v. 45, 2003, p.2163-2175.
28. ZHU, D., van OOIJ, W. J., Enhanced corrosion resistance of aa 2024-T3 and hot-dip galvanized steel using a mixture of bis-[triethoxysilylpropyl]tetrasulfide and bis-[trimethoxysilylpropyl]amine, *Electrochimica Acta*, v. 49, 2004, p.1113-1125.
29. TRABELSI, W., DHOUBI, L., TRIKI, E., FERREIRA, M. G. S., MONTEMOR, M. F., An electrochemical and analytical assessment on the early corrosion behaviour of galvanised steel pretreated with aminosilanes *Surface and Coatings Technology*, v. 192, 2005, p.284-290
30. PALANIVEL, V., HUANG, Y., van OOIJ, W. J., Effects of addition of corrosion inhibitors to silane films on the performance of AA2024-T3 in a 0.5 M NaCl solution *Progress in Organic Coatings*, v. 53, 2005, p.153-168.
31. DUARTE, R.G., BASTOS, A.C., CASTELA, A.S., FERREIRA, M.G.S. A comparative study between Cr(VI)-containing and Cr-free films for coil coating systems *Progress in Organic Coatings*, v. 52, 2005, p.320-327.
32. van OOIJ, W.J., ZHU, D., STACY, M., SETH, A., MUGADA, T., GANDHI, J., PUOMI, P. Corrosion Protection Properties of Organofunctional Silanes – An Overview, *Tsinghua Science & Technology*, v. 10, 2005, p. 639-664.
33. ZHU, D. *Corrosion Protection of Metals by Silane Surface Treatment*, PhD, University of Cincinnati, Engineering : Materials Science, 2005. 324p.
34. ZHU, D., van OOIJ, W. J., Corrosion protection of AA 2024-T3 by bis-[3-(triethoxysilyl)propyl]tetrasulfide in sodium chloride solution.: Part 2: mechanism for corrosion protection *Corrosion Science*, v.45, 2003, p. 2177.

35. YUAN, W., van OOIJ, W. J., Characterization of Organofunctional Silane Films on Zinc Substrates, *Journal of Colloid and Interface Science*, v. 185, 1997, p.197-209.
36. FRANQUET, A., LE PEN, C., TERRYN, H., VEREECKEN, J., Effect of bath concentration and curing time on the structure of non-functional thin organosilane layers on aluminium, *Electrochimica Acta*, v. 48, 2003, p. 1245-1255.
37. LIU, J.G., YAN, C.W., Electrochemical characteristics of corrosion behavior of organic/Dacromet composite systems pretreated with gamma-aminopropyltriethoxysilane *Surface and Coatings Technology*, v.200, 2006, p. 4976-4986.
38. CABRAL, A., DUARTE, R. G., MONTEMOR, M. F., ZHEDKEVICH, M. L., FERREIRA, M. G. S., Analytical characterisation and corrosion behaviour of bis-[triethoxysilylpropyl]tetrasulphide pre-treated AA2024-T3, *Corrosion Science*, v.47, 2005, p. 869-881.
39. TRABELSI, W., CECILIO, P., FERREIRA, M.G.S., YASAKAU, K., ZHELUDKEVICH, M. L., MONTEMOR, M.F., Surface evaluation and electrochemical behaviour of doped silane pre-treatments on galvanised steel substrates, *Progress in Organic Coatings*, v. 59, 2007, p. 214-223.
40. SUEGAMA, P. H., MELO, H. G., RECCO, A. A. C., TSCHIPTSCHIN, A. P., AOKI, I. V.; Corrosion behaviour of carbon steel protected with single and bi-layer of silane films filled with silica nanoparticles, *Surface & Coatings Technology*, v. 202, 2008, p. 2850-2858.
41. FRANQUET, A., TERRYN, H., VEREECKEN, J., Composition and thickness of non-functional organosilane films coated on aluminium studied by means of infra-red spectroscopic ellipsometry *Thin Solid Films*, v. 441, 2003, p.76-84.

42. FRANQUET, A., TERRY, H., VEREECKEN, J., IRSE study on effect of thermal curing on the chemistry and thickness of organosilane films coated on aluminium, *Applied Surface Science*, v. 211, 2003, p.259-269.
43. MONTEMOR, M. F., SIMÕES, A. M., FERREIRA, M. G. S., WILLIAMS, B., EDWARDS, H., The corrosion performance of organosilane based pre-treatments for coatings on galvanised steel, *Progress in Organic Coatings*, v. 38, 2000, p. 17-26.
44. AQUINO, I. P. *Caracterização da Superfície do Aço-Carbono ABNT 1008 Revestida com organo-Silanos por meio de Técnicas Eletroquímicas e Físico-Químicas*. Dissertação (Mestrado) – Engenharia Química. Escola Politécnica da Universidade de São Paulo. São Paulo, 2006.
45. OLIVEIRA, M. F. *Estudo da influência de organo-silanos na resistência a corrosão de aço-carbono por meio de técnicas eletroquímicas*. Dissertação (Doutorado) – Engenharia Química. Escola Politécnica da Universidade de São Paulo. São Paulo, 2006.
46. A. SCOTT and J.E. GRAY-MUNRO, The Surface Chemistry of 3-Mercaptopropyltrimethoxysilane Films Deposited on Magnesium Alloy AZ91, *Thin Solid Films*, v. 517, 2009, p. 6809-6816.
47. SUBRAMANIAN, V., van OOIJ, W. J., Effect of the amine functional group on corrosion rate of iron coated with films of organofunctional silanes, *Corrosion*, v.54, 1998, p.204-215.
48. SUBRAMANIAN, V., *Silane coupling agents for corrosion protection*, Dissertation, Department of Materials Science and Engineering, University of Cincinnati, 1999, 194p
49. CAPIOTTO, N.; *Uso do silano BTSE como protetivo contra a corrosão de laminados de aço carbono*. Dissertação (Mestrado) – Engenharia Química. Escola Politécnica da Universidade de São Paulo, 2006.
50. GANDHI, J. S., METROKE, T. L., EASTMAN, M. A., van OOIJ, W. J., APBLET, A.; Effect of the degree of hydrolysis and condensation of bis-

[triethoxysilylpropyl]tetrasulfide on the corrosion protection of coated aluminum alloy 2024-T3, *Corrosion*, v.62, 2006, p. 612-623.

51. MONTEMOR, M.F., ROSQVIST, A., FAGERHOLM, H., FERREIRA, M.G.S., The early corrosion behaviour of hot dip galvanised steel pre-treated with bis-1,2-(triethoxysilyl)ethane, *Progress in Organic Coatings*, v. 51, 2004, p. 188-194.
52. ARAMAKI, K., Self-healing mechanism of an organosiloxane polymer film containing sodium silicate and cerium(III) nitrate for corrosion of scratched zinc surface in 0.5 M NaCl, *Corrosion Science*, v. 44, 2002, p. 1621-1632.
53. MONTEMOR, M. F., SIMÕES, A. M., FERREIRA, M. G. S., Composition and corrosion behaviour of galvanised steel treated with rare-earth salts: the effect of the cation, *Progress in Organic Coatings*, v. 44, 2002, 111-120.
54. SUEGAMA, P.H., RECCO, A.A.C., TSCHIPTSCHIN, A.P., AOKI, I.V., Influence of silica nanoparticles added to an organosilane film on carbon steel electrochemical and tribological behavior, *Progress in Organic Coatings*, v. 60, 2007, p. 90-98.
55. P.H. SUEGAMA, V.H.V. SARMENTO, M.F. MONTEMOR, A.V. BENEDETTI, H.G. de MELO, I.V. AOKI, Effect of cerium (IV) ions on the anticorrosion properties of siloxane-poly(methyl methacrylate) based film applied on tin coated steel, *Electrochimica Acta*, v. 55, 2010, p. 5100-5109.
56. P.H. SUEGAMA, H.G. de MELO, A.V. BENEDETTI, I.V. AOKI, Influence of cerium (IV) ions on the mechanism of organosilane polymerization and on the improvement of its barrier properties, *Electrochimica Acta*, v. 54, 2009, p. 2655-2662.
57. LUIS M. PALOMINO, PATRICIA H. SUEGAMA, IDALINA V. AOKI, M.F. MONTEMOR, HERCILIO G. de MELO, Electrochemical study of modified cerium-silane bi-layer on Al alloy 2024-T3, *Corrosion Science*, v. 51, 2009, p. 1238-1250.

58. PALOMINO, L. E.M., SUEGAMA, P. H., AOKI, I. V., PÁSZTI, Z., MELO, H. G., Investigation of the corrosion behaviour of a bilayer cerium-silane pre-treatment on Al 2024-T3 in 0.1 M NaCl, *Electrochimica Acta*, v. 52, 2007, p. 7496-7505.
59. SOUZA, P. R. *Avaliação do desempenho de pré-tratamento à base de bissilanos sobre aço carbono e aço galvanizado utilizado na indústria automotiva*. Dissertação (Doutorado) – Engenharia Química. Escola Politécnica da Universidade de São Paulo. São Paulo, 2010.
60. PAN, G., SCHAEFER, D. W., ILAVSKY, J.; Morphology and water barrier properties of organosilane films: The effect of curing temperature, *Journal of Colloid and Interface Science*, v.302, 2006, p. 287-293.
61. CHICO, B., GALVÁN, J. C., La FUENTE, D., MORCILLO, M.; Electrochemical impedance spectroscopy study of the effect of curing time on the early barrier properties of silane systems applied on steel substrates, *Progress in Organic Coatings*, v.60, 2007, p. 45-53.
62. ZHU, D., van OOIJ, W. J.; Corrosion protection of metals by water-based silane mixture of bis-[trimethoxysilylpropyl] amine and vinyltriacetoxysilane, *Progress in Organic Coatings*, v. 49, 2004, p. 42-53.
63. MONTEMOR, M. F., FERREIRA, M.G.S., Cerium salt activated nanoparticles as fillers for silane films: Evaluation of the corrosion inhibition performance on galvanised steel substrates *Electrochimica Acta*, v.52, 2007, p.6976-6987.
64. M.F. MONTEMOR, R. PINTO, M.G.S. FERREIRA, Chemical composition and corrosion protection of silane films modified with CeO₂ nanoparticles, *Electrochimica Acta*, v. 54, 2009, p. 5179-5189.
65. MOTOYUKI IJIMA, MAYUMI TSUKADA, HIDEHIRO KAMIYA, Effect of particle size on surface modification of silica nanoparticles by using silane coupling agents and their dispersion stability in methylethylketone, *Journal of Colloid and Interface Science*, v. 307, 2007, p. 418-424.

66. MONTEMOR, M. F., CABRAL, A. M., ZHELUDKEVICH, M. L., FERREIRA, M. G. S., The corrosion resistance of hot dip galvanized steel pretreated with Bis-functional silanes modified with microsilica, *Surface and Coatings Technology*, v. 200, 2006, p.2875-2885.
67. MONTEMOR, M. F., SIMÕES, A. M., FERREIRA, M. G. S., Composition and corrosion behaviour of galvanised steel treated with rare-earth salts: the effect of the cation, *Progress in Organic Coatings*, v. 44, 2002, 111-120.
68. MURAKAMI, K., IIO, S., IKEDA, Y., ITO, H., TOSAKA, M., KOHJIYA, S., Effect of silane-coupling agent on natural rubber filled with silica generated in situ, *Journal of Materials Science*, v.38, 2003, p.1447-1455.
69. PHANASGAONKAR, A., RAJA, V.S; Influence of curing temperature, silica nanoparticles- and cerium on surface morphology and corrosion behavior of hybrid silane coatings on mild steel; *Surface & Coatings Technology*, v. 203, 2009, p. 2260-2271.
70. XIAO WEI, MAN RUILIN, MIAO CHANG, PENG TIANLAN; Study on corrosion resistance of the BTESPT silane cooperating with rare earth cerium on the surface of aluminum-tube, *Journal of Rare Earths*, v. 28, 2010, p.117.
71. A. PEPE, M. APARICIO, S. CERÉ, A. DURÁN, Preparation and characterization of cerium doped silica sol-gel coatings on glass and aluminum substrates, *Journal of Non-Crystalline Solids*, v.348, 2004, p. 162-171.
72. N.C. ROSERO-NAVARRO, S.A. PELLICE, A. DURÁN, M. APARICIO, Effects of Ce-containing sol-gel coatings reinforced with SiO_2 nanoparticles on the protection of AA2024, *Corrosion Science*, v. 50, 2008, p. 1283-1291.
73. NIKOLOVA, D., STOYANOVA, E., STOYCHEV, D., STEFANOV, P., MARINOVA, T. Anodic behaviour of stainless steel covered with an

electrochemically deposited $\text{Ce}_2\text{O}_3\text{--CeO}_2$ film, *Surface and Coatings Technology*, v. 201, 2006, p.1559-1567.

74. FERREIRA, M. G. S., DUARTE, R. G., MONTEMOR, M. F., SIMÕES, A. M. P.; Silanes and rare earth salts as chromate replacers for pre-treatments on galvanized steel, *Electrochimica Acta*, v. 49, 2004, p.2927-2935.
75. PALANIVEL, V., HUANG, Y., van OOIJ, W. J., Effects of addition of corrosion inhibitors to silane films on the performance of AA2024-T3 in a 0.5 M NaCl solution *Progress in Organic Coatings*, v. 53, 2005, p.153-168.
76. M. F. MONTEMOR, M. G. S. FERREIRA; Analytical characterization of silane films modified with cerium activated nanoparticles and its relation with the corrosion protection of galvanised steel substrates; *Progress in Organic Coatings*, v. 63, 2008, p.330-337.
77. LIAN-KUI WU, LIANG LIU, JI LI, JI-MING HU, JIAN-QING ZHANG, CHU-NAN CAO, Electrodeposition of cerium (III) – modified bis-[triethoxydilylpropyl]tetrasulfide films on AA2024-T3 (aluminum alloy) for corrosion protection, *Surface & Coatings Technology*, v. 204, 2010, p. 3920-3926.
78. TRABELSI, W., TRIKI, E., DHOUIBI, L., FERREIRA, M.G.S., ZHELUDKEVICH, M. L., MONTEMOR, M.F., The use of pre-treatments based on doped silane solutions for improved corrosion resistance of galvanised steel substrates, *Surface and Coatings Technology*, v. 200, 2006, p. 4240-4250.
79. A.M.CABRAL, W. TRABELSI, R. SERRA, M.F. MONTEMOR, M.L. ZHELUDKEVICH, M.G.S. FERREIRA, The corrosion resistance of hot dip galvanised steel and AA2024-T3 pre-treated with bis-[triethoxysilylpropyl]tetrasulfide solutions doped with $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3$, *Corrosion Science*, v. 48, 2006, p. 3740-3758.

80. N. C. ROSERO-NAVARRO, S. A. PELLICE, A. DURÁN, S. CERÉ, M. APARICIO, Corrosion protection of aluminium alloy AA2024 with cerium doped methacrylate-silica coatings, *J Sol-Gel Sci Technol*, v. 52, 2009, p. 31-40.
81. W. TRABELSI, P. CECILIO, M.G.S. FERREIRA, M. F. MONTEMOR, Electrochemical assessment of the self-healing properties of Ce-doped silane solutions for the pré-treatment of galvanised steel substrates; *Progress in Organic Coatings*, V. 54, 2005, p. 276.
82. ARENAS, M. A., DAMBORENEA, J. J., MEDRANO, A., GARCIA, J.-A., RODRIGUEZ, R., Corrosion behaviour of rare earth ion-impanted hot-dip galvanised steel, *Surface & Coatings Technology*, v. 158-159, 2002, p. 615-619.
83. T. PENG, R. MAN; Rare earth and silane as chromate replacers for corrosion protection on galvanized steel, *Journal of Rare Earths*, v.27, 2009, p. 159-163.
84. ARAMAKI, K., Synergistic inhibition of zinc corrosion in 0.5 M NaCl by combination of cerium(III) chloride and sodium silicate, *Corrosion Science*, v. 44, 2002, p. 871-886.
85. SRIRAM, S., BALASUBRAMANIAM R., MUNGOLE, M.N., BHARAGAVA, S., BALIGIDAD, R.G. Effect of cerium addition on the corrosion behaviour of carbon-alloyed iron aluminides *Corrosion Science*, v. 48, 2006, p.1059-1074.
86. MONTEMOR, M. F., FERREIRA, M.G.S., Electrochemical study of modified bis-[triethoxysilylpropyl] tetrasulfide silane films applied on the AZ31 Mg alloy, *Electrochimica Acta*, v. 52, 2007, p. 7486-7495.
87. WANG, H., AKID, R.; Encapsulated cerium nitrate inhibitors to provide high-performance anti-corrosion sol-gel coatings on mild steel, *Corrosion Science*, v.50, 2008, p. 1142-1148.

- 88.KONG, G., LU, J., WU, H.; Post treatment of silane and cerium salt as chromate replacers on galvanized steel, *Journal of Rare Earths*, v.27, 2009, p. 164-168.
- 89.YAGCI, C., ILDIS, U., Redox polymerization of methyl methacrylate with allyl alcohol 1,2-butoxylate-block-ethoxylate initiated by Ce(IV)/HNO₃ redox system, *European Polymer Journal*, v.41, 2005, p. 177-184.
- 90.ARSLAN, H., EROGLU, M. S., HAZER, B., Ceric ion initiation of methyl methacrylate from poly(glycidyl azide)-diol, *European Polymer Journal*, v.37, 2001, p. 581-585.
- 91.IRANPOOR, N., MOTHAGHINEGHAD, E., Cerium (IV) as a selective and efficient catalyst for alcoholyses of allylic and tertiary benzylic alcohols, *Tetrahedron*, v.50, 1994, p. 1859-1870.
- 92.IRANPOOR, N., KREH, R. P., MOTHAGHINEGHAD, E., Catalytic and efficient cleavage of allylic and tertiary benzylic ethers and esters with Ce (IV), *Tetrahedron*, v.50, 1994, p. 7299-7306.
- 93.GEDANKEN, A.; Using sonochemistry for the fabrication of nanomaterials, *Ultrasonics Sonochemistry*, v. 11, 2004, p. 47-55.
- 94.SUSLICK, K. S., PRICE, G. J.; Applications of ultrasound to materials chemistry, *Annual Review Materials Science*, v.29, 1999, p. 295-326.
- 95.CRAVOTTO, G., CINTAS, P.; Forcing and controlling chemical reactions with ultrasound, *Angew. Chem. Int. Ed.*, v.46, 2007, p. 5476-5478.
- 96.PRICE, G. J., Ultrasonically enhanced polymer synthesis, *Ultrasonics Sonochemistry*, v. 3, 1996, p.S229-S238.
- 97.PRICE, G. J., SMITH, P. F., WEST, P. J., Ultrasonically initiated polymerization of methyl methacrylate, *Ultrasonics*, v. 29, 1991, p.166-170.

98. PRICE, G. J., WEST, P. J., SMITH, P. F., Control of polymer structure using power ultrasound, *Ultrasonics Sonochemistry*, v.1, 1994, p.S51-S57.
99. PRICE, G. J., LENZ, E. J., ANSELL, C. W. G., The effect of high intensity ultrasound on the synthesis of some polyurethanes, *European Polymer Journal*, v. 38, 2002, p. 1531-1536.
100. PRICE, G. J., SMITH, P. F., Ultrasonic degradation of polymer solutions-III. The effect of changing solvent and solution concentration, *Eur. Polym. Journal*, v.29, 1993, p.419-424.
101. KODA, S., MORI, H., MATSUMOTO, K., NOMURA, H., Ultrasonic degradation of water-soluble polymers, *Polymer*, v. 35, 1994, p.30-33.
102. CHRISTMAN, C. L., CARMICHAEL, A. J., MOSSOBA, M. M., RIESZ, P., Evidence for free radicals produced in aqueous solutions by diagnostic ultrasound, *Ultrasonics*, v. 25, 1987, p.31-34.
103. TUULMETS, A.; SALMAR, S.; Effect of ultrasound on ester hydrolysis in aqueous ethanol, *Ultrasonics Sonochemistry*, v. 8, 2001, p.209-212.
104. PRICE, G. J., Synthesis and modification of silicon-containing polymers using ultrasound, *Polym. Int.*, v. 58, 2009, p. 290-295.
105. PRICE, G. J., HEARN, M. P., WALLACE, E. N. K., PATEL, A. M., Ultrasonically assisted synthesis and degradation of poly(dimethyl siloxane), *Polymer*, v. 37, 1996, p. 2303-2308.
106. PRICE, G. J., PATEL, A. M., The application of ultrasound to the synthesis of poly(organosilanes), *Eur. Polym. J.*, v. 32, 1996, p.1289-1295.
107. SHELKE, K. F., SAPKAL, S. B., SHINGARE, M. S., Ultrasound-assisted one-pot synthesis of 2,4,5-triarylimidazole derivatives catalyzed

- by ceric (IV) ammonium nitrate in aqueous media, *Chinese Chemical Letters*, v. 20, 2009, p. 283-287.
108. VERÔNICA CALADO, DOYGLAS C.MONTGOMERY; Planejamento de experimentos usando o Statistica; *E-Papers Serviços Editoriais*, 2003
 109. RODRIGUES, MARIA ISABEL; IEMMA, ANTONIO FRANCISCO, *Planejamento de Experimentos e Otimização de Processos*, Campinas. São Paulo, 2005.
 110. De ROSA, R. L.; EARL, D. A.; BIERWAGEN, G. P.; Statistical evaluation of EIS and ENM data collected for monitoring corrosion barrier properties of organic coatings on Al-2024-T3, *Corrosion Science*, v. 44, 2002, p. 1607-1620.
 111. BOX. G. E. P.; HUNTER. W. G.; HUNTER. J. S.; *Statistics for Experimenters: an introduction to design data analysis and a model bulding*. 1th ed. Wiley: New York. 1978.
 112. NETO, B. B.; SCARMINIO, I. S.; BRUNS, R. E.; *Planejamento e Otimização de Experimentos*. Campinas, São Paulo, 1995. 62p.
 113. Stat Soft, Inc.2300 East 14th street Tulsa, OK 74104 USA, *Statistica Application*
 114. REINALDO F. TEÓFILO; MÁRCIA M. C. FERREIRA, *Quimiometria II: planilhas eletrônicas para cálculos de planejamentos experimentais, um tutorial*, *Quimica Nova*, v.29, 2006, p.338-350
 115. AOKI, I. V., *Corrosão e processos de proteção de materiais metálicos*. São Paulo: PQI / EPUSP, 2006. / Notas de aula da disciplina PQI 5760.
 116. WOLYNEC, S., *Técnicas Eletroquímicas em Corrosão*, Editora da Universidade de São Paulo, São Paulo, Brasil, , 2003.

117. AOKI, I. V., de MELO, H. G., Fundamentos da Técnica de Espectroscopia de Impedância Eletroquímica (EIE), *Metalurgia & Materiais*, v. 66, 2009, p. 201-206.
118. ORAZEM, M. E., TRIBOLLET, B., *Electrochemical Impedance Spectroscopy*, John Wiley & Sonns, Inc., Publication, USA, 2008.
119. ORAZEM M.E., PÉBÈRE N., TRIBOLLET B., Enhanced Graphical Representation of Electrochemical Impedance Data, *J. Electrochem. Soc.*, v. 153, n. 4, 2006, p. B129-B136.
120. BRYAN H., ORAZEM M.E., TRIBOLLET B., VIVIER V., FRATEUR I., MUSIANI M., Determination of effective capacitance and film thickness from constant-phase-element parameters, *Electrochimica Acta*, v. 55, n. 21, 2010, p. 6218-6227
121. FERRARI, J. V., *Estudo da corrosão localizada da liga de alumínio 7475-T761 por espectroscopia de impedância eletroquímica global e local em meio de sulfato de sódio*. Tese (Doutorado em Engenharia Química) – Escola Politécnica da Universidade de São Paulo, 2011
122. MELO, H. G. Estudo por impedância eletroquímica do mecanismo de crescimento/dissolução da película de óxido de alumínio em solução de ácido cítrico. Tese (Doutorado em Engenharia Química) – Escola Politécnica da Universidade de São Paulo, 1999.
123. GUEDES, I. C. Aplicação industrial dos inibidores de corrosão. São Paulo: PQI / EPUSP, 2004. / Notas de aula da disciplina PQI 5836.
124. BONORA, P. L., DEFLORIAN, F., FEDRIZZI, L., Electrochemical Impedance Spectroscopy as a tool for investigating underpaint corrosion,. *Electrochimica Acta*, v. 41, 1996, p.1073-1082.
125. THOMPSON, I. CAMPEBELL, D., Interpreting Nyquist responses from defective coatings on steel substrates, *Corrosion Science*, v. 36, 1994, p. 187 – 198.

126. MANSFELD. F., Use of eletrochemical impedance spectroscopy for the Study of corrosion protection by polymer coatings, *Journal of Applied Electrochemestry*, v. 25, n. 3, 1995, p. 187-202.
127. FONTANA, M.G., Corrosion Engineering, Singapore, McGraw-Hill, 1987. p.556.
128. ABDURRAHIM, A., AKID, R., Scanning vibrating electrode technique as an application for measuring corrosion activity of carbon steel welded pipelines; *WIT Transactions on Engineering Sciences*, v. 54, 2007, p. 203-209.
129. WORSLEY, D.A., McMURRAY, H. N., SULLIVAN, J. H., WILLIAMS, I. P., Quantitative assessment of localized corrosion occuring on galvanized steel samples using the scanning vibrating electrode technique, *Corrosion*, v. 60, 2004, p. 437-447.
130. SKOOG, D. A., HOLLER, F. J., NIEMAN, T. A., Princípios de Análise Instrumental. 5ª edição. Porto Alegre – RS – Brasil, Bookman 2002.
131. SILVERSTEIN, R. M., WEBSTER, F. X., Identificação Espectrométrica de Compostos Orgânicos, 6ª edição, Rio de janeiro – RJ – Brasil, LTC.
132. International Society for Complexity, Information, and Design (ISCID) – ISCID Encyclopedia of Science and Philosophy - http://www.iscid.org/encyclopedia/Infrared_Spectroscopy – site visitado em 22/07/2011.
133. IR Spectroscopy, University of Colorado, Boulder, Chemistry and Biochemestry Department, 2011. Site <http://orgchem.colorado.edu/hndbksupport/irtutor/main.html> - visitado em 22/07/2011.
134. Brust, G., Infrared Spectroscopy.Polymer Science Learning Center. Departamentof Polymer Science. The University of Southern

- Mississippi, 2005. Site: <http://pslc.ws/macrog/ir.htm> - visitado em 22/07/2011.
135. Introduction to IR Spectra, site: <http://www.chem.ucla.edu/~webspectra/irintro.html> - visitado em 22/07/2011.
 136. Infrared Spectroscopy, site: <http://www2.chemistry.msu.edu/faculty/reusch/VirtTxtHml/Spectry/Infrared/infrared> - visitado em 22/07/2011.
 137. Infrared Spectroscopy, site: <http://www.umsl.edu/~orglab/documents/IR/IR2.html> - visitado em 22/07/2011.
 138. ZHU,D., VanOOIJ, W. J., Structural characterization of bis-[triethoxysilylpropyl]tetrasulfide and bis-[trimethoxysilylpropyl]amine silanes by Fourier-transform infrared spectroscopy and electrochemical impedance spectroscopy, *J. Adhesion Sci. Technol.*, v. 16, 2002, p. 1235-1260.
 139. CHEN, Ming-An, LU, Xue-Bin; GUO, Zhao-Hui; HUANG, Rong; Influence of hydrolysis time on the structure and corrosion protective performance of (3-mercaptopropyl)triethoxysilane film on copper; *Corrosion Science*, v. 53, 2011, p. 2793-2802.
 140. SHAN, F., QI, G., LIU, C., Corrosion protection and composition of galvanized steel substrates by bis-[3-(triethoxysilyl)-propyl]tetrasulfide and gamma-aminopropyltriethoxysilane, *Advanced Materials Research*, v. 299-300, 2011, p. 333-336.
 141. VanOOIJ, W. J., SUNDARARAJAN, G. P., Silane coatings for replacement of phosphate/chromate pretreatments of automotive metal sheets, *The Journal of Corrosion Science and Engineering*, v. 2, 2000, p. 14.
 142. InPhotonics, www.inphotonics.com. Site consultado em 20/05/2011.

143. Craic Technologies, www.microspectra.com. Site consultado em 02/06/2011.
144. Raman Scattering, <http://hyperphysics.phy-astr.gsu.edu/hbase/hph.html>, Geogia State University. Site consultado em 27/05/2011.
145. Raman Spectra, Dr. Bernd Dippel, www.raman.de. Site consultado em 30/05/2011.
146. Raman Spectroscopy Basics, Princeton Instruments, www.piacton.com. Site consultado em 23/05/2011.
147. JIANG, S., Surface Enhanced Raman Scattering Spectroscopy. Materials Science and Engineering Departament. University of Illinois, Urbana, 61801, IL – Term paper for Physics 598 OS.
148. SHIH, P.T.K., KOENIG, J.L., Raman studies of silane coupling agents, Materials Science and Engineering, v. 20, 1975, p. 145-154.
149. Posset, U., Lankers, M., Kiefer, W., Steins, H., Schottner, G.; Polarized Raman spectra from some sol-gel precursors and Micro-Raman study of one selected copolymer, Applied Spectroscopy, v. 47, 1993, p. 1600-1603.
150. LI, Ying-Sing, WRIGHT, P. B., PURITT, R., TRAN, T., Vibrational spectroscopic studies of vinyltriethoxysilane sol-gel and its coating, Spectrochimica Acta, Part A, v. 60, 2004, p. 2759-2766.
151. LI, Ying-Sing, TRAN, T., XU, Yue, VECCHIO, N.E., Spectroscopic studies of trimetoxypopylsilane and bis(trimethoxysilyl)ethane sol-gel coatings on aluminum and copper, Spectrochimica Acta, Part A, v. 65, 2006, p. 77
152. LIN-VIEN, D., Colthup, N.B., Fateley, W.G., Grasselli, J.G., The handbook of Infrared and Raman characteristic frequencies of organic molecules. Academic Press. 1991, USA.

153. Zhang, F.; CHAN, Siu-Wan, Spanier, J. E., APAK, E.; JIN, Q., Robinson, R. D., Herman, I. P., Cerium oxide nanoparticles: Size-selective formation and structure analysis, *Applied Physics Letters*, v. 80, 2002, p. 127-129.
154. WANG, S., WANG, W., ZUO, J., QIAN, Y., Study of the Raman spectrum of CeO₂ nanometer thin films, *Materials Chemistry and Physics*, v. 68, 2001, p. 246-248.
155. McBride, J. R., HASS, K. C., Poindexter, B. D., Weber, W. H., Raman and X-Ray studies of Ce_{1-x}RE_xO_{2-y}, where RE=La, Pr, Nd, Eu, Gd, and Tb, *J. Appl. Phys.*, v. 74, 1994, p. 2435-2441.
156. Spanier, J. E., Robinson, R. D., Zhang, F., CHAN, S-W, Herman, I. P., Size-dependent properties of CeO_{2-y} nanoparticles as studied by Raman scattering, *Physical Review B*, v. 64, 2001, p. 245407.1-245407.8.
157. Fernandes, V., KLEIN, J. J., MATTOSO, N., MOSCA, D. H., SILVEIRA, E., RIBEIRO, E., Schreiner, W. H., VARALDA, J., OLIVEIRA, A. J. A., Room temperature ferromagnetism in Co-doped CeO₂ films on Si(001), *Physical Review B*, v. 75, 2007, p. 121304.1-121304.4.
158. Miller, J. T., Irish, D. E., Infrared and Raman spectra of the cerium (IV) ion – nitrate ion – water system, *Canadian Journal of Chemistry*, v. 45, 1967, 147-155.
159. Goldenstein, H., *Microscopia óptica*. Departamento de Engenharia Metalúrgica e Materiais da Escola Politécnica da USP. São Paulo, SP, 2005.
160. Kahn, H., *Microscopia Eletrônica de Varredura e Microanálise Química*. Departamento de Engenharia de Minas e de Petróleo, Escola Politécnica da Universidade de São Paulo. São Paulo, Brasil, 2005.

161. Barbaroto, P. R., Damiani, F., Tastsch, P. J., Medidas para Caracterização e Análise de Materiais. Unicamp. site <http://www.dsif.fee.unicamp.br/~furio/IE607A/SEM.pdf>- consultado em 19/08/2011.
162. DUARTE, L. C.; JUCHEM, P. L., PULZ, G. M., BRUM, T. M. M., CHODUR, N., LICCARDI, A., FISCHER, A. C., ACAUAN, R. B., Aplicações de microscopia eletrônica de varredura (MEV) e sistema de energia dispersiva (EDS) no estudo de gemas: exemplos brasileiros. Pesquisas em Geociências, v. 30, 2003, p. 3-15.
163. Maliska, A. M., Microscopia Eletrônica de Varredura. Laboratório de Materiais e Laboratório de Análises Microestrutural e Análises de Imagens, Departamento de Engenharia Mecânica, Universidade Federal de Santa Catarina, SC, Brasil.
164. DUARTE, F. C.; DAMIANI, F., Tatsch, P. J., Microscópio de tunelamento com varredura (STM) e microscópio de força atômica (AFM). Unicamp. site http://www.dsif.fee.unicamp.br/~furio/IE607A/STM_AFM.pdf - consultado em 16/08/2011.
165. Ferreira, A. A. P., Yamanaka, H., Microscopia de força atômica aplicada em imunoenaios. Química Nova. v. 29, 2006, p. 137-142.
166. <http://www.biomaterial.com.br/capitulo7parte02> – site acessado em 16/08/2011.
167. Tretinnikov, O. N., Ikada, Y., Dynamic wetting and contact angle hysteresis of polymer surfaces studied with the modified wilhelmy balance method, Langmuir, v. 10, 1994, p. 1606-1614.
168. Lander, L. M., Siewierski, L. M., Brittain, W. J., Vogler, E. A., A systematic comparison of contact angle methods, Langmuir, v. 9, 1993, p. 2237-2239.

169. Seebergh, J. E., Berg, J. C, A comparison of force and optical techniques for the measurement of dynamic contact angles, *Chemical Engineering Science*, v. 47, 1992, p. 4468-4470.
170. Uyama, Y., Inoue, H., ITO, K., Kishida, A., Ikada, Y., Comparison of different methods for contact angle measurement, *Journal of Colloid and Interface Science*, v.141, 1991, p. 275-279.
171. Johnson, R. E., Dettre, R. H., Brandreth, D. A., Dynamic contact angles and contact angle hysteresis, *Journal of Colloid and Interface Science*, v. 62, 1977, p. 205-212.
172. Hsieh, You-Lo, WU, M., ANDRES, D., Wetting characteristics of poly(p-phenylene terephthalamide) single fibers and their adhesion to epoxy, *Journal of Colloid and Interface Science*, v. 144, 1991, p. 127-144.
173. Hozumi, A., Cheng, D. F., Yagihashi, M., Hydrophobic/superhydrophobic oxidized metal surfaces showing negligible contact angle hysteresis, *Journal of Colloid and Interface Science*, v. 353, 2011, p. 582-587.
174. Teixeira, O.P.B.,Cindra, J.L.,Monteiro, M.A.A.,Amarante, A.R.S., *Mecânica dos fluídos: algumas considerações sobre a viscosidade. XVI Simpósio Nacional de Ensino de Física.*
175. Bertulani, C. A., Viscosidade, turbulência e tensão superficial - <http://www.if.ufrj.br/teaching/fis2/hidrodinamica/viscosidade> - site acessado em 26/08/2011.
176. GomeS, F. M. S., MATOS, D. B., CORREIA, B. M. O., SILVA, G. F., PAIXÃO, A. E. A., Estudo comparativo de modelos estatísticos para redução da viscosidade em mistura de biodieseis de mamona e soja, usando uma metodologia de superfície de resposta, *Exacta*, v. 8, 2010, p. 211-218.

177. Iijima, M., Tsukada, M., Kamiya, H., Effect of surface interaction of silica nanoparticles modified by silane coupling agents on viscosity of methylethylketone suspension, *Journal of Colloid and Interface Science*, v. 305, 2007, p. 315-323.
178. <http://www.applicableelectronics.com.>, site acessado em 28/08/2011.
179. Nyquist, R.A; Putzig, C.L; Leugers, M.A., *The Handbook of Infrared and Raman Spectral Atlas of Inorganic Compound and Organic Salt: Infrared Spectra. Vol. 3.* Academic Press, USA, 1996.
180. Kelle, R.I., *The Sigma Library of FT-IR Spectra. Edition 1, Vol. 2.* Sigma Chemical Company Inc., USA, 1986.