

**UNIVERSIDADE FEDERAL DA GRANDE DOURADOS
UFGD
MESTRADO EM QUÍMICA**

**Filmes híbridos de TEOS - MPTS / TEOS - GPTMS aditivados
com íons cério como pré-tratamentos protetores contra corrosão
do aço carbono**

**Fernando Santos da Silva
Dissertação de Mestrado**

Orientadora: Patrícia Hatsue Suegama

**DOURADOS – MS
2013**

**UNIVERSIDADE FEDERAL DA GRANDE DOURADOS
UFGD
MESTRADO EM QUÍMICA**

**Filmes híbridos de TEOS - MPTS / TEOS - GPTMS aditivados
com íons cério como pré-tratamentos protetores contra corrosão
do aço carbono**

**Dissertação apresentada ao Mestrado em
Química da Universidade Federal da Grande
Dourados, para obtenção do Título de Mestre
em Química (Área de Concentração: Físico-
Química).**

**Fernando Santos da Silva
Orientadora: Patrícia Hatsue Suegama**

**DOURADOS – MS
2013**

DADOS CURRICULARES

Fernando Santos da Silva

1. DADOS PESSOAIS

Nascimento: 24 de junho de 1988

Nacionalidade: Brasileiro

Naturalidade: Dourados - MS

Estado Civil: Solteiro

Filiação: Necildo Santos da Silva e Santina Leonardo da Silva

Endereço: Rua Francisco Aréco, 330, Dourados - MS

E-mail: fernandoquimicauems@hotmail.com

2. FORMAÇÃO ACADÊMICA

2.1 Licenciatura Plena em Química

Universidade Estadual do Mato Grosso do Sul - Concluído em Dezembro de 2009.

2.2 Ensino Médio

Escola Estadual Presidente Tancredo Neves. Dourados/MS. Concluído em Dezembro de 2005.

2.3 Ensino Fundamental

Escola Municipal Etalivio Penzo. Dourados/MS. Concluído em Dezembro de 2002.

3. PRODUÇÃO CIENTÍFICA NO PERÍODO

3.1. Trabalhos completos publicados em congressos científicos.

SILVA, F. S.; SUEGAMA, P. H.; RINALDI, A. W. ; SILVA, W. P.; DOMINGUES, N. L. C.; MATSUMOTO, M. Y. ; SALAZAR, L. G. Efeito do m-(Tolueno, Metóxido ou Nitro)-n-Salicidenoanilina na proteção do aço carbono. In: Encontro e Exposição Brasileira de Tratamentos de Superfícies - EBRATS, 2012, São Paulo. Uso de Revestimentos Orgânicos. São Paulo: EBRATS, 2012.

3.2. Resumos publicados em congressos científicos.

LEITE, G. G.; SILVA, F. S.; SUEGAMA, P. H. Efeito do número de imersões no comportamento eletroquímico de filmes híbridos na proteção contra corrosão do aço estanhado. In: 35º Reunião Anual da Sociedade Brasileira de Química, 2012, Águas de Lindóia. Iniciação Científica. Águas de Lindóia: Sociedade Brasileira de Química, 2012.

UTIYAMA, A. S.; SILVA, F. S.; RAMIRES, I. Corrosão de uma liga metálica de Ti-8-Si em meio de NaCl 3,5%. In: 35º Reunião Anual da Sociedade Brasileira de Química, Águas de Lindóia. Iniciação Científica, 2012.

SILVA, F. S.; GARCIA, J. N.; de MELO, H. G.; SUEGAMA, P. H. Electrochemical study of carbon steel coated with hybrid film based on the TEOS / GPTMS. XI Encontro da SBPMAT, Florianópolis, 2012.

MATTA, D. C.; SILVA, F. S.; de MELO, H. G.; da CRUZ, F. M. Di L.; BENEDETTI, A. SANTILLI, C. V.; SUEGAMA. P.H. Electrochemical characterization in NaCl 3.5% of hybrid coatings deposited on copper. XI Encontro da SBPMAT, Florianópolis, 2012.

SILVA, F. S.; SUEGAMA, P. H.; MELO, H. G.; BENEDETTI, A. V. Filmes híbridos de TEOS/MPTS modificados com Ce(IV) para proteção contra corrosão do aço-carbono. In: Simpósio Brasileiro de Eletroquímica e Eletroanalítica, 2013, Campos do Jordão. Tratamento de Superfície, Corrosão e Passivação. Campos do Jordão: Sibe, 2013.

3.3 Trabalhos publicados e/ou submetidos a periódicos indexados.

SILVA, F. S.; SUEGAMA, P. H.; SILVA, W. P.; RINALDI, A. W.; DOMINGUES, N. L. C.; MATSUMOTO, M. Y.; SALAZAR, L. G. Effect of different dopants in films TEOS/ MPTS used to protect the carbon steel. Journal Materials Science Forum. Submetido.

3.4 Participação em eventos científicos

Trabalho apresentado na forma oral no Encontro e Exposição Brasileira de Tratamentos de Superfícies - EBRATS, 2012, São Paulo – SP, Brasil.

SILVA, F. S.; SUEGAMA, P. H.; RINALDI, A. W.; SILVA, W. P.; DOMINGUES, N. L. C.; MATSUMOTO, M. Y. ; SALAZAR, L. G. Efeito do m-(Tolueno, Metóxido ou Nitro)-n-Salicidenoanilina na proteção do aço carbono.

Trabalho apresentado na forma de Poster no Simpósio Brasileiro de Eletroquímica e Eletroanalítica – Sibe, 2013, Campos do Jordão – SP, Brasil.

SILVA, F. S.; SUEGAMA, P. H.; MELO, H. G.; BENEDETTI, A. V. Filmes híbridos de TEOS/MPTS modificados com Ce(IV) para proteção contra corrosão do aço-carbono.

Comece fazendo o que é necessário, depois o que é possível, e de repente
você estará fazendo o impossível.

São Francisco de Assis

DEDICO...

À minha família, pelo apoio incondicional durante a minha caminhada até o término do Mestrado e à minha querida Avó Alice Maria da Conceição (*in memoriam*).

AGRADECIMENTO

- Agradeço primeiramente a Deus, que me proporcionou toda força, que fez com que eu atingisse meus objetivos durante o mestrado, e também à intercessão de Nossa Senhora Aparecida e Santa Luzia.
- À minha família, minha mãe Santina Leonardo da Silva, pelo total apoio incentivo e ajuda durante este período, ao meu pai Necildo Santos da Silva que sempre esteve ao meu lado, as minhas irmãs Ana Paula da Silva e Maria Aparecida da Silva, pela força e companheirismo.
- À minha orientadora, Patrícia Hatsue Suegama, pela paciência e dedicação durante a realização do mestrado, pela compreensão das minhas dificuldades, e por me oferecer a oportunidade de desenvolver as atividades, depositando em mim confiança e ampliando meus horizontes ao conhecimento.
- Aos meus amigos de laboratório, Érika, Rafael, Geziel, Riberto, Josiely, Glauciane, Daniele, Bruna, Eduardo, Haroldo, Jader, Everton, Jamerson pessoas especiais que tive a oportunidade de conhecer, e que me proporcionaram bons momentos, nos trabalhos no laboratório, nos congressos e nas confraternizações.
- Agradeço aos Professores do Instituto de Química da UNESP – Araraquara, Cecílio Sadao Fugivara e Assis Vicente Benedetti, pelos ensinamentos e experiências repassadas a mim, durante as visitas ao laboratório do Instituto de Química.
- Aos amigos de faculdade Leandro Darc, Saule e Ronaldo, pela amizade e companheirismo.
- A Universidade Federal da Grande Dourados - UFGD, e a Capes pela oportunidade da realização desta pesquisa e elaboração da dissertação.

RESUMO

O objetivo deste trabalho foi caracterizar por meio de técnicas eletroquímicas e físico-químicas, o comportamento de revestimentos híbridos, aplicados sobre o aço carbono SAE 1020. Medidas de potencial de circuito aberto (E_{CA}), polarização potenciodinâmica e Espectroscopia de Impedância Eletroquímica (EIS), foram realizadas para avaliar a resistência à corrosão dos filmes híbridos. Espectroscopia de infravermelho, foi utilizada para caracterização estrutural dos filmes obtidos e Análises Termogravimétricas (TG) foram realizadas com o objetivo de estudar sua estabilidade térmica. Foram avaliados dois revestimentos, Tetraetóxissilano (TEOS)/3-metacriloxi-propil-trimetoxissilano (MPTS) e TEOS/ 3-Glicidoxipropiltrimetoxissilano (GPTMS). Foi estudada, a influência da adição de íons cério, para os dois revestimentos, e para o segundo foram investigadas as condições de síntese (quantidade de água de hidrólise, precursores e influência da cura), para a obtenção de um revestimento, com maior proteção. De acordo com os resultados das medidas eletroquímicas, todas as amostras, quando revestidas com filmes híbridos TEOS/MPTS e TEOS/GPTMS, apresentaram valores de E_{CA} superior ao substrato, menores densidades de corrente nas medidas de polarização e valores de impedância maiores, indicando maior proteção do substrato que a amostra não revestida. Os revestimentos, quando dopados com íons cério, apresentam melhora na proteção, em relação aos revestimentos não dopados e, também foi constatado, que a quantidade de íons adicionados na solução precursora tem influencia na obtenção de revestimentos mais resistivos. Além disso, a adição de cério modifica a morfologia das amostras, como foi constatado, através de imagens de Microscopia de Força Atômica (AFM), onde as amostras de TEOS/MPTS com Ce(III), apresentaram diferente morfologia, das amostras modificadas com Ce(IV). O uso do cério nos revestimentos de TEOS/GPTMS forneceu espectros de infravermelho, com bandas de absorção que indicaram maior reticulação do filme, devido ao aumento da intensidade das bandas de ligações siloxano (Si-O-Si). A adição do cério, também proporcionou um aumento na estabilidade térmica do revestimento TEOS/MPTS, sendo que sua temperatura de degradação, foi cerca de 100 °C acima do filme sem dopante.

ABSTRACT

The objective of this study, was to characterize through electrochemical techniques and physical-chemical, the behavior of hybrid coatings, applied on carbon steel SAE 1020. Measurements of open circuit potential (E_{CA}), polarization and Electrochemical Impedance Spectroscopy (EIS), were performed to evaluate the corrosion resistance of the hybrid films. Infrared spectroscopy, was used for structural characterization of the films obtained and thermogravimetric analysis (TG) were performed in order to study their thermal stability. Two coatings were evaluated, tetraethoxysilane (TEOS)/3-methacryloxy-propyl-trimethoxysilane (MPTS) and TEOS/3-glycidoxypropyltrimethoxysilane (GPTMS). We studied the influence of the addition of cerium ions for the two shells, and the second we investigated the synthesis conditions (amount of water for hydrolysis precursors and influence of cure) for obtaining a coating with higher protection. According to the results of electrochemical measurements, all samples when hybrid films coated TEOS/MPTS and TEOS/GPTMS, showed values of E_{CA} the upper substrate, lower current densities in the measurements of polarization and higher impedance values indicating greater protection of the substrate that the uncoated sample. The coatings, when doped with cerium ions present improved protection, compared to undoped coatings, and was also found that the amount of ions added in the precursor solution have influence in obtaining more resistive coatings. Furthermore, the addition of cerium modifies the morphology of the samples was noted as through images of Atomic Force Microscopy (AFM), where the samples of TEOS/MPTS with Ce(III), showed different morphology, the modified samples Ce(IV). The use of cerium in the coating TEOS/GPTMS gave infrared spectra with absorption bands that indicated higher crosslinking of the film, due to the increased intensity of the bands of siloxane bonds (Si-O-Si). The addition of cerium, also resulted in an increase in the thermal stability of the coating TEOS/MPTS, and its degradation temperature was about 100 °C above the film without dopant.

LISTA DE FIGURAS

- Figura 1** Diferentes formas de corrosão em metais e suas ligas (Fonte: GENTIL, V. 23
Corrosão. Rio de Janeiro: Livros Técnicos e Científicos, 1996).
- Figura 2** Moléculas orgânicas  immobilizadas numa rede inorgânica  26
preparada via sol-gel, a partir de precursores inorgânicos  (Fonte:
JOSÉ, N. M.; PRADO, L. A. S. A. Materiais híbridos orgânico-
inorgânicos: preparação e algumas aplicações. Química Nova, v. 28, p.
281-288, 2005).
- Figura 3** Híbrido orgânico-inorgânico com ligações covalentes entre as fases 27
(Fonte: JOSÉ, N. M.; PRADO, L. A. S. A. Materiais híbridos orgânico-
inorgânicos: preparação e algumas aplicações. Química Nova, v. 28, p.
281-288, 2005).
- Figura 4** Híbrido orgânico-inorgânico formado por ligações covalentes 27
apresentando ligações de hidrogênio (Fonte: JOSÉ, N. M.; PRADO, L. A.
S. A. Materiais híbridos orgânico-inorgânicos: preparação e algumas
aplicações. Química Nova, v. 28, p. 281-288, 2005).
- Figura 5** Evolução da gelatinização na obtenção do híbrido orgânico-inorgânico 28
pelo processo *sol gel* (Fonte: HIRATSUKA, R. S.; SANTILLI, C. V.;
PULCINELLI, S. H. O processo sol-gel: Uma visão físico-química.
Química Nova, v. 18, 1995).
- Figura 6** Representação do sistema de aplicação por *dip coating* dos revestimentos 30
híbridos (Fonte: LOYT, D. A.; J. SHEA, K. J. Bridged
Polysilsesquioxanes. Highly Porous Hybrid Organic-Inorganic Materials.
Chemical Review, v. 95, p. 1431-1442, 1995).
- Figura 7** Mecanismo de ligação entre as moléculas do híbrido e as hidroxilas 31
presente no metal durante a etapa de imersão (Fonte: LOYT, D. A.; J.
SHEA, K. J. Bridged Polysilsesquioxanes. Highly Porous Hybrid
Organic-Inorganic Materials Chemical Review, v. 95, p. 1431-1442,
1995).
- Figura 8** Representação do mecanismo de ligação entre as moléculas do híbrido e 31
as hidroxilas da superfície do metal. (A) antes da condensação – ligações
de hidrogênio e (B) depois da condensação - ligações covalentes (Fonte:
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 and
technology, v.10, n 6, 2005).
- Figura 9** Representação das curvas de Tafel, anódica e catódica (Fonte: BOCKRIS, 39
J. O. M.; REDDY, A. K. N. Modern eletrochemistry 2B 2º Edição, 2004).

- Figura 10** Representação da curva de polarização anódica (Fonte: ENOS, D. G.; SCRIBNER, L. L. The Potentiodynamic Polarization Scan, Technical Report 33. Solartron Instruments a division of Solartron Group Ltd, 1997). 40
- Figura 11** Representação da curva de polarização catódica (Fonte: ENOS, D. G.; SCRIBNER, L. L. The Potentiodynamic Polarization Scan, Technical Report 33. Solartron Instruments a division of Solartron Group Ltd, January, 1997). 40
- Figura 12** Representação genérica dos Diagramas: A) Nyquist e B) Bode, em sistema metal/solução (Fonte: Basics of electrochemical Impedance Spectroscopy. Application Note Gamry instruments, 2005). 42
- Figura 13** Circuito elétrico equivalente, fornecendo à resposta de impedância para um metal em solução (Fonte: BONORA, P. L.; DEFLORIAN, F.; FEDRIZZI, L. Electrochemical impedance spectroscopy as a tool for investigating underpaint corrosion. Electrochimica Acta, v. 41, n.7/8, p. 1073-1082, 1996). 43
- Figura 14** Esquema de funcionamento do Microscópio de Força Atômica (Fonte: BOWEN, W. R; HILAL, N. Atomic Force Microscopy In Process Engineering 1º Edição. Oxford, Burlington, USA, 2009). 44
- Figura 15** Imagens obtidas com MEV de diferentes ponteiros: A) Ponteira piramidal; B)Cônica de alta resolução; C) Em forma de V; D) Série de feixe em forma de alavancas (Fonte: BOWEN, W. R; HILAL, N. Atomic Force Microscopy In Process Engineering 1º Edição. Oxford, Burlington,USA, 2009). 45
- Figura 16** Esquema de funcionamento do modo de Contato (Fonte: JALILI, N.; LAXMINARAYANA, K. A review of atomic force microscopy imaging systems: application to molecular metrology and biological sciences. Mechatronics, v. 14, p. 907-945, 2004). 45
- Figura 17** Esquema de funcionamento do modo Intermitente (Fonte: JALILI, N.; LAXMINARAYANA, K. A review of atomic force microscopy imaging systems: application to molecular metrology and biological sciences. Mechatronics, v. 14, p. 907–945, 2004). 46
- Figura 18** Esquema de funcionamento do modo Não - Contato (Fonte: JALILI, N.; LAXMINARAYANA, K. A review of atomic force microscopy imaging systems: application to molecular metrology and biological sciences. Mechatronics, v. 14, p. 907–945, 2004). 46

Figura 19	Curva TG do $\text{CaC}_2\text{O}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$; $m=10,460$ mg, suporte de α -alumina; razão de aquecimento $20^\circ\text{C min}^{-1}$; gás de purga O_2 100mL min^{-1} (Fonte: IONASHIRO, M. Giolito: Fundamentos de Termogravimetria Análise Térmica Diferencial Calorimetria Exploratória Diferencial. Editora Giz, 2004).	48
Figura 20	Componentes de um sistema de análise Termogravimétrica-TG (Fonte: SKOOG, D. A.; HOLLER, J. F.; NIEMAN, T. A. Princípios de Análises instrumentais. 5ª Edição. Editora McGrawHill, 2001).	49
Figura 21	Representação esquemática de um equipamento típico para análise térmica diferencial (TC=termopar) (Fonte: SKOOG, D. A.; HOLLER, J.F.; NIEMAN, T. A. Princípios de Análises instrumentais. 5ª Edição. Editora McGrawHill, 2001).	50
Figura 22	Foto da célula eletroquímica contendo os três eletrodos.	54
Figura 23	Imagens de AFM: a) contraste de fase, b) topográfica, da amostra dopada com 300 ppm de Ce(III). Área observada = $5 \mu\text{m} \times 5 \mu\text{m}$.	56
Figura 24	Imagens de AFM: a) contraste de fase, b) topográfica, da amostra dopada com 300 ppm de Ce(IV). Área observada = $5 \mu\text{m} \times 5 \mu\text{m}$.	56
Figura 25	Curvas de sobrepotencial, das amostras de aço carbono e filmes híbridos TEOS/MPTS, com diferentes concentrações de Ce(III), obtidas com velocidade de varredura de $0,16 \text{ mV s}^{-1}$ em solução de NaCl 3,5%.	57
Figura 26	Diagramas de (A), Bode $-\phi$ versus $\log(f)$, (B) e Nyquist (B), para o aço carbono revestido com TEOS/MPTS e diferentes concentrações de Ce(III), após 1 hora de imersão, em solução de NaCl 3,5%.	58
Figura 27	Diagramas de (A), Bode $-\phi$ versus $\log(f)$ e Nyquist (B), para o aço carbono revestido com TEOS/MPTS, variando-se os tempos de imersão, em solução de NaCl 3,5%.	58
Figura 28	Diagramas de (A), Bode $-\phi$ versus $\log(f)$ e Nyquist (B), para o aço carbono revestido com TEOS/MPTS com 300 ppm Ce(III), variando-se os tempos de imersão, em solução de NaCl 3,5%.	59
Figura 29	Diagramas de (A), Bode $-\phi$ versus $\log(f)$, (B) $\log Z $ versus $\log(f)$ e Nyquist (C), para o aço carbono revestido com TEOS/MPTS com 500 ppm Ce(III), variando-se os tempos de imersão, em solução de NaCl 3,5%.	59

- Figura 30** Diagramas de (A), Bode $-\phi$ versus $\log(f)$, e Nyquist (B), para o aço carbono revestido com TEOS/MPTS com 700 ppm Ce(III), variando-se os tempos de imersão, em solução de NaCl 3,5%. 60
- Figura 31** Diagramas de (A), Bode $-\phi$ versus $\log(f)$ e Nyquist (B), para o aço carbono revestido com TEOS/MPTS com 900 ppm Ce(III), variando-se os tempos de imersão, em solução de NaCl 3,5%. 60
- Figura 32** Curvas de E_{CA} (A) e polarização potenciodinâmica (B) obtidas para a amostra de aço carbono, e filmes híbridos TEOS/MPTS com diferentes concentrações de Ce(IV), com velocidade de varredura de $0,16 \text{ mV s}^{-1}$ em solução de NaCl 3,5%. 63
- Figura 33** Diagramas de (A), Bode $-\phi$ versus $\log(f)$, e Nyquist (B), para o aço carbono revestido com TEOS/MPTS e diferentes concentrações de Ce(IV), após 1 hora de imersão, em solução de NaCl 3,5%. 63
- Figura 34** Diagramas de (A), Bode $-\phi$ versus $\log(f)$ e Nyquist (B), para o aço carbono revestido com TEOS/MPTS com 300 ppm Ce(IV), variando-se os tempos de imersão, em solução de NaCl 3,5%. 64
- Figura 35** Diagramas de (A), Bode $-\phi$ versus $\log(f)$ e Nyquist (B), para o aço carbono revestido com TEOS/MPTS com 500 ppm Ce(IV), variando-se os tempos de imersão, em solução de NaCl 3,5%. 64
- Figura 36** Diagramas de (A), Bode $-\phi$ versus $\log(f)$ e Nyquist (B), para o aço carbono revestido com TEOS/MPTS com 700 ppm Ce(IV), variando-se os tempos de imersão, em solução de NaCl 3,5%. 65
- Figura 37** Diagramas de (A), Bode $-\phi$ versus $\log(f)$ e Nyquist (B), para o aço carbono revestido com TEOS/MPTS com 900 ppm Ce(IV), variando-se os tempos de imersão, em solução de NaCl 3,5%. 65
- Figura 38** Curvas de sobrepotencial para o aço carbono, e amostras revestidas com TEOS/GPTMS, obtidas com velocidade de varredura de $0,16 \text{ mV s}^{-1}$ em solução de NaCl 3,5%. 68
- Figura 39** Diagramas de Nyquist e Bode para o aço carbono revestido com filmes a base de TEOS/GPTMS, com 1 h de imersão em solução de NaCl 3,5%. 68
- Figura 40** Curvas de E_{CA} e polarização para o aço carbono, e amostras revestidas com TEOS/GPTMS, obtidas com velocidade de varredura de $0,16 \text{ mV s}^{-1}$ em solução de NaCl 3,5%. 70
- Figura 41** Diagramas de Nyquist e Bode para o aço carbono revestido com filmes a base de TEOS/GPTMS, com 1 h de imersão em solução de NaCl 3,5%. 70

Figura 42	Diagramas de (A), Bode $-\phi$ versus $\log(f)$ e Nyquist (B), para o aço carbono revestido com Branco (TEOS/GPTMS), variando-se os tempos de imersão, em solução de NaCl 3,5%.	72
Figura 43	Diagramas de (A), Bode $-\phi$ versus $\log(f)$ e Nyquist (B), para o aço carbono revestido com TEOS/GPTMS com 150 ppm Ce(III), variando-se os tempos de imersão, em solução de NaCl 3,5%.	72
Figura 44	Diagramas de (A), Bode $-\phi$ versus $\log(f)$ e Nyquist (B), para o aço carbono revestido com TEOS/GPTMS com 1500 ppm Ce(III), variando-se os tempos de imersão, em solução de NaCl 3,5%.	73
Figura 45	Diagramas de (A), Bode $-\phi$ versus $\log(f)$ e Nyquist (B), para o aço carbono revestido com TEOS/GPTMS com 150 ppm Ce(IV), variando-se os tempos de imersão, em solução de NaCl 3,5%.	73
Figura 46	Diagramas de (A), Bode $-\phi$ versus $\log(f)$ e Nyquist (B), para o aço carbono revestido com TEOS/GPTMS com 1500 ppm Ce(IV), variando-se os tempos de imersão, em solução de NaCl 3,5%.	74
Figura 47	Espectro de infravermelho das amostras de TEOS/GPTMS com 0, 150 e 1500 ppm de Ce(IV).	75
Figura 48	Espectros de infravermelho: A) $4000 - 1900 \text{ cm}^{-1}$ e B) $1900 - 400 \text{ cm}^{-1}$, das amostras de TEOS/GPTMS com 0, 150 e 1500 ppm de Ce(IV).	76
Figura 49	Curvas de TG-DTA de TEOS/GPTMS.	76
Figura 50	Curvas de TG-DTA de TEOS/GPTMS com 150 (A) e 1500 ppm de Ce(III) (B).	77
Figura 51	Curvas de TGA-DTA de TEOS/GPTMS, com 150 (A) e 1500 ppm de Ce(IV) (B).	78
Figura 52	Curvas de TG-DTA de TEOS/GPTMS com 150 e 1500 ppm de Ce(III) e Ce(IV).	78
Figura 53	Circuitos elétricos equivalente, utilizado para ajustar os dados experimentais para a amostra revestida com TEOS/MPTS. (A) Medidas de 1, 8 h e (B) 24, 48, 96 e 144 h.	79
Figura 54	Diagramas de impedância (A), Bode $-\phi$ versus $\log(f)$ e Nyquist (B) (símbolos), e circuito elétrico equivalente ajustado (linha sólida), para o aço carbono revestido com TEOS/MPTS, variando-se os tempos de imersão, em solução de NaCl 3,5%.	80

Figura 55	Circuitos elétricos equivalente, utilizado para ajustar os dados experimentais para o aço revestido com TEOS/MPTS com 300 ppm Ce(IV) . (A) Medidas de 1 – 120 h e (B) 192 h.	81
Figura 56	Diagramas de impedância (A), Bode $-\phi$ versus $\log(f)$ e Nyquist (B) (símbolos), e circuito elétrico equivalente ajustado (linha sólida), para o aço carbono revestido com TEOS/MPTS com 300 ppm de Ce(IV), variando-se os tempos de imersão, em solução de NaCl 3,5%.	82
Figura 57	Circuitos elétricos equivalente, utilizado para ajustar os dados experimentais para o aço revestido com TEOS/MPTS com 500 ppm Ce(IV) . (A) Medida de 1h, (B) 96, 216, 408 e 432 h e (C) 528 e 688 h.	83
Figura 58	Diagramas de impedância (A), Bode $-\phi$ versus $\log(f)$ e Nyquist (B) (símbolos), e circuito elétrico equivalente ajustado (linha sólida), para o aço carbono revestido com TEOS/MPTS com 500 ppm de Ce(IV), variando-se os tempos de imersão, em solução de NaCl 3,5%.	84
Figura 59	Circuitos elétricos equivalente, utilizado para ajustar os dados experimentais para o aço revestido com TEOS/MPTS com 700 ppm Ce(IV) . (A) Medidas de 1, 8, 24, 48, 72 h e (B) 144 h.	85
Figura 60	Diagramas de impedância (A), Bode $-\phi$ versus $\log(f)$ e Nyquist (B) (símbolos), e circuito elétrico equivalente ajustado (linha sólida), para o aço carbono revestido com TEOS/MPTS com 700 ppm de Ce(IV), variando-se os tempos de imersão, em solução de NaCl 3,5%.	86
Figura 61	Circuitos elétricos equivalente, utilizado para ajustar os dados experimentais para o aço revestido com TEOS/MPTS com 900 ppm Ce(IV) . (A) Medidas de 1, 8, 24, 48, 96 h e (B) 172 h.	86
Figura 62	Diagramas de impedância (A), Bode $-\phi$ versus $\log(f)$ e Nyquist (B) (símbolos), e circuito elétrico equivalente ajustado (linha sólida), para o aço carbono revestido com TEOS/MPTS com 900 ppm de Ce(IV), variando-se os tempos de imersão, em solução de NaCl 3,5%.	87
Figura 63	Imagens obtidas das amostras de TEOS/MPTS, com diferentes proporções de Ce(IV), em diferentes tempos de imersão. A) Branco, B) 300 ppm Ce(IV), C) 500 ppm Ce(IV), 700 ppm Ce(IV) e 900 ppm Ce(IV).	88

LISTA DE TABELAS

Tabela 1	Elementos de liga comum em aço carbono (Fonte: Carbon and Low-Alloy Steels. ASM Handbook, Properties and Selection: Irons, Steels, and High Performance Alloys Volume 1).	23
Tabela 2	Principais técnicas termogravimétricas e seus princípios (Fonte: IONASHIRO, M. Giolito: Fundamentos de Termogravimetria Analise Térmica Diferencial Calorimetria Exploratória Diferencial. Editora Giz, 2004).	47
Tabela 3	Condições de obtenção dos filmes híbridos de TEOS/GPTMS.	53
Tabela 4	Valores de E_{CA} obtidos, para as amostras revestidas ou não com filmes, a base de TEOS/MPTS após 1 h de imersão 3,5% NaCl.	57
Tabela 5	Valores de E_{CA} obtidos para as amostras revestidas ou não com filmes a base de TEOS/GPTMS após 1 h de imersão 3,5% NaCl.	67
Tabela 6	Valores de E_{CA} obtidos para as amostras revestidas ou não com filmes a base de TEOS/GPTMS.	71
Tabela 7	Valores dos ajustes do circuito elétrico equivalente realizado com os circuitos apresentados na Figura 53, para as amostras revestidas com TEOS/MPTS, em NaCl 0,1 mol L ⁻¹ . Os erros estimados de cada elemento são dados em parênteses.	80
Tabela 8	Valores dos ajustes do circuito elétrico equivalente realizado com os circuitos apresentados na Figura 55, para as amostras revestidas com TEOS/MPTS com 300 ppm de Ce(IV) em NaCl 0,1 mol L ⁻¹ . Os erros estimados de cada elemento são dados em parênteses.	82
Tabela 9	Valores dos ajustes do circuito elétrico equivalente realizado com os circuitos apresentados na Figura 57, para as amostras revestidas com TEOS/MPTS com 500 ppm de Ce(IV) em NaCl 0,1 mol L ⁻¹ . Os erros estimados de cada elemento são dados em parênteses.	84
Tabela 10	Valores dos ajustes do circuito elétrico equivalente realizado com os circuitos apresentados na Figura 59, para as amostras revestidas com TEOS/MPTS com 700 ppm de Ce(IV) em NaCl 0,1 mol L ⁻¹ . Os erros estimados de cada elemento são dados em parênteses.	85
Tabela 11	Valores dos ajustes do circuito elétrico equivalente realizado com os circuitos apresentados na Figura 61, para as amostras revestidas com TEOS/MPTS com 900 ppm de Ce(IV) em NaCl 0,1 mol L ⁻¹ . Os erros estimados de cada elemento são dados em parênteses.	87

LISTA DE SÍMBOLOS E ABREVIATURAS

TEOS	Tetraetóxissilano
MPTS	3-Metacriloxi-propil-trimetoxissilano
GPTMS	3-Glicidoxipropiltrimetoxissilano
BPO	Peróxido de Benzoíla
AFM	Microscopia de Força Atômica
EDS	Espectrometria de Energia Dispersiva de Raios-X
EIS	Espectroscopia de Impedância Eletroquímica
E_{CA}	Potencial de Circuito Aberto
CPE	Elemento de Fase Constante
C	Capacitor
R	Resistor
Z_{imag}	Componente Imaginário da Impedância
Z_{real}	Componente Real da Impedância
f	Frequência
Hz	Hertz
I	Corrente
V	Volt
$mol L^{-1}$	Concentração molar
Ce(III)	Nitrato de Cério (III) ($Ce(NO_3)_3$)
Ce(IV)	Nitrato de Amônio Cérico (IV) ($(NH_4)_2Ce(NO_3)_6$)
h	Hora
RMN	Ressonância Magnética Nuclear

SUMÁRIO

1. Introdução.....	20
2. Revisão da literatura.....	21
2.1 Corrosão.....	21
2.2 Aço carbono.....	23
2.3 Híbridos.....	25
2.4 Obtenção dos Híbridos.....	28
2.4.1 Processo Sol-gel.....	28
2.4.2 Hidrólise e condensação.....	29
2.5 Interação Metal / Híbrido.....	30
2.6 Materiais híbridos aplicados na proteção contra corrosão.....	32
2.6.1 Híbridos não modificados.....	32
2.6.2 Híbridos modificados.....	33
2.7 Cério.....	35
2.8 Técnicas eletroquímicas.....	37
2.8.1 Potencial de Circuito Aberto.....	37
2.8.2 Polarização potenciodinâmica.....	38
Polarização anódica.....	39
Polarização catódica.....	40
2.8.3 Espectroscopia de Impedância Eletroquímica.....	41
2.9 Microscopia de Força Atômica.....	43
2.9.1 Modo de Contato.....	45
2.9.2 Modo Contato Intermitente (Tapping)	46
2.9.3 Modo Não - Contato.....	46
2.10 Termogravimetria e Análise Térmica Diferencial Simultânea (TG-DTA).....	47
2.10.1 Termogravimetria (TG).....	48
2.10.2 Análise térmica diferencial simultânea (DTA).....	49
3. Objetivos.....	51
3.1 Objetivo Geral.....	51
3.1 Objetivos Específicos.....	51

4. Procedimento experimental.....	52
4.1 Preparo do substrato.....	52
4.2 Preparo dos filmes híbridos TEOS/MPTS e TEOS/GPTMS.....	52
4.2.1 Filmes híbridos TEOS/MPTS.....	52
4.2.2 Filmes híbridos TEOS/GPTMS.....	52
4.3 Medidas eletroquímicas.....	53
4.3.1 Célula eletroquímica.....	53
4.3.2 Potencial de circuito aberto (E_{CA}), Polarização potenciodinâmica e Espectroscopia de impedância eletroquímica (EIS).	54
4.4 Caracterização morfológica.....	54
4.5 Termogravimetria e análise térmica diferencial simultânea (TG-DTA) dos híbridos TEOS/GPTMS.....	55
4.6 Medidas de infravermelho	55
5. Resultados e discussão.....	56
5.1 Microscopia de AFM.....	56
5.2 Filmes de TEOS/MPTS dopados com Ce(III)	57
5.3 Filmes híbridos TEOS/MPTS dopados com Ce(IV)	62
5.4 Condições de obtenção TEOS/GPTMS	67
5.5 Filmes híbridos TEOS/GPTMS dopados com Ce(IV).....	70
5.6 Infravermelho TEOS/GPTMS.....	75
5.7 Termogravimetria e análise térmica diferencial simultânea (TG-DTA) dos filmes TEOS/GPTMS.....	76
5.8 Filmes híbridos TEOS/MPTS dopados com Ce(IV) em NaCl 0,1 mol L ⁻¹	78
6. Conclusões.....	89
7. Perspectivas futuras.....	91
8. Referências.....	92

1. INTRODUÇÃO

Metais são materiais que apresentam propriedades como, ductilidade, maleabilidade, conduz corrente elétrica e calor, possui boa resistência mecânica, características que os tornam, bastante utilizado em diversos segmentos.

O uso de materiais metálicos ocorre principalmente, em ambientes abertos, onde há a presença de umidade (água) e oxigênio, favorecendo as reações de oxidação do metal (corrosão). Uma alternativa de minimizar a corrosão é dificultar o acesso de água e do oxigênio ao metal, podendo ser por meio de um revestimento, que funcione como uma barreira, protegendo e impedindo o seu contato com o ambiente, evitando que ocorram as reações de oxidação, ou também por meio de inibidores, proteção catódica, etc.

Entre as principais formas de proteção contra corrosões estão, o uso de tintas [1-2], inibidores [3-6] e revestimentos a base de cromo [7-8]. Este último é o mais utilizado atualmente, sua obtenção é feita a partir da formação de uma fina camada de óxido de cromo sobre a superfície do metal, que confere proteção anticorrosiva. Entretanto o uso do cromo – hexavalente, na obtenção destes revestimentos é potencialmente perigoso, devido ao efeito carcinogênico do Cromo(VI), nos seres humanos e também a problemas ambientais, o que torna necessário o desenvolvimento de novos revestimentos, capazes de fornecer proteção, e que sejam ambientalmente corretos. Neste contexto, uma nova classe de materiais chamada de híbridos, tem sido estudada, apresentando bons resultados na proteção contra a corrosão.

Materiais híbridos são constituídos pela combinação de dois ou mais componentes, que apresentam propriedades complementares, dando origem a um único material, com propriedades diferenciadas daquelas que lhe deram origem [9]. Estudos utilizando híbridos, orgânico-inorgânicos, na proteção de substratos metálicos têm apresentando resultados positivos, no que diz respeito à adesão e proteção [10-14], estes revestimentos também podem ser utilizados como pré-tratamento protetores, devido a sua combinação com aditivos, inibidores, pigmentos e revestimentos orgânicos como tintas [15]. Outra vantagem é que estes materiais são ambientalmente corretos, ou seja, não apresentam riscos a saúde humana e não causa impactos ambientais.

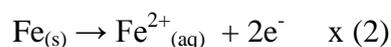
2. REVISÃO DA LITERATURA

2.1 Corrosão

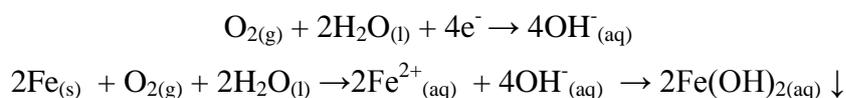
De modo geral podemos definir corrosão, como a deterioração de um metal, liga metálica, ou qualquer outro material, não metálico (vidro, plástico, cerâmicas, compósitos) em contato com um ambiente afetando negativamente as propriedades do material [16]. Segundo Perez [17], corrosão pode ser definida, como a deterioração do material e suas propriedades, devido a interações com o meio em que está exposto, sendo este processo de natureza química ou eletroquímica, podendo estar associado ou não a esforços mecânicos.

A corrosão pode ser classificada, como um processo espontâneo, pois tende para um estado de menor energia. Por exemplo, o ferro tem uma tendência natural para combinar com outros elementos, formando um produto em estado energético menor, durante este processo, o metal combina-se com oxigênio e água presentes na atmosfera formando óxidos/hidróxidos, semelhantes em composição química ao minério do qual ele é obtido. A seguir, é apresentado o mecanismo simplificado, das reações envolvidas no processo, de corrosão do ferro em meio aquoso e aerado (condição ambiente).

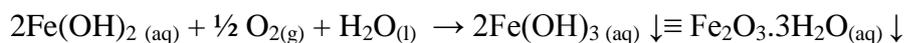
Inicialmente temos a reação anódica do ferro:



Em meio aerado temos a seguinte reação catódica formando hidroxila (OH^{-}) que na próxima etapa irá reagir com o Fe^{2+} formando hidróxido de ferro ($\text{Fe}(\text{OH})_2$).



O $\text{Fe}(\text{OH})_2$ então é oxidado a $\text{Fe}(\text{OH})_3$ que é uma das formas da ferrugem, sendo que o produto final será uma mistura das espécies de $\text{Fe}(\text{OH})_3$ e $\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$.



O termo corrosão, geralmente indica destruição total ou parcial do material, onde dependendo das condições termodinâmicas, ambiente de exposição, esforços mecânicos, tipo

de revestimento, pode se iniciar e assumir diferentes formas. Segundo Roberge [18], as principais formas de corrosão são:

Corrosão Uniforme: Resulta da corrosão, ao longo de toda área da superfície do material, devido à formação de múltiplas regiões anódicas e catódicas com o decorrer do tempo. Grande parte dos metais é afetada por esta forma de corrosão, um exemplo bastante comum, é a patina produto de corrosão formado sobre a superfície do cobre.

Corrosão Filiforme: Ocorre em superfícies metálicas, que geralmente possui revestimento do tipo orgânico. É caracterizada, pelo aparecimento de finos filamentos, que se propagam em diferentes direções na superfície do metal, a iniciação desta forma de corrosão é geralmente um defeito no revestimento.

Corrosão Intragranular: Inicia-se nos contornos de grãos da superfície metálica, devido à formação de grãos com composição de material mais nobre, criando áreas de materiais menos nobres na superfície metálica, onde a taxa de corrosão é mais elevada.

Corrosão por placas: A corrosão por placas ocorre quando, os produtos da reação de corrosão formam placas que se desprendem do material. É mais comum em metais que formam películas protetoras a princípio, mas ao ganharem espessura pelo aumento do volume do produto de corrosão, perdem a aderência com o substrato e se desprendem esporadicamente.

Corrosão alveolar: Ocorre quando a perda de material provocado pela corrosão, ocorre de forma mais localizada e com maior profundidade passando a formar crateras.

Corrosão por pite: É uma forma localizada de corrosão, que produz pequenos furos no metal de profundidade maior que o diâmetro. Os pites podem ser distantes ou em alguns casos próximos um do outro, formando uma superfície de aparência rugosa. Os pites se iniciam geralmente em áreas anódicas ou em pequenas fissuras, iniciando um ataque localizado e acelerado. De acordo com Shreir *et al.* [19] a corrosão em ligas de aço ocorre principalmente por forma de pite e em alguns casos corrosão generalizada, a Figura 1 apresenta os principais tipos de corrosão.

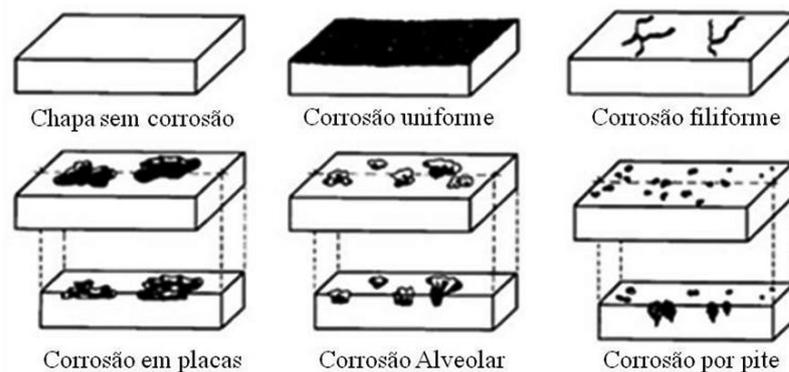


Figura 1- Diferentes formas de corrosão em metais e suas ligas (Fonte: GENTIL, V. Corrosão. Rio de Janeiro: Livros Técnicos e Científicos, 1996).

Como descrito anteriormente, a corrosão é um processo que ocorre de forma espontânea, devido às propriedades termodinâmicas dos metais e da ação do ambiente sobre o material, que o danifica de diversas formas causando sua deterioração. O uso de revestimentos, criando uma barreira, sobre a superfície do metal, tem sido uma das formas mais utilizadas para prevenir a corrosão [20,21], sendo que diversos estudos buscam maneiras de aperfeiçoar as propriedades de proteção destas barreiras.

2.2 Aço carbono

Os mais antigos artefatos de ferro, até hoje conhecidos, foram encontrados no Egito, sendo um na Pirâmide de Gizé, construída por volta de 2900 a. C. e o outro na Tumba de Abidos, construída aproximadamente em 2600 a.C. [22]. Acredita-se que na época, algumas fogueiras feitas à base de pedra de minério de ferro, proporcionavam o contato de partículas quentes do material contendo carbono, com partículas de óxido de ferro. Esse processo levava a redução do minério de ferro, resultando na formação de uma massa escura, que podia ser forjada, produzindo utensílios de diferentes propriedades mecânicas.

O registro mais antigo, do processo de redução do minério de ferro, data por volta de 1500 a.C. onde era usado um buraco no solo, contendo minério de ferro e um combustível desconhecido, e a chama era controlada através de foles, acionados com o movimento dos pés. No entanto, somente a partir do século XV, técnicas mais apuradas começaram a produzir o aço em quantidades maiores a partir do refino do ferro-gusa (ferro com alto teor de carbono), também foram desenvolvidas técnicas mais eficientes de laminações e forjamento, que alavancou a revolução industrial no século XVIII [22].

Atualmente com o uso de alto-fornos e tecnologias mais precisas, a produção do aço carbono corresponde a 90% da soma da produção de todos os outros materiais metálicos. Devido a propriedades como fácil usinagem, soldabilidade, resistência mecânica, fácil obtenção e além de ser um material de baixo custo, o aço carbono se tornou um material aplicado nos mais diversos segmentos industriais [23].

A *Society of Automotive Engineers* (SAE) e a *American Iron and Steel Institute* (AISI), definem o aço carbono, como uma liga metálica de ferro e carbono, possuindo uma quantidade entre 0,05 e 2,0% de carbono [24,25].

No Brasil, de acordo com a norma NBR 6215 o aço carbono, pode possuir elementos de liga nas proporções, Cr 0,20%, Ni 0,25%, Al 0,10%, B 0,0030%, Cu 0,35% [23].

As presenças destes elementos de liga podem melhorar as propriedades físicas e mecânicas do aço carbono. Entretanto, a mistura de alguns elementos ou o excesso na composição da liga, pode ser prejudicial, trazendo problemas, como surgimento de trincas, diminuição da soldabilidade e usinagem [26]. A Tabela 1 descreve a influência de alguns elementos de liga presente na composição do aço carbono.

Tabela 1 – Elementos de liga comum em aço carbono (Fonte: Carbon and Low-Alloy Steels. ASM Handbook, Properties and Selection: Irons, Steels, and High Performance Alloys, 1990.).

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

Os diversos tipos de aços, utilizados na indústria, podem ser classificados, com o sistema de codificação SAE/AISI. Que usa em geral quatro algarismos, na forma ABXX onde A e B, são os números que identificam os principais elementos de liga presentes no aço, e seus teores dados em porcentagem de peso, e XX indicam a porcentagem em peso, de carbono no aço dividido por 100. Isso significa, que um aço identificado como 1045, contém 0,45 % em peso de carbono em sua composição química. Quando a letra B aparece, entre os dois primeiros números e os dois últimos, indica que o aço tem um teor de boro, no mínimo 0,0005%. Quando o teor de carbono excede 1% o sistema admite a utilização de cinco algarismos.

Para as indústrias de estruturas metálicas e construção, os aços são divididos de acordo com o teor de carbono, o que caracteriza suas propriedades de resistência mecânica, sendo dividido em três grupos, aços de baixo, médio e alto teor de carbono.

Aços de baixo teor de carbono, contem até 0,30% de carbono. Geralmente esta classe de aço é usada para produtos laminados (folha ou tira). Devido ao baixo teor de carbono, eles são de fácil estampagem, sendo excelentes para fabricação de carroceria de automóveis, peças industriais e automobilísticas.

Aços de médio teor de carbono são semelhantes aos de baixo carbono, exceto que estes aços variam no teor de carbono de 0,30-0,60%. Possuem uma menor soldabilidade, mas melhor combinação de tenacidade, ductilidade, resistência mecânica e dureza que os outros aços.

Aços com alto teor de carbono contêm entre 0,60 a 2,00% deste elemento, são usados para fabricação de materiais de alta resistência mecânica, mas possuem baixa soldabilidade.

2.3 Híbridos

O uso de revestimentos a base de cromatos até hoje, é uma das formas mais utilizadas como proteção contra corrosão. Na cromagem, a formação de um filme de óxido de cromo sobre a superfície, confere ao metal uma barreira eficiente contra a corrosão, no entanto o processo de cromagem causa danos ambientais e à saúde humana devido à contaminação por cromo hexavalente. Neste contexto, o desenvolvimento de novos materiais, que forneçam proteção contra corrosão e que sejam ambientalmente corretos, é de extrema importância, devido à necessidade em substituir os revestimentos à base de cromo. Entre estes novos

materiais, têm-se os revestimentos híbridos, que devido a sua aderência em superfícies inorgânicas pode ser aplicado como revestimento.

Materiais híbridos são constituídos pela combinação de dois ou mais componentes, que normalmente apresentam propriedades complementares, dando origem a um único material, com características diferenciadas daquelas que lhe deram origem, e que não são encontradas em uma única substância. Híbridos orgânico-inorgânico, são materiais constituídos pelos componentes orgânico e inorgânico, formando um único material. Combinam a estabilidade térmica e química dos materiais cerâmicos, com a processabilidade e a flexibilidade dos compostos e polímeros orgânicos. De acordo com a combinação dos seus componentes, os híbridos podem ser classificados em três grupos [9]:

Classe I: Quando os componentes, orgânicos e inorgânicos, interagem através de ligações de hidrogênio, forças de Van der Waals ou ligações iônicas. Neste caso, os componentes orgânicos, podem ser imobilizados numa rede inorgânica, pela mistura homogênea destas moléculas em solução, com precursores inorgânicos da rede, utilizando um solvente comum. Durante o processo de policondensação do precursor inorgânico, as moléculas orgânicas, ficam aleatoriamente dispersas, e no ponto de gel, ficam aprisionadas nos interstícios da rede inorgânica, permanecendo neles após a remoção do solvente (Figura 2). [9].

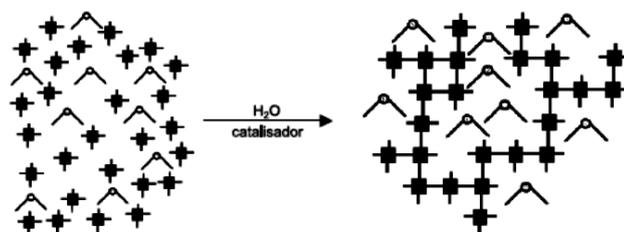


Figura 2 - Moléculas orgânicas ∇ imobilizadas numa rede inorgânica \blacksquare preparada via sol-gel, a partir de precursores inorgânicos \blacksquare (Fonte: JOSÉ, N. M.; PRADO, L. A. S. A. Materiais híbridos orgânico-inorgânicos: preparação e algumas aplicações. Química Nova. Vol. 28, n. 2, p. 281-288, 2005).

Classe II: Materiais híbridos, orgânico-inorgânico, que são constituídos de estruturas, nas quais os componentes orgânicos e inorgânicos são ligados de forma covalente ou iônico-covalente (Figura 3). Alguns híbridos formados por constituintes contendo grupos silanol R_1 -Si-(OH)_x, são obtidos através de reações de hidrólise e condensação dos precursores,

formando ligações covalentes entre seus constituintes, obtendo-se a formação de uma rede siloxano [9].

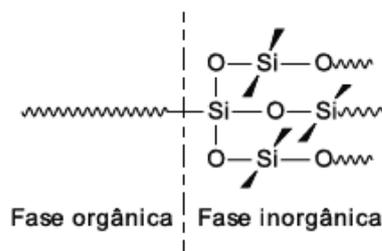


Figura 3 - Híbrido orgânico-inorgânico com ligações covalentes entre as fases (Fonte: JOSÉ, N. M.; PRADO, L. A. S. A. Materiais híbridos orgânico-inorgânicos: preparação e algumas aplicações. Química Nova, v. 28, n. 2, p. 281-288, 2005).

Classe III: Baseada na combinação dos dois tipos de interações descritas nas classes I e II. Um exemplo deste híbrido, é o material obtido por um polímero orgânico, contendo grupos alcoxissilanos, $(\text{SiOR})_3$, hidrolisáveis, e grupos aceptores de hidrogênio (carbonila, amina, imida), conforme representado na Figura 4 [9].

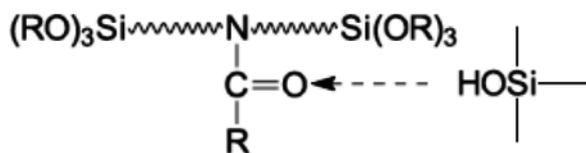


Figura 4 - Híbrido orgânico-inorgânico formado por ligações covalentes apresentando ligações de hidrogênio (Fonte: JOSÉ, N. M.; PRADO, L. A. S. A. Materiais híbridos orgânico-inorgânicos: preparação e algumas aplicações. Química Nova, v. 28, n. 2, p. 281-288, 2005.).

Os materiais híbridos, geralmente são obtidos, por dois tipos de moléculas precursoras, classificadas de acordo com sua estrutura química, em monossilanos e bissilanos. Os monossilanos tem estrutura $\text{R}'\text{Si}(\text{OR})_3$, possuem somente três grupos OR hidrolisáveis ligados ao átomo de Si, e um grupo R' que pode ser um grupo funcional ou uma cadeia alifática. Bissilanos possuem estrutura geral $\text{R}_3\text{Si}(\text{CH}_2)_n\text{SiR}'_3$, tem seis grupos OR no total e dois átomos de silício na extremidade da cadeia. Os bissilanos também, podem ter a presença de um grupo funcional orgânico (R') no interior da cadeia, e no caso da presença do grupo funcional podem ser descritos como $(\text{RO})_3\text{Si}(\text{CH}_2)_n\text{R}'(\text{CH}_2)_n\text{Si}(\text{OR})_3$ [27].

Em corrosão, os híbridos foram aplicados pela primeira vez sobre ligas metálicas como promotores de adesão [10-13], mas devido a suas propriedades de barreira, começou ser

usado como revestimentos contra corrosão. A proteção fornecida pelo filme híbrido ocorre devido à formação de uma barreira física formada por uma fina camada do híbrido depositada sobre o substrato, que atua impedindo o contato do metal com o meio.

2.4 Obtenção dos Híbridos

2.4.1 Processo Sol-gel

Híbrido orgânico-inorgânico são compostos preparados via processo sol-gel. O termo sol é geralmente empregado para definir uma dispersão de partículas coloidais (dimensão entre 1 e 100 nm) estável em um fluido, enquanto que o gel pode ser definido, como sendo o sistema formado pela estrutura rígida de partículas [9].

Segundo Iler [28] no processo sol-gel, inicialmente o sistema é constituído por partículas coloidais dispersas (Figura 5 A), resultantes da hidrólise e condensação dos precursores (sol). Essas partículas, dependendo das condições do meio, podem ligar-se, formando pequenas cadeias ramificadas e tridimensionais, denominadas microgel (Figura 5 B, 5 C). Estas regiões estruturadas crescem, com o aumento do comprimento das cadeias pela conexão lateral de outras partículas, até a formação de cadeias maiores formando redes sólidas, que passam a ocupar cerca da metade do volume total do sistema (Figura 5 D). Situação onde a viscosidade tende ao infinito e o sistema atinge o ponto de gel, passando a comportar-se como um sólido elástico. A partir do ponto de gel (Figura 5 D), as cadeias estruturadas, crescem conjuntamente (Figura 5 E), culminando na formação de uma rede contínua por todo o sistema (Figura 5 F) [29].

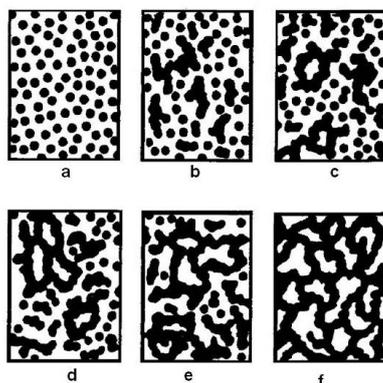


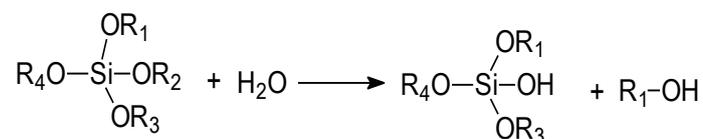
Figura 5 – Evolução da gelatinização na obtenção do híbrido orgânico-inorgânico pelo processo sol-gel (Fonte: HIRATSUKA, R. S.; SANTILLI, C. V.; PULCINELLI, S. H. O processo sol-gel: Uma visão físico-química. Química Nova, v. 18, p. 171-180, 1995).

O interesse em utilizar o processo sol-gel, na preparação de materiais híbridos, se deve à possibilidade, de se obter uma boa dispersão dos componentes no sol formado. Também condições brandas de síntese, como baixa temperatura de processamento, permitem o uso de modificadores orgânicos e inorgânicos dentro do gel, estes modificadores podem atuar melhorando as características dos híbridos, o que contribuem para as suas mais diversas aplicações [12,13]. Os filmes obtidos não introduzem resíduos no produto final, nem reagentes de partida, o que torna o processo livre de etapas de lavagem. Ainda no processo sol-gel, a viscosidade dos sóis permite a deposição dos filmes por diferentes métodos o que pode tornar os custos do processo ainda mais baixos.

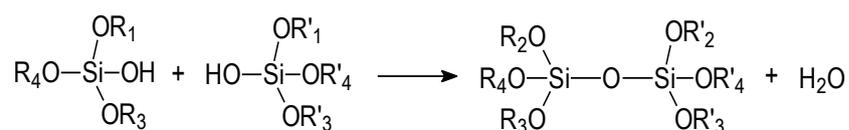
2.4.2 Hidrólise e condensação

A obtenção do híbrido, pelo processo sol-gel ocorre em duas etapas, sendo a primeira uma reação de hidrólise e a segunda reação de condensação [14,28].

Na presença de água as moléculas do precursor $R_1\text{-Si}(\text{OR})_3$ são hidrolisadas e convertidas a grupos silanol $R_1\text{-Si}(\text{OH})_3$ conforme a reação a seguir:



Na segunda reação, ocorre a condensação dos precursores, formando grupos siloxano (Si-O-Si) de acordo com a reação:



Na obtenção dos híbridos, a quantidade dos precursores, temperatura, tempo da síntese, pH do meio, tipo de catalisador, são variáveis que determinam as características finais do material [9], influenciando diretamente na porcentagem de hidrólise, condensação de grupos reativos, densidade de reticulação e homogeneidade do produto final. Também aditivos podem ser utilizados para melhorar o processo e obter produtos com melhores propriedades.

Zucchi *et al.* [34], estudando revestimentos híbridos na proteção contra corrosão do cobre, utilizando soluções de híbridos com diferentes pH (4, 7 e 10), conclui com base em medidas eletroquímicas, que os híbridos obtidos com pH 4,0 fornecem maior proteção ao

substrato. Imagens de microscopia das amostras, mostraram uma quantidade menor de defeitos para os revestimentos obtidos em pH 4,0 o que justifica os melhores resultados eletroquímicos. Sanjabi [35] utilizando, híbridos a base de TEOS/GPTMS na proteção do alumínio AA2024, mostrou que a quantidade dos precursores tem extrema influência na proteção do substrato. Filmes onde as razões de TEOS/GPTMS foram maiores forneceram menores densidades de corrente nas medidas de polarização potenciodinâmica e maiores módulos de impedância nas medidas de impedância eletroquímica, o mesmo comportamento foi observado em outro trabalho [36]. Também a natureza do catalisador, ácido ou básico, também influencia a cinética das reações, assim como a estrutura final do gel [37,38].

2.5 Interação Metal / Híbrido

A aplicação dos revestimentos híbridos pode ser feita por diversos métodos, como a partir de vapor, plasma, eletrodeposição ou imersão em solução (*dip coating*) [39]. O método *dip coating* é o mais utilizado, devido ao baixo custo, homogeneidade da solução utilizada e baixa viscosidade. Este sistema consiste na imersão e retirada do substrato da solução de híbrido, utilizando uma velocidade controlada, fornecendo uma superfície com uma espessura de filme regular (Figura 6). Estudos mostram que a espessura do filme híbrido, depositado por *dip coating*, sobre substratos metálicos, não é afetada pelo tempo de imersão, devido à adsorção instantânea do filme na superfície por ligações de hidrogênio [40,27].

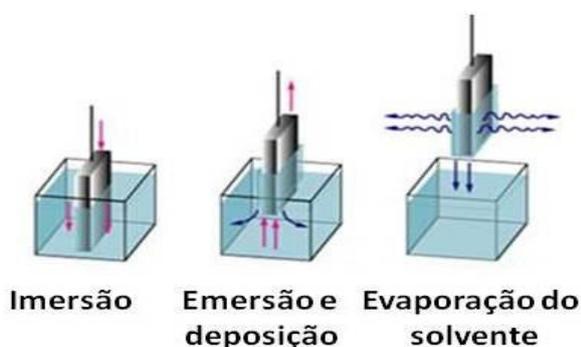


Figura 6 – Representação do sistema de aplicação por *dip coating* dos revestimentos híbridos (Fonte: LOYT, D. A.; J. SHEA, K. J. Bridged Polysilsesquioxanes. Highly Porous Hybrid Organic-Inorganic. Materials Chemical Review, v. 95, p. 1431-1442, 1995).

Na deposição do híbrido sobre o substrato metálico, instantaneamente, ocorre à formação de ligações de hidrogênio do híbrido com óxidos/hidróxidos presentes na superfície do metal [27] como apresentado na Figura 7:

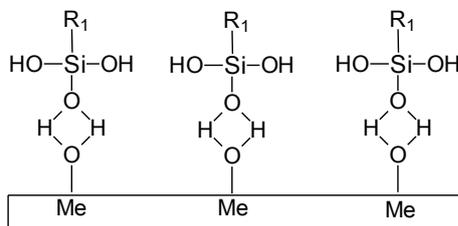


Figura 7 - Mecanismo de ligação entre as moléculas do híbrido e as hidroxilas presente no metal durante a etapa de imersão (Fonte: LOYT, D. A.; J. SHEA, K. J. Bridged Polysilsesquioxanes. Highly Porous Hybrid Organic-Inorganic. Materials Chemical Review, v. 95, p. 1431-1442, 1995).

Após a deposição do híbrido, um tratamento posterior de cura da amostra, favorece a formação de reações de condensação entre os silanos, formando grupos $R_1\text{-Si-O-Si-R}_2$ ou filme com ligações cruzadas de silanos “crosslinks”. Pode ocorrer também, a condensação entre os grupos silanol (Si-OH) do filme e os grupos Me-OH, formando ligações covalentes metal-silano (Me-O-Si) na interface, liberando água (Figura 8) [27].

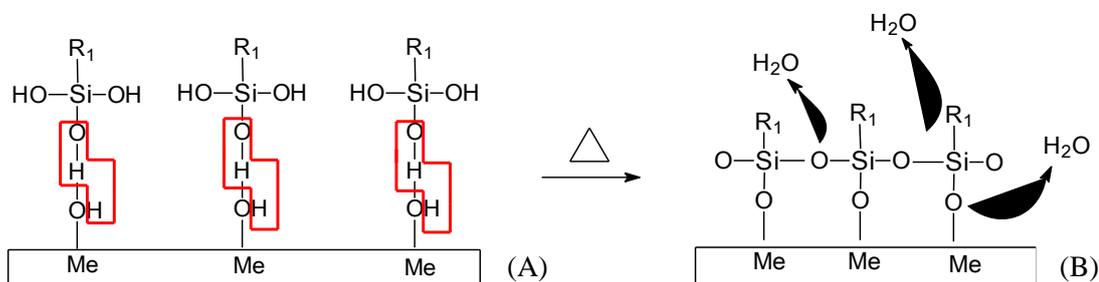


Figura 8 - Representação do mecanismo de ligação entre as moléculas do híbrido e as hidroxilas da superfície do metal. (A) antes da condensação – ligações de hidrogênio e (B) depois da condensação – ligações covalentes (Fonte: VAN OOIJ, W. J.; ZHU, D.; STACY, M.; SETH, A.; MUGADA, T.; GANDHI, J. PUOMI, P. Corrosion Protection Properties of Organofunctional Silanes - An Overview Tsinghua science and technology. Vol.10, N.6, Dezembro, 2005).

Wang *et al.* [31], estudou a influência de filmes híbridos, produzidos pela imersão do aço-carbono em solução de γ - glicidoxipropiltrimetoxissilano (γ -GPS), com e sem cura do revestimento. Os resultados de Espectrometria de Energia Dispersiva de Raios-X (EDS), mostraram que a distribuição de silício sobre a superfície do aço mudou, com o uso do processo de cura do revestimento. A aderência também foi maior para os filmes curados, devido à eliminação de água e condensação, sendo que os filmes submetidos à temperatura de

150 °C forneceram melhor aderência e maior resistência à corrosão de acordo com as medidas eletroquímicas. Além disto, foi observado por interpretações de Espectroscopia de Infravermelho, que a cura tem efeito na estrutura química dos filmes, formando películas de maior espessura sobre a superfície. Kron *et al.* [32], também descreve em seus estudos, que a interação metal/silano é bastante elevada, o que impede a delaminação do revestimento, mesmo quando oxigênio e eletrólito já atingiram a interface filme/metalo, o que mostra a força da interação dos híbridos com substrato.

2.6 Materiais híbridos aplicados na proteção contra corrosão.

2.6.1 Híbridos não modificados

Devido as suas propriedades de adesão, proteção contra corrosão, funcionalidade, fácil aplicação, diversos trabalhos veem sendo desenvolvidos, usando híbridos como alternativa de proteção contra corrosão para diferentes substratos metálicos [39,40-46].

Metroke *et al.* [47] estudou a influência da quantidade dos precursores na formação do híbrido a base de TEOS/GPTMS, utilizado na proteção contra corrosão do alumínio. A partir de análises de Ressonância Magnética Nuclear (RMN) de ^{13}C e ^{29}Si , foi observado que quantidades maiores dos precursores e um menor conteúdo de água, forma filmes com estrutura mais densa, contendo grupos siloxanos dispersos por todo o filme, proporcionando uma barreira de proteção mais efetiva. Testes efetuados, em câmara de névoa salina, indicaram uma menor corrosão das amostras revestidas com híbridos contendo maiores quantidades de precursores, devido à obtenção de filmes com estruturas mais densas criando uma melhor barreira física, que atua diminuindo a velocidade de acesso de água e espécies agressoras através do revestimento.

Sarmiento *et al.* [48] estudou revestimentos a base de TEOS/MPTS na proteção contra corrosão do aço inoxidável 316L. Os resultados das análises de RMN ^{29}Si e termogravimetria, indicaram elevado grau de polimerização e policondensação dos híbridos, como também elevada estabilidade térmica em torno de 410 °C. Curvas de polarização potenciodinâmicas, mostraram que os filmes atuam diminuindo a densidade de corrente, em até duas ordens de magnitude em relação ao substrato, medidas de EIS indicaram que os filmes atuam como uma barreira física aumentando a impedância total e protegendo o substrato.

A forma de proteção dos silanos consiste, em uma barreira que protege o metal do contato com o ambiente e não desempenha nenhuma ativação anticorrosiva quando as espécies agressoras difundem através do filme danificando a superfície. Também em meios aerados, durante a corrosão as reações catódicas liberam íons OH^- que aumentam o pH, causando decomposição da rede de silano e degradação acelerada [36]. Com o objetivo de melhorar essas propriedades barreira, estudos buscando modificar as propriedades dos híbridos, vêm sendo desenvolvidos para tornar estes filmes mais resistentes à corrosão, se aproximando da proteção fornecida por revestimentos à base de cromato. Neste contexto o uso de silanos dopados com metais terras raras [49-53], camada de conversão de Cério [54,55], e nanopartículas, têm sido empregados, apresentando bons resultados na resistência a corrosão, o que vem despertando o interesse de novas pesquisas, com o objetivo de estabelecer os híbridos como potenciais substituintes dos revestimentos cromatos.

2.6.2 Híbridos modificados

Com o objetivo de melhorar as propriedades protetoras dos híbridos, o uso de aditivos ou modificadores, tem sido utilizado durante sua obtenção. Na literatura diferentes trabalhos destacam a influência de alguns metais terras raras, adicionados à solução de híbrido, que atuam melhorando suas propriedades barreira, devido à formação de óxidos/hidróxidos insolúveis e de baixa toxicidade, que atuam passivando o metal. Também é conhecido, que alguns íons metálicos, promovem um aumento da reticulação dos filmes, formando uma barreira mais densa e efetiva do híbrido sobre o metal.

Montemor *et al.* [56], verificou que filmes híbridos modificados com $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3$ e $\text{La}(\text{NO}_3)_3$, leva a formação de filmes com melhor propriedade barreira. Os filmes modificados com cério forneceram maior proteção que o filme dopado com lantânio e com o filme não modificado. Foi constatado também, que os íons lantânio e cério ficam distribuídos, de forma diferente no filme. Íons Lantânio foram encontrados nas camadas mais exteriores e na superfície do filme, podendo ser facilmente retirado do revestimento, no início da sua degradação. Dessa forma sua quantidade e seus efeitos benéficos são reduzidos. Os íons cério adicionados ao híbrido, provavelmente se estabilizam em camadas mais internas do filme. Assim, mesmo após o início da degradação, o cério ainda continua atuando protegendo o substrato. Medidas de impedância eletroquímica mostraram, que os filmes dopados com

Cério, aumentam em até duas ordens de grandeza a resistência a corrosão em relação ao substrato, tornando evidente o efeito do cério no aumento da proteção.

Em um trabalho desenvolvido por Trabelsi *et al.* [57], foi estudado o efeito do Ce(III) na obtenção de filmes de bis-1,2- [(Trietoxisilil)propil] tetrasulfeto, para proteção do aço galvanizado. Medidas eletroquímicas indicaram que as taxas de corrosão dos filmes dopados diminuem em uma ordem de grandeza. Os resultados ainda indicaram que existe uma concentração ótima de cério, que fornece filmes com melhor proteção ($1 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$). Segundo o autor, a eficiência dos filmes dopados é maior devido a precipitação de óxidos/hidróxidos de Ce(III) nas áreas anódicas do substrato. Estes precipitados por não serem condutores reduzem as áreas ativas de corrosão, causando passivação.

Suegama *et al.* [51] estudando filmes híbridos dopados com Ce(IV), chegou a resultados, que mostram claramente que há uma melhora nas propriedades protetoras dos filmes dopados com Ce(IV). Medidas de polarização potenciodinâmica, apresentaram menores densidades de corrente para a amostra dopada com Ce(IV), o diagrama de bode ($\log |Z|$ vs. $\log (f/\text{Hz})$) mostrou um valor de $\log |Z|$ duas ordens de grandeza maior para a amostra dopada o que indica uma maior proteção do filme. Os resultados de infravermelho, evidenciaram o efeito catalítico do modificador sobre os filmes, devido ao aumento da intensidade dos picos, associados com as ligações siloxano, quando Ce(IV) era adicionada a solução precursora. A melhora na propriedade do filme é justificada pelo aumento da reticulação do híbrido, formando uma camada mais densa e de maior proteção sobre a superfície do metal.

Hammer *et al.* [49], estudou a influência de íons Ce(III) e Ce(IV) na composição de filmes híbridos a base de TEOS/MPTS, usados na proteção do aço inoxidável. As medidas de Espectroscopia de Impedância Eletroquímica indicam, que os filmes com menores concentrações de dopante nos dois casos, apresentaram maior proteção. Menores densidade de corrente, em até três ordens de grandeza em relação ao substrato, foram obtidas também para as amostras dopadas. Os resultados de RMN ^{29}Si mostraram que os filmes contendo Ce(IV) apresentaram auto grau de policondensação. A análise dos efeitos estruturais pela adição de Ce(III) e Ce(IV), feita por XPS, indica que a melhora na proteção dos filmes, pode ser relacionado principalmente a maior polimerização de grupos siloxano (Si-O-Si), formando uma rede tridimensional mais reticulada.

2.7 Cério

É um elemento metálico, de número atômico 58 e massa atômica 140,11 u pertence à série dos lantanídeos e pode ser encontrado em dois estados de oxidação Ce(III) e Ce(IV). Um dos empregos do Ce(IV) é sua utilização em reações de polimerização redox, método bastante utilizado para obtenção de copolímeros e com grande importância industrial [58]. Na polimerização redox, o agente oxidante Ce(IV) em uma mistura com um agente redutor, forma inicialmente um complexo com moléculas orgânicas, que em seguida se decompõe unimolecularmente produzindo radicais livre, que iniciam a polimerização [59]. Uma das características importantes nestas reações, é que elas podem ser feitas em solução aquosa, baixas temperaturas e pode ser controlada, variando a quantidade de íon do metal [58].

O Ce(IV), principalmente em meio ácido, atua como bom agente oxidante, e facilmente pode reagir durante a polimerização com álcool, ácidos orgânicos, aminas entre outros compostos [58]. Nagarajan *et al.* [59], propõe o mecanismo apresentado abaixo para a polimerização do radical vinil, demonstrando o efeito do Ce(IV) nas reações de polimerização redox.

Primeiramente o Ce(IV) reage com o agente redutor (R), formando o complexo de cério/agente redutor (por exemplo, o álcool), em seguida o complexo se decompõe, produzindo o radical (R*) que inicia a polimerização:



A Reação do radical com o Ce(IV) forma produtos de oxidação:



Em seguida temos o início da polimerização por reação do radical livre com o monômero:



Temos a propagação:



E terminação mútua:



Também pode ocorrer terminação por efeito do Cério:



Fernandez *et al.* [60] estudou pela técnica de Espectroscopia no Ultravioleta e Visível, o efeito do Ce(IV) na polimerização redox do metilmetacrilato. Os resultados indicam a formação do complexo de coordenação cério/agente redutor em seguida seu desproporcionamento, formando radicais livres que iniciam o processo de polimerização produzindo alto rendimento do composto final.

Suegama *et al.* [51], usando ^{29}Si RMN, verificou que híbridos, contendo grupos silanol (Si-OH), dopados com Ce(IV) apresentaram maior intensidade de bandas de ressonância T^3 (Si(OSi) $_3$ R') e Q^4 (Si(OSi) $_4$) que são associadas as estruturas com maior quantidade de ligações siloxano, o que indica que os íons cério tem influência no aumento da condensação dos grupos silanois, formando estruturas com ligações siloxanos, que poderiam fornecer melhor proteção ao substrato metálico.

Assefa *et al.* [61] estudando vidros obtidos pelo processo sol-gel, observou mudanças na gelatinização e nas propriedades ópticas do híbrido quando dopado. Segundo o autor, a cor dos vidros obtidos, varia com a adição de pequenas concentrações de metanol o que indica uma provável complexação do Ce(IV) com o álcool.

Já no estado de oxidação Ce(III), não existem evidencias de sua relação em reações de polimerização, sendo este comportamento somente atribuído ao Ce(IV). Sais de Ce(III), reagem facilmente com o oxigênio e água, formando óxidos/hidróxidos, que apresentam baixa solubilidade e boa estabilidade. Esse comportamento do Ce(III), tem despertado o interesse de diversas pesquisas, para a utilização do cério como revestimento, devido a formação do óxido que forma uma película passiva, quando depositada sobre metais.

Hinton *et al.* [62] foi um dos primeiros a investigar o uso de Ce(III) sobre materiais como forma de proteção contra corrosão, pela formação de uma barreira, chamada de camada de conversão (reação espontânea formada na superfície do metal pela mistura de óxidos, no caso, Ce(III) e Ce(IV)). O estudo consistiu, na imersão do substrato em solução de cloreto de Ce(III) por cinco dias. Apesar dos resultados positivos a demora do processo não trouxe

grandes perspectivas em aplicações industriais. Outro método desenvolvido e patenteado por Wilson et al. [63], utiliza peróxido de hidrogênio na solução de cloreto de cério para aumentar o pH da solução, favorecendo a precipitação de óxidos/hidróxidos de cério, formando uma barreira passiva sobre o metal apresentando resultados significativos de proteção.

Campestrini *et al.* [64] estudou o efeito de camadas de conversão de cério com peróxido, em meio ácido para ligas de alumínio. As imagens de microscopia mostram uma superfície recoberta, com uma camada de material com aspecto de “barro rachado” característica comum de camadas de conversão. Medidas eletroquímicas indicaram, que as amostras revestidas apresentam melhor resistência à corrosão, a formação da camada de Ce(III) sobre a superfície, atua como barreira passiva sobre o metal fornecendo um aumento na resistência a corrosão.

Em outros estudos [65-67], o uso de camadas de conversão de Cério é combinado com filmes híbridos, formando duas camadas que retardariam o ataque do eletrólito ao substrato. A também trabalhos [49-68] que relatam, o uso de íons Ce(III) adicionados à solução precursora do híbrido. Hammer *et al.* [49] observou que pequenos aglomerados de óxidos/hidróxidos de Ce(III), são formados na superfície do substrato, provavelmente devido a diminuição do pH, que favorece a liberação de íons cério que estariam retidos no filme híbrido e como consequência precipitam na forma de óxidos/hidróxidos.

2.8 Técnicas eletroquímicas

2.8.1 Potencial de Circuito Aberto

Em um sistema, constituído de um metal em contato com um eletrólito, desenvolve-se na interface, metal/eletrólito, um potencial elétrico, onde seu valor depende do tipo de metal, das espécies presentes no eletrólito, além de outras variáveis. Quando este potencial é medido em relação a um eletrodo de referencia, recebe o nome de potencial de circuito aberto (E_{CA}) [69].

Na interface metal/eletrólito, ocorrem processos de transferência de carga, adsorção de moléculas, difusão de componentes do metal para solução, sendo estes os fatores que influenciam o E_{CA} obtido. Durante a medida de E_{CA} , não há nenhuma perturbação de potencial ou corrente externa, desta forma é possível relacionar a variação de potencial do metal, desde sua imersão até certo intervalo de tempo, com os processos que ocorrem na sua

superfície. Além disso, o E_{CA} serve de ponto de partida, para se programar vários outros experimentos eletroquímicos.

2.8.2 Polarização potenciodinâmica

Quando um eletrodo metálico está em equilíbrio, as reações anódica e catódica possuem a mesma velocidade, estabelecendo-se um potencial de equilíbrio, definido como potencial de circuito aberto ou estabilização (E_{CA}). Se por um processo qualquer, este potencial for alterado, diz-se então que o eletrodo sofreu polarização [69]. A extensão da polarização, medida com relação ao potencial de equilíbrio, é chamada de sobrepotencial (η), temos então:

$$\eta = E_{\eta} - E_{CA}$$

Se η for positivo tem-se uma polarização anódica, se η for negativo uma polarização catódica. A polarização constitui um processo cinético, já que oxidação e redução do metal dependem da velocidade das reações. Portanto a equação cinética de eletrodo, conhecida como equação de Butler-Volmer, poderia ser utilizada.

$$i = i_0 \frac{\exp((1 - \beta) F \eta) - \exp(\beta) F \eta}{RT}$$

No entanto a equação não permite que η seja expresso em função de i , em sistemas de corrosão, pois a equação é válida somente para sistemas em equilíbrio [70]. Em corrosão é utilizada a equação análoga à equação de Butler-Volmer, desenvolvida por Tafel [70]:

$$\eta = \alpha_a + b_a \log i_a$$

$$\text{Onde: } \alpha_a = \left(\frac{-2,3 RT}{\beta nF} \right) \log i_0, b_a = \frac{2,3 RT}{\beta nF}$$

$$\eta = \alpha_c - b_c \log i_c$$

Apartir do potencial de circuito aberto ou estabilização inicia-se a polarização catódica ou anódica, medindo-se para cada sobrepotencial a corrente característica (Figura 9) [71]. A

partir da forma da curva experimental é possível obter informações sobre a cinética das reações de corrosão, proteção de filme passivo, a capacidade de um composto para agir como um inibidor de corrosão, a intensidade das correntes e processos relativos à taxa de corrosão do metal [72].

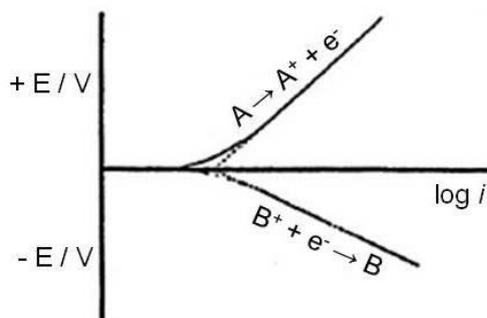


Figura 9 – Representação das curvas de Tafel, anódica e catódica (Fonte: BOCKRIS, J. O'M.; REDDY, A.K.N. Modern electrochemistry 2B. 2ª edição, 2004).

Polarização anódica

A curva de polarização anódica (Figura 10), começa a partir do ponto 1 e avança na direção de potencial positivo até o término no ponto 2, podemos observar várias características que indicam diversos processos envolvendo o eletrodo metálico. O potencial de corrosão está localizado no ponto A. Neste a soma das taxas de reação anódica e catódica sobre a superfície do eletrodo é zero, como resultado, a corrente medida será próximo de zero. À medida que se aumenta o potencial (região B), ocorre o processo de oxidação do metal, a corrente que passa pelo eletrodo aumenta, na curva podemos observar que ela se desloca para região de maior corrente (direita). O ponto C é conhecido como o potencial de passivação do metal, à medida que aumenta o potencial aplicado, a densidade de corrente tende a diminuir com o aumento do I (região D), até um ponto onde ocorre a passagem de uma baixa corrente (região passiva E). Uma vez que o potencial durante a medida aumenta e atinge um valor bastante positivo (ponto F), neste ponto, a corrente aumenta rapidamente até a região G. Este aumento pode ser devido a perda do caráter passivo do eletrodo, ou ruptura de algum filme de óxido ou proteção que fornecia passivação a superfície [72].

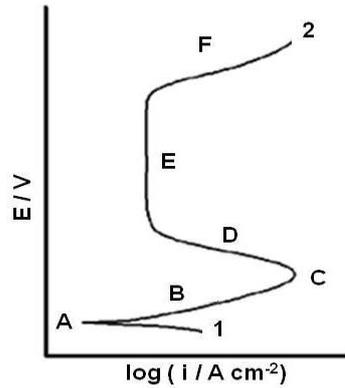


Figura 10 – Representação da curva de polarização anódica (Fonte: ENOS, D. G.; SCRIBNER, L .L. The Potentiodynamic Polarization Scan, Technical Report 33. Solartron Instruments a division of Solartron Group Ltd, January, 1997).

Polarização catódica

Na polarização o potencial diminuir a partir do valor do E_{CA} na direção negativa, até o ponto 2 (Figura 11). Dependendo do pH e concentração de oxigênio na solução, a região B pode representar a reação de redução do oxigênio. Uma vez que esta reação é limitada pela rapidez com que o oxigênio pode se difundir em solução. A diminuição do potencial aplicado não provoca nenhuma alteração na medida de corrente o que é observado na região C. Com a diminuição do potencial para valores mais negativos, outra reação catódica pode ocorrer, o que é observado entre as regiões D e E. Esta reação é típica de redução de espécies do meio (por exemplo, evolução hidrogênio), um aumento de corrente também pode ser observado se houver redução de óxidos presentes na superfície do eletrodo [72].

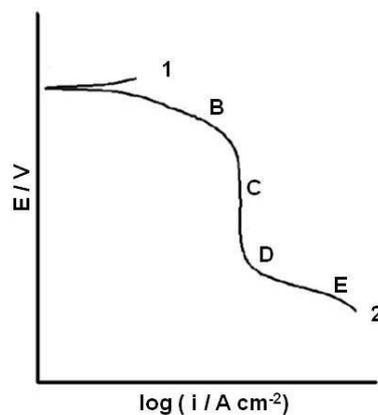


Figura 11 – Representação da curva de polarização catódica (Fonte: ENOS, D. G.; SCRIBNER, L .L. The Potentiodynamic Polarization Scan, Technical Report 33. Solartron Instruments a division of Solartron Group Ltd, January 1997).

2.8.3 Espectroscopia de Impedância Eletroquímica (EIS)

Espectroscopia de Impedância Eletroquímica tem sido largamente utilizada nos últimos anos, como uma ferramenta para investigar as propriedades de proteção, de diferentes revestimentos orgânicos sobre metais. As condições destes revestimentos podem ser avaliadas com o decorrer do tempo, a partir dos resultados experimentais desta técnica, até mesmo para sistemas mais complexos onde pré-tratamentos de superfície e diferentes materiais compõe o revestimento [69]. Na literatura várias referencias [42-45, 49,51], mostram a utilização de EIS, em estudos de metais revestidos com materiais híbridos, o que indica que esta técnica também é uma ferramenta adequada para a investigação destes novos revestimentos.

EIS é uma técnica que consiste na aplicação de pequenas amplitudes de potencial ou corrente, sendo mais comum perturbação usando potencial (E), medindo-se a resposta do sistema em corrente (I), sendo a variação de potencial e corrente em relação ao tempo definido como impedância.

O sinal de excitação, expresso como uma função do tempo é descrito pela equação:

$$E_t = E_0 \text{ sen exp } (j\omega t)$$

Onde E_t é o potencial no tempo t , E_0 é a amplitude do sinal, e ω é a frequência radial. A relação entre ω frequência radial (expressa em radianos / segundo) e de frequência de f (expressa em hertz) é:

$$\omega = 2\pi f$$

A resposta da corrente elétrica $I(t)$ a esta oscilação de potencial corresponde à equação:

$$I = I_0 \text{ sen}(\omega t + \phi)$$

Uma expressão análoga à lei de Ohm permite-nos calcular a impedância do sistema como:

$$Z = \frac{E_t}{I_t} = \frac{E_0 \text{ sen } (\omega t)}{I_0 \text{ sen } (\omega t + \phi)} = Z_0 \frac{\text{sen } (\omega t)}{\text{sen } (\omega t + \phi)}$$

A impedância dessa forma é expressa em termos de amplitude Z_0 e angulo de fase ϕ , utilizando a relação de Euler podemos expressar potencial e corrente da seguinte forma [73]:

$$\exp(j\phi) = \cos\phi + j \text{ seno}$$

$$E_t = E_0 \text{ sen exp } (j\omega t)$$

$$I_t = I_0 \sin(j\omega t - \phi)$$

A impedância é expressa então como um número complexo:

$$Z(\omega) = \frac{E}{I} + Z_0 \exp(j\phi) = Z_0(\cos \phi + j \sin \phi)$$

Os diagramas mais utilizados, para a interpretação dos dados de impedância são os de Nyquist (Figura 12 A), e os de Bode (Figura 12 B). O diagrama de Nyquist é composto no eixo X de uma parte real e no Y de uma parte imaginária. Cada ponto nesse diagrama é referente a uma frequência, do lado esquerdo do gráfico temos os pontos em alta frequência, onde o intercepto com o eixo X fornece a resistência do eletrólito, à direita temos as baixas frequências, onde o intercepto com o eixo X fornece a resistência de polarização.

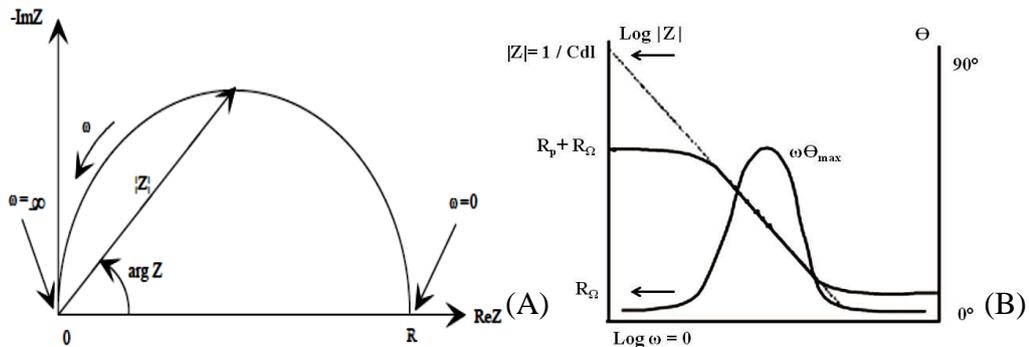


Figura 12 - Representação genérica dos Diagramas: A) Nyquist e B) Bode, em sistema metal/solução (Fonte: Basics of electrochemical Impedance Spectroscopy. Application Note Gamry instruments, 2005).

No diagrama de Nyquist a impedância pode ser representada como um vetor de $|Z|$, o ângulo formado por este vetor e o eixo X é conhecido como ângulo de fase (θ).

O diagrama de Bode tem duas representações, uma delas é dada pelo valor do log da frequência em X e ângulo de fase (θ) em Y, a segunda pelo log da frequência em X e $|Z|$ em Y. Os diagramas de Bode utilizam uma escala logarítmica para a frequência, o que é importante para o estudo de processos que podem ocorrer em diferentes faixas de frequência. Com os dados obtidos por EIS, podemos ajustar e caracterizar o sistema em estudo como um circuito elétrico, onde elementos como indutores, resistores, capacitores, representam diferentes fenômenos eletroquímicos que acontecem na interface eletrólito/eletrodo de trabalho. Dessa forma é possível determinar parâmetros como resistência do eletrólito, valores de capacitância entre outros dados.

Através do uso dos circuitos elétricos equivalentes, é possível escolher um número de elementos elétricos equivalentes a um sistema de impedância. Estes modelos combinam o uso de elementos como resistores, capacitores, indutores entre outros elementos como o elemento de fase constante (CPE) ou elementos de Warburg (W) e para serem válidos devem respeitar as seguintes condições [74]:

A) Ter um significado físico claro. Devem ser associados com propriedades físicas dos sistemas, que podem gerar este tipo de resposta elétrica;

B) O circuito elétrico proposto deve gerar um espectro, onde os valores dos elementos sejam próximos aos dados experimentais. O circuito elétrico deve ser o mais simples possível, ou seja, se eliminando um elemento do circuito, este ainda continua válido, então o circuito deve ser simplificado.

O circuito equivalente proposto pode ser considerado adequado se estas duas condições forem respeitadas. Se a condição B não for satisfeita, o modelo não condiz com os resultados experimentais. Se a condição A não for satisfeita, o modelo não terá um significado físico real, não sendo verdadeiro.

A Figura 13 mostra o circuito elétrico equivalente que representa o comportamento de um metal imerso em solução, onde (R_s) resistência da solução, (C_{dl}) capacitância da dupla camada elétrica e (R_1) resistência a transferência de carga [75].

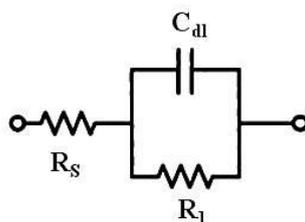


Figura 13 – Circuito elétrico equivalente, fornecendo à resposta de impedância para um metal em solução (Fonte: BONORA, P. L.; DEFLORIAN, F.; FEDRIZZI, L. Electrochemical impedance spectroscopy as a tool for investigating underpaint corrosion. *Electrochimica Acta*, v. 41, n.7/8, p. 1073-1082, 1996).

2.9 Microscopia de Força Atômica (AFM)

A Microscopia de Força Atômica (AFM) é uma técnica onde há uma interação entre uma sonda muito sensível (ponteira) e a superfície de um material, produzindo uma imagem de resolução muito elevada podendo atingir até nanômetros dependendo do método utilizado e tipo de ponteira [86]. É uma técnica bastante versátil principalmente pelo fato das imagens serem adquiridas em ambientes de ar ou líquido e não em sistemas de alto vácuo, o que

permite trabalhar com amostras no seu estado original, o que é de extremo interesse em estudos biológicos e de superfície.

A Figura 14 mostra um esquema básico de um AFM, temos o cantilever montado sobre um atuador piezoelétrico que permite que a ponteira possa se mover sobre a superfície. Durante a varredura para obtenção da imagem, o cantilever sofre uma deflexão que é detectada pela alteração de um feixe de laser refletido a partir do lado superior da extremidade do cantilever, chegando a um fotodetector. Simultaneamente um mecanismo de feedback do feixe de laser, permite o atuador manter a ponta a uma força constante, ou altura constante acima da superfície da amostra, mantendo as condições de obtenção da imagem constante. A deflexão do cantilever é detectada em um fotodetector de quadrante dividido, contendo uma linha horizontal e uma linha divisória vertical. Cada seção do detector é rotulada de A à D, como mostra a Figura 16. O sinal de deflexão é calculado pela diferença de sinal detectado pelos quadrantes A+ B versus C + D. A comparação da intensidade do sinal detectado pelo quadrante A + C versus B + D permite a detecção de torção da alavanca, obtendo-se assim informação da altura relativa da superfície, fornecendo a imagem topográfica da amostra.

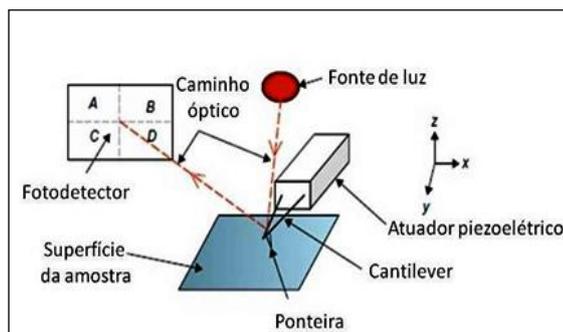


Figura 14 - Esquema de funcionamento do Microscópio de Força Atômica (Fonte: BOWEN, W. R; HILAL, N. Atomic Force Microscopy In Process Engineering 1^o Edição. Oxford, Burlington, USA, 2009).

O tipo de ponteira utilizada e sua geometria, também têm grande influência sobre a qualidade das imagens obtidas. As ponteiros mais usadas em AFM geralmente são fabricadas com Silício (para altas constantes de força) ou Nitreto de Silício (Si_3N_4) (baixa constante de força) [77]. A literatura descreve também a utilização de outros materiais na produção de cantilevers tais como de diamante integrado com silício [78], diamante [79] para constante de força bastante elevadas, quartzo e tungstênio [80]. As geometrias mais comuns são de formato de pirâmide de base quadrada ou forma de cone cilíndrico, a Figura 15 apresenta diferentes tipos de ponteiros usadas em equipamentos de AFM.

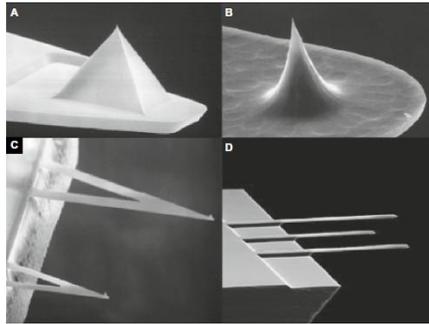


Figura 15 - Imagens obtidas com MEV de diferentes ponteiros: A) Ponteira piramidal; B) Cônica de alta resolução; C) Em forma de V; D) Série de feixe em forma de alavancas (Fonte: BOWEN, W. R; HILAL, N. Atomic Force Microscopy In Process Engineering 1º Edição. Oxford, Burlington, USA, 2009).

Existem diferentes modos de aquisição de imagens em AFM, que fornecem uma gama de informações do material em estudo, no entanto serão discutidos aqui somente os principais modos de obtenção de imagens em AFM, sendo três modos: Contato, Não-Contato e Intermitente.

2.9.1 Modo de Contato

Nas imagens adquiridas por este modo a ponteira permanece em contato com a amostra durante a obtenção da imagem. Como resultado a interação ponteira-amostra ocorre de forma repulsiva como ilustrado na Figura 16. Este é o modo mais simples de operação do AFM, é bastante usado quando se quer criar uma imagem topográfica da superfície da amostra. O problema deste modo é que em certos casos a força gerada danifica a amostra, também partículas da amostra podem ficar presas à ponteira do cantilever trazendo perda de resolução nas imagens e danos ao equipamento [80].

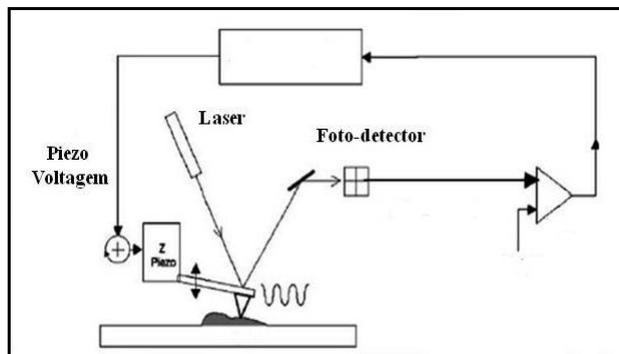


Figura 16 – Esquema de funcionamento do Modo de Contato (Fonte: JALILI, N.; LAXMINARAYANA, K. A review of atomic force microscopy imaging systems: application to molecular metrology and biological sciences. Mechatronics, v. 14, p.907–945. 2004).

2.9.2 Modo Contato Intermitente (Tapping)

Neste modo o cantilever oscila a um valor próximo da sua frequência de ressonância (Figura 17). Quando as oscilações ocorrem perto da superfície da amostra, a ponteira toca repetidamente a amostra com a varredura da superfície. A amplitude de oscilação do cantilever irá mudar à medida que encontra diferentes topografias gerando a imagem. Além de alterar menos a amostra em comparação ao modo contato, este modo também apresenta maior sensibilidade por conseguir medir diferenças pequenas entre a interação ponta/amostra. É utilizado preferencialmente para adquirir imagens com estruturas que são fracamente ligadas a superfície ou amostras com superfícies macias como polímeros e filmes finos [80].

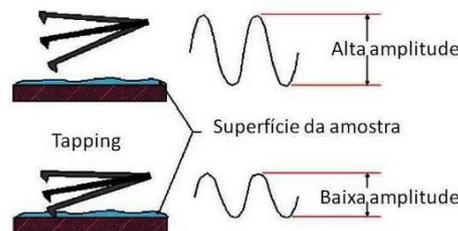


Figura 17 – Esquema de funcionamento do modo Intermitente (Fonte: JALILI, N.; LAXMINARAYANA, K. A review of atomic force microscopy imaging systems: application to molecular metrology and biological sciences. Mechatronics, v. 14, p.907–945. 2004).

2.9.3 Modo Não-Contato

No modo Não-Contato o cantilever oscila igual no modo de contato intermitente, mas em uma amplitude menor geralmente a uma distância de 50 – 150 Å [80]. À medida que a ponteira se aproxima da amostra, interações como a de Van der Waals e forças eletrostáticas, ocorrem entre os átomos da ponteira e da amostra, provocando mudanças notáveis nas oscilações da ponteira sob a amostra (Figura 18). Este método oferece ótima resolução de imagem desde que as condições de superfície da amostra sejam adequadas.

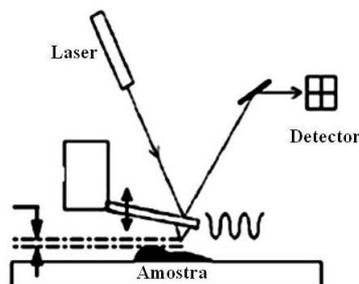


Figura 18 – Esquema de funcionamento do modo Não-Contato (Fonte: JALILI, N.; LAXMINARAYANA, K. A review of atomic force microscopy imaging systems: application to molecular metrology and biological sciences. Mechatronics, v. 14, p.907–945. 2004).

2.10 Termogravimetria e Análise Térmica Diferencial Simultânea (TG-DTA)

Análise Térmica, é um termo que abrange um grupo de técnicas nas quais uma propriedade física ou química de uma substância ou de seus intermediários, é monitorada em função do tempo ou temperatura, enquanto a temperatura da amostra, sob uma atmosfera específica, é submetida a uma programação controlada [81]. É bastante utilizada na ciência dos materiais, pois a partir dela, podemos ter um conhecimento detalhado sobre as alterações que o aquecimento pode provocar na massa de uma substância. Pode-se estabelecer, por exemplo, a temperatura em que a amostra começa a se decompor, monitorar reações de desidratação, oxidação, estabilidade de compostos intermediários, composição de resíduos e transições vítreas. A Tabela 2 a seguir apresenta as principais técnicas de Análises Térmicas e seu princípio.

Tabela 2 – Principais técnicas termogravimétricas e seus princípios (Fonte: IONASHIRO, M. Giolito: Fundamentos de Termogravimetria Análise Térmica Diferencial Calorimetria Exploratória Diferencial. Editora Giz, 2004).

Técnicas	Princípio
Análise Termogravimétrica (TGA)	Massa monitorada durante aquecimento/resfriamento
Análise Térmica Diferencial (DTA)	Temperatura diferencial devido a reações endo/exotérmicas
Calorimetria de Varredura Diferencial (DSC)	Mudança de entalpia devido a reações
Dilatometria e propriedades mecânicas (TMA e DMA)	Expansão ou retração durante aquecimento/resfriamento

Os componentes fundamentais das termobalanças modernas usadas nas diferentes técnicas são: balança registradora, forno, suporte de amostra, sensor de temperatura, programador da temperatura do forno, sistema registrador e controle da atmosfera do forno. A temperatura do sistema é determinada através de um sistema de termopar, localizado bem próximo da amostra. Os fornos são construídos para operar em temperaturas de 100-1200 °C em alguns casos até 2400 °C. O suporte da amostra deve ser escolhido de acordo com o tipo de amostra e a temperatura máxima em que ela deverá ser aquecida. Sua forma geométrica também é importante, permite um maior ou menor fluxo de gás sobre a amostra, o que influencia na sua decomposição, geralmente são fabricados com, platina, tungstênio, níquel,

alumínio, quartzo, alumina, grafite, ou qualquer outro material inerte que não altera as condições da amostra. Fatores, como características da amostra, razão de aquecimento, tipo da atmosfera do forno, massa da amostra, também alteram significativamente a análise térmica e devem ser planejados antes do experimento [82].

- Para se obter resultados úteis em análises térmicas, é preciso que um dos fenômenos descritos em seguida ocorra [81]:

- Formação de produtos de decomposição térmica, incluindo produtos de oxidação, compostos voláteis, resultando em diminuição da massa;

- Incorporação de átomos ou moléculas, provenientes dos gases da atmosfera do forno resultando em aumento da massa;

- Processos físicos, vaporização, dessorção.

2.10.1 Termogravimetria (TG)

Análise termogravimétrica é uma técnica, em que a massa de uma amostra em uma atmosfera controlada é registrada continuamente como uma função da temperatura ou do tempo à medida que a temperatura da amostra aumenta (em geral, linearmente com o tempo) [80]. O tipo mais comum de experimento em termogravimetria é a “termogravimetria dinâmica” em que se submete a amostra a variação constante de temperatura (razão de aquecimento), em um forno, enquanto uma balança monitora sua massa. A Figura 19 é um exemplo clássico de curva termogravimétrica, que mostra a decomposição do oxalato de cálcio.

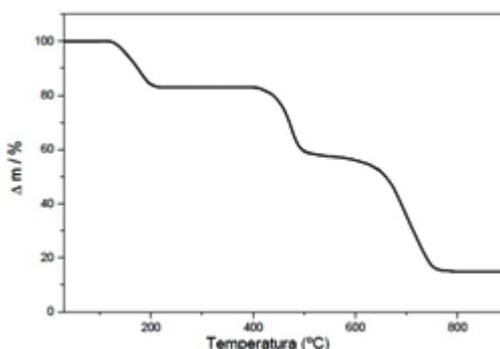


Figura 19 - Curva TG do Oxalato de Cálcio ($\text{CaC}_2\text{O}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$); $m=10,460$ mg, suporte de α -alumina; razão de aquecimento $20 \text{ }^{\circ}\text{C min}^{-1}$; gás de purga O_2 100mL min^{-1} (Fonte: IONASHIRO, M. Giolito: Fundamentos de Termogravimetria Análise Térmica Diferencial Calorimetria Exploratória Diferencial. Editora Giz, 2004).

Em TG a instrumentação básica necessária (Figura 20) é constituída por: Uma balança analítica sensível (termobalança), forno de material inerte, sistema de gás de purga, microcomputador/microprocessador para controle do instrumento e para aquisição de dados e sistema de controle de gás, quando o gás de purga deve ser variado durante o experimento.

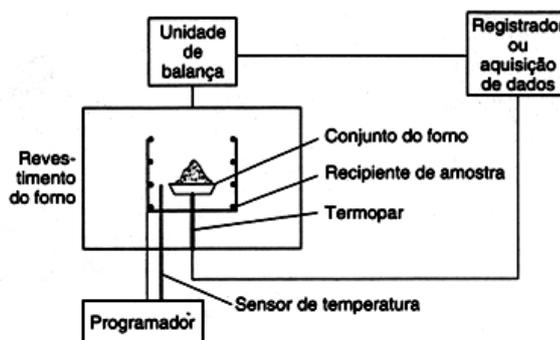


Figura 20 - Componentes de um sistema de análise Termogravimétrica-TG (Fonte: SKOOG, D. A.; HOLLER, J.F.; NIEMAN, T. A. Princípios de Análises instrumentais. 5^o Edição. Editora McGrawHill, 2001).

2.10.2 Análise térmica diferencial simultânea (DTA)

É uma técnica na qual a diferença de temperatura, entre uma substância e um material de referência é medida em função da temperatura, enquanto a substância e o material de referência ficam sujeitos a um gradiente de temperatura controlada [81]. Esta técnica elimina os efeitos da taxa de aquecimento e outros distúrbios externos que podem mudar a temperatura da amostra, como também, suprime a alta temperatura de ambos os materiais, possibilitando a captação e ampliação de sinais menores. Neste caso, a amostra e a referência permanecem no mesmo forno durante a análise, onde são monitoradas por termopares separados, conforme o esquema da Figura 21 (A).

Em DTA, ao longo do programa de aquecimento, a temperatura da amostra e da referência, mantém-se iguais até que ocorra alguma alteração física ou química na amostra. Se a reação for exotérmica, a amostra irá liberar calor, ficando por um curto período de tempo, com uma temperatura maior que a referência. Do mesmo modo, se a reação for endotérmica, a temperatura da amostra será temporariamente menor que a referência. Mudanças na amostra tais como fusão, solidificação e cristalização são então registradas sob a forma de picos, sendo a variação na capacidade calorífica da amostra, registrada como um deslocamento da linha base. O uso principal da DTA é detectar a temperatura inicial dos processos térmicos e qualitativamente caracterizá-los, como endotérmico e exotérmico, reversível ou irreversível,

transição de primeira ordem ou de segunda ordem, etc. A Figura 21 (B) é um exemplo de curva obtida por análise térmica diferencial.

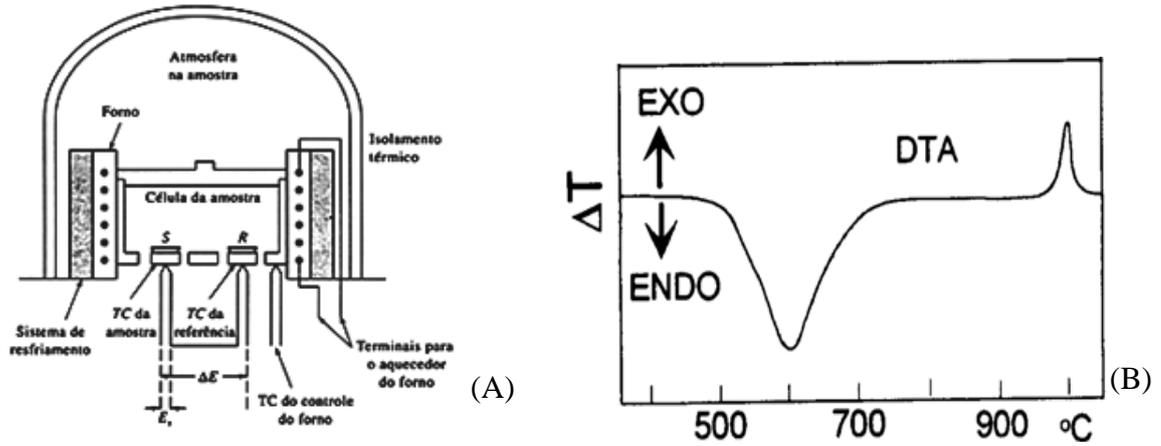


Figura 21 – A) Representação esquemática de um equipamento típico para análise térmica diferencial (TC=termopar). B) Curva de DTA apresentando dois picos, um endotérmico e exotérmico. (Fonte: SKOOG, D. A.; HOLLER, J.F.; NIEMAN, T. A. Princípios de Análises Instrumentais. 5^o Edição. Editora McGrawHill, 2001).

3. OBJETIVOS

3.1 Objetivo Geral

O presente trabalho teve como objetivo geral, avaliar a resistência à corrosão, dos filmes híbridos a base de TEOS/MPTS e TEOS/GPTMS, na proteção do aço carbono SAE 1020 em meio de NaCl 3,5% e 0,1 mol L⁻¹.

3.1 Objetivos Específicos

Para o híbrido a base de TEOS/MPTS, foi investigado o efeito da adição de íons Ce(III) e Ce(IV) em meio de NaCl 3,5% e 0,1 mol L⁻¹. Imagens de Microscopia de força atômica, também foram realizadas com o objetivo de obter informações sobre a morfologia dos filmes formados.

Para o híbrido a base de TEOS/GPTMS, foram avaliadas as seguintes condições de síntese: Quantidade dos precursores, quantidade de água de hidrólise; temperatura da síntese e influência da cura. Também foi estudado o efeito da adição de íons Ce(III) e Ce(IV) durante a obtenção dos filmes. Análises termogravimétricas foram utilizadas para estudar a estabilidade térmica dos filmes obtidos e Espectroscopia de Infravermelho foi utilizada para sua caracterização estrutural.

O comportamento eletroquímico, do aço-carbono na presença e ausência da camada de silano, foi analisado por espectroscopia de impedância eletroquímica, curvas de polarização potenciodinâmicas e potencial de circuito aberto. O uso de revestimentos híbridos representa uma nova classe de revestimentos, que oferecem boa proteção e são ambientalmente corretos. Até o presente momento, poucos trabalhos na literatura, relatam o uso destes revestimentos na proteção de substratos metálicos, bem como a sua aplicação como barreira anticorrosiva em aço carbono SAE1020, o que justifica a importância deste trabalho e sua escolha como objeto de estudo.

4. PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL

4.1 Preparo do substrato

O substrato metálico utilizado foi o aço carbono SAE 1020, (20 x 22 x 1,2 mm) de composição em massa: 0,20% (C), 0,40% (Mn), 0,30% (Si) 0,03% de (S) e composição restante de Fe. Inicialmente as amostras foram polidas, com lixas de carbo de silício, com granulometria de 320, 600 e 1200, lavadas com água destilada e secas em jato de ar. Em seguida imersas em banho de álcool etílico, e levadas ao ultrassom durante 10 minutos, sendo retiradas e secas em jato de ar, fornecendo assim uma superfície mais uniforme e limpa, adequada para deposição dos filmes.

4.2 Preparo dos filmes híbridos TEOS/MPTS e TEOS/GPTMS

4.2.1 Filmes híbridos TEOS/MPTS

A síntese dos filmes híbridos, a base de TEOS (Aldrich) / MPTS (Fluka), modificados com 0, 300, 500, 700 e 900 ppm de íons Ce(III) e Ce(IV), foi realizada via processo sol-gel, em duas etapas. Na primeira, foi preparada uma solução de etanol/água (62/38% V/V) com pH 1,0 e utilizou-se 6,8 mL para solubilizar os sais de Cério. Na segunda etapa, foi adicionado à solução anterior, 0,3g Peróxido de Benzoíla (BPO), 6,0 mL de TEOS e 3,2 mL de MPTS, essa mistura foi mantida sob agitação por 1 h a 50 °C.

4.2.2 Filmes híbridos TEOS/GPTMS

Para a obtenção dos filmes de TEOS/GPTMS, foram estudados inicialmente, os seguintes fatores: influência da quantidade dos precursores, quantidade da mistura água/etanol, temperatura de síntese e cura dos revestimentos, as condições de cada amostra são apresentadas na Tabela 3.

Tabela 3 – Condições de obtenção dos filmes híbridos de TEOS/GPTMS.

Amostra	TEOS (mL)	GPTMS (mL)	Etanol (mL)	Água (mL)	Temperatura Síntese (°C)	Condição Cura*
1	3,2	1,6	7,85	3,35	55	curada
2	3,2	1,6	7,85	3,35	55	sem cura
3	3,2	1,6	7,85	3,35	Ambiente	curada
4	3,2	1,6	7,85	3,35	Ambiente	sem cura
5	3,2	1,6	11,2	-	Ambiente	curada
6	3,2	1,6	11,2	-	Ambiente	sem cura

* Tratamento térmico (cura) a 50 °C durante 24 horas e 160 °C por 3 h.

Foram preparados também, filmes modificados com 0, 150 e 1500 ppm Ce (III) e (IV). Para o preparo do híbrido foi utilizado, 11,2 mL da mistura de etanol/água (70/30 % V/V) com pH 1,0 onde foi solubilizado o sal de cério. Em seguida adicionou-se 7,0 mL de TEOS e 5,0 mL de GPTMS, a solução foi agitada por 1h a ≈ 25 °C. Para as amostras utilizadas nos estudos termogravimétricos, os filmes de TEOS/GPTMS foram obtidos nas mesmas condições descritas anteriormente, e em seguida, foram condicionados em recipientes de plásticos para a evaporação do solvente e solidificação das amostras.

Todos os filmes preparados nos estudos foram depositados na superfície do aço carbono, pelo método de *dip coating*, utilizando um equipamento Controlador Microprocessado (Microquímica - MQCTL2000MP), a uma velocidade constante de 14 cm min⁻¹. Em todas as amostras estudadas, foram feitas três imersões, com tempo de 1 min e intervalo entre as imersões de 1 min. As amostras foram submetidas a tratamento térmico a 50°C durante 24 h e 160 °C por 3 h, para cura dos revestimentos.

4.3 Medidas eletroquímicas

4.3.1 Célula eletroquímica

Todos os experimentos, utilizando as amostras com e sem revestimentos, foram conduzidos inicialmente em meio de NaCl 3,5%. Estudos utilizando NaCl 0,1 mol L⁻¹, também foram realizados para acompanhar de forma mais lenta a degradação dos filmes, nos dois casos o eletrólito foi naturalmente aerado, mantido a temperatura ambiente e sem agitação.

A célula eletroquímica utilizada (Figura 22), é composta de três eletrodos, sendo utilizado como referência um eletrodo de Ag/AgCl/KCl_(sat) acoplado a um capilar de Luggin-Haber, como eletrodo auxiliar, uma espiral de platina e o aço carbono (revestido ou não) como eletrodo de trabalho. Todas as medidas foram adquiridas em um potenciostato-galvanostato AUTOLAB modelo PGSTAT302N em interface com um microcomputador para aquisição dos dados.

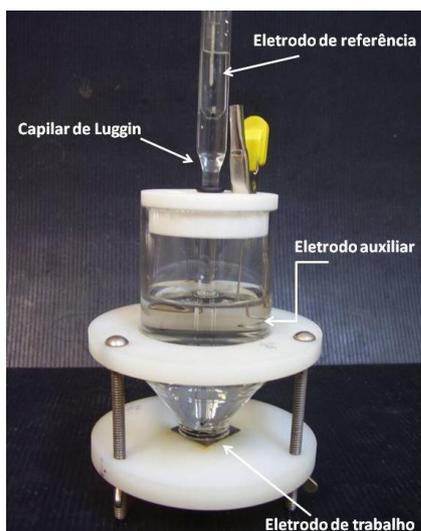


Figura 22 – Foto da célula eletroquímica contendo os três eletrodos.

4.3.2 Potencial de circuito aberto, Polarização potenciodinâmica e Espectroscopia de impedância eletroquímica.

O Potencial de Circuito Aberto foi monitorado, por 3600 s em todas as amostras antes das medidas de EIS e de curva de polarização. As curvas de polarização potenciodinâmicas, foram obtidas varrendo do E_{CA} até + 0,400 V e do E_{CA} até - 0,200 V, ambos vs. Ag/AgCl/KCl_(sat), com velocidade de varredura de 0,16 mV s⁻¹. Os diagramas de impedância foram obtidos, na faixa de frequência entre 100 kHz a 10 mHz, sendo realizada com perturbação de potencial de 10 mV r.m.s vs. potencial de circuito aberto, foram realizadas medidas após o tempo de imersão de 1 h e 8 h e intervalos de 24 h.

4.4 Caracterização morfológica

A morfologia e topografia, dos revestimentos foram analisadas, por Microscopia de Força Atômica (AFM), adquiridas no AFM modelo 5500 da Agilent, no modo intermitente com ponteira piramidal. Todas as imagens foram adquiridas numa área de cerca 5µm.

4.5 Termogravimetria e análise térmica diferencial simultânea (TG-DTA) dos híbridos TEOS/GPTMS.

As curvas TG e DTA, foram obtidas no termoanalisador SDT 2960, da TA Instruments. Este sistema é constituído de um comparador de massa horizontal com capacidade máxima de 20 mg e sensibilidade de 1 µg, forno capaz operar no intervalo de temperatura de 25 °C à 1500 °C e um sistema de termopares, controlados por um software Thermal Solutions da TA Instruments. As calibrações recomendadas pela empresa TA Instruments, foram realizadas, e uma curva padrão de oxalato de cálcio foi feita, a fim de se acompanhar a calibração. As análises das amostras foram realizadas, no intervalo de temperatura de 30 a 700 °C, com razão de aquecimento de 20 °C min⁻¹, em atmosfera de ar seco com fluxo de 100 mL min⁻¹. A massa de amostra utilizada foi da ordem de 5,00 mg em cadinhos de α-alumina.

4.6 Medidas de Infravermelho

As medidas de espectroscopia no infravermelho (FTIR) foram realizadas para as amostras de TEOS/MPTS e TEOS/GPMTS, em atmosfera ambiente no intervalo de comprimento de onda de 4000 - 400 cm⁻¹.

5. RESULTADOS E DISCUSSÃO

5.1 Microscopia de AFM

De acordo com as imagens de AFM (Figura 23 A), os filmes dopados com Ce(III), apresentam morfologia diferente em relação as dopadas com Ce(IV), em que pequenas regiões na superfície, composta por materiais de diferentes fases, possivelmente formação de regiões ricas em materiais a base de cério (óxidos/hidróxidos), tornam o filme mais resistivo, protegendo o substrato o que foi constatado nos estudos eletroquímicos.

Para amostra com Ce(IV) (Figura 24 A), observa-se uma superfície uniforme e homogênea, e uma única fase, sem a presença de aglomerados, indicando que o comportamento do Ce(IV) nos filmes é diferente em relação ao Ce(III).

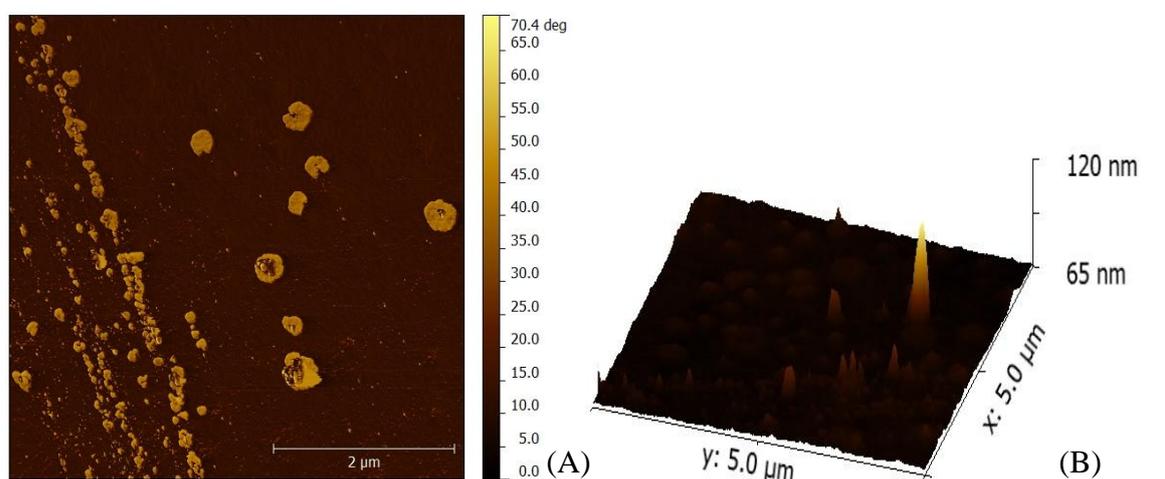


Figura 23 - Imagens de AFM: A) contraste de fase, B) topográfica, da amostra dopada com 300 ppm de Ce (III). Área observada = 5 μm x 5 μm .

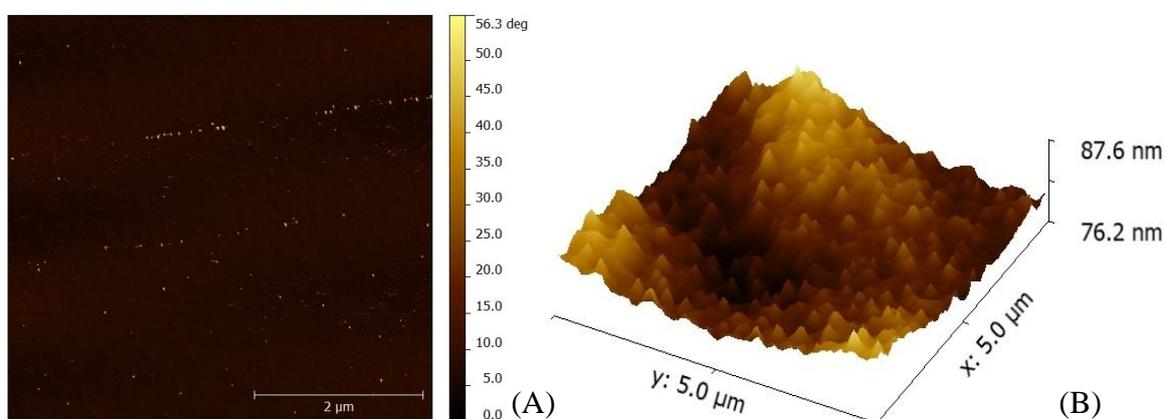


Figura 24 - Imagens de AFM: A) contraste de fase, B) topográfica, da amostra dopada com 300 ppm de Ce (IV). Área observada = 5 μm x 5 μm .

5.2 Filmes de TEOS/MPTS dopados com Ce(III)

As medidas de potencial de circuito aberto (Tabela 4) apresentam valores de E_{CA} mais positivo para as amostras revestidas. Todas as amostras, com filmes dopados, tem E_{CA} mais positivo, em relação ao filme branco (sem dopante), indicando um caráter mais nobre destas amostras.

Tabela 4 – Valores de E_{CA} obtidos, para as amostras revestidas ou não com filmes, a base de TEOS/MPTS após 1 h de imersão 3,5% NaCl.

Amostra	E_{CA} / V
Substrato	-0,71
Branco	-0,60
300 ppm Ce(III)	-0,38
500 ppm Ce(III)	-0,44
700 ppm Ce(III)	-0,53
900 ppm Ce(III)	-0,40

Analisando as curvas de sobrepotencial (Figura 25), observa-se, a seguinte ordem de aumento de corrente: Ce 300ppm < Ce 500ppm \approx Ce 900 ppm < Ce700 ppm < Branco, indicando que a amostra de Ce 300 ppm, fornece maior proteção ao substrato, e a quantidade de íons Ce(III) na solução precursora, aumenta o efeito barreira do revestimento. O filme híbrido atua, como uma barreira, diminuindo a densidade de corrente que passa pela amostra, protegendo o substrato. Ainda de acordo com as curvas, o filme não dopado, composto de TEOS/MPTS, fornece valor de densidade de corrente, próximo ao do aço carbono, indicando que o filme sem dopante fornece baixa proteção.

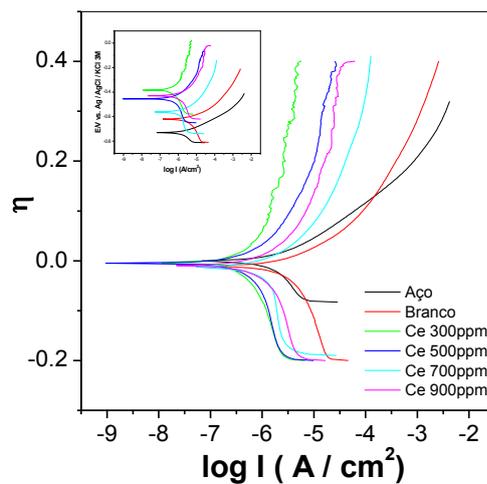


Figura 25 - Curvas de sobrepotencial, das amostras de aço carbono e filmes híbridos TEOS/MPTS, com diferentes concentrações de Ce(III), obtidas com velocidade de varredura de $0,16 \text{ mV/s}^{-1}$ em solução de NaCl 3,5%.

No diagrama de Bode $-\phi$ versus $\log(f)$ (Figura 26 A), observa-se uma constante de tempo, na região de alta frequência, para as amostras revestidas, atribuída ao filme híbrido e uma segunda constante de tempo, na região de baixa frequência, relacionada à resistência a transferência de carga do substrato. No diagrama de Nyquist (Figura 26 B), um maior arco capacitivo, foi obtido para a amostra com 300 ppm, indicando maior proteção do filme quando dopado com esta proporção de Ce(III).

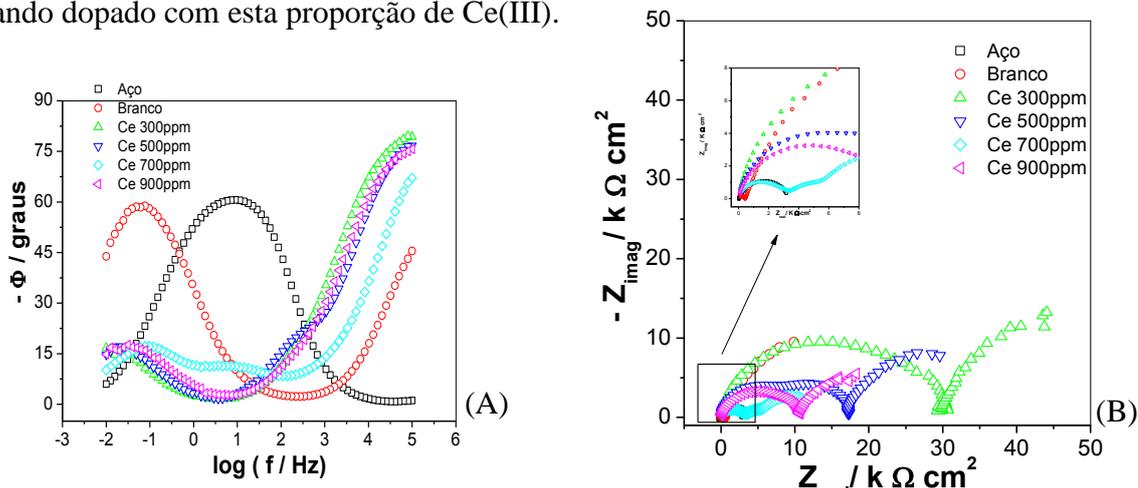


Figura 26 – Diagramas de (A), Bode $-\phi$ versus $\log(f)$, (B) e Nyquist (B), para o aço carbono revestido com TEOS/MPTS e diferentes concentrações de Ce(III), após 1 hora de imersão, em solução de NaCl 3,5%.

As Figuras 27 - 31, apresentam os diagramas de impedância, para as amostras com diferentes proporções de Ce(III), com tempo de imersão de até 96 h. Nos diagramas de Nyquist (Figura 27 - 31 B), maiores arcos capacitivos na primeira hora de imersão, foram obtidos, para as amostras dopadas com Ce(III), com concentrações de 500 e 900 ppm.

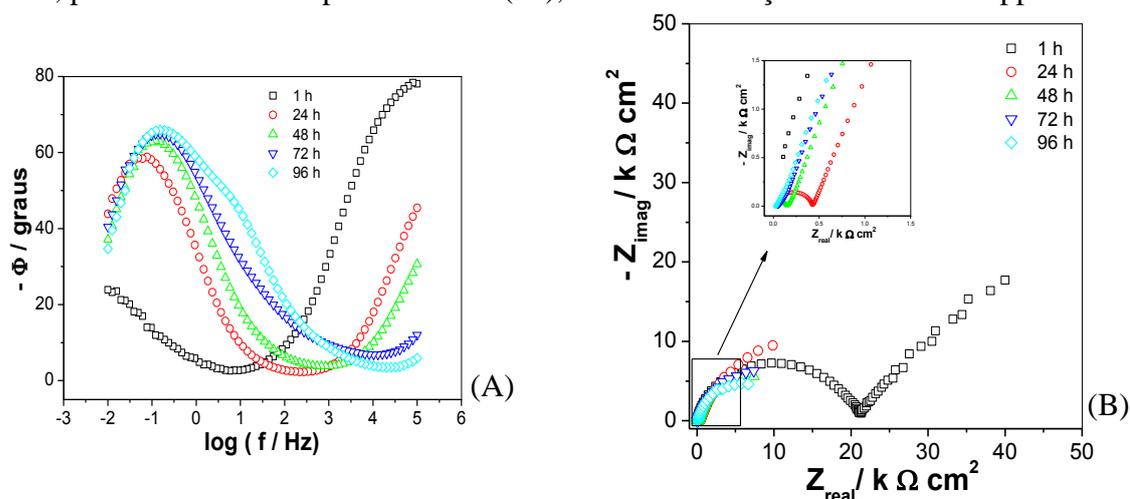


Figura 27 – Diagramas de (A), Bode $-\phi$ versus $\log(f)$ e Nyquist (B), para o aço carbono revestido com TEOS/MPTS, variando-se os tempos de imersão, em solução de NaCl 3,5%.

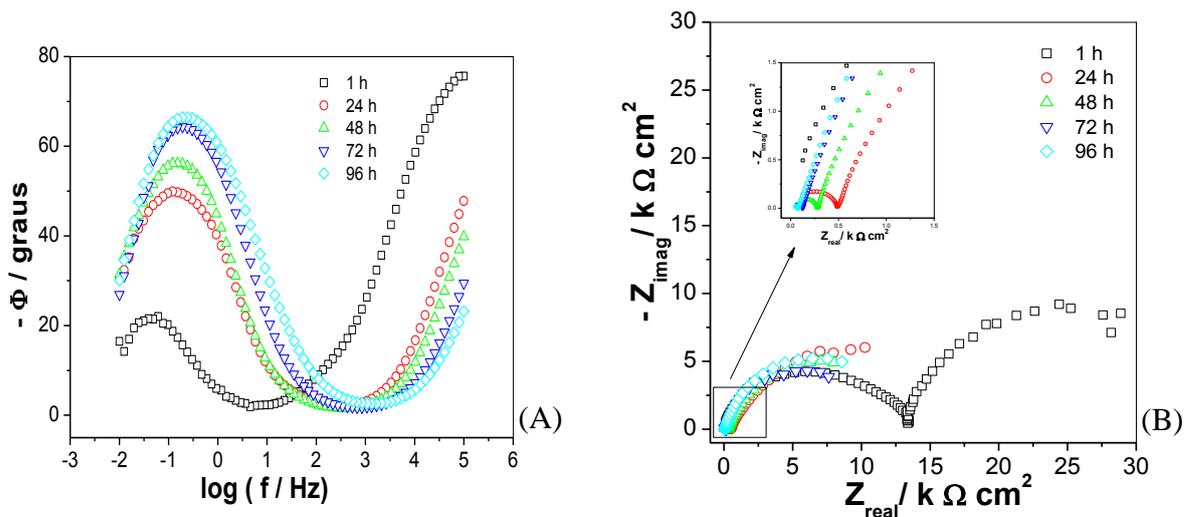


Figura 28 – Diagramas de (A), Bode $-\phi$ versus $\log(f)$ e Nyquist (B), para o aço carbono revestido com TEOS/MPTS com 300 ppm Ce(III), variando-se os tempos de imersão, em solução de NaCl 3,5%.

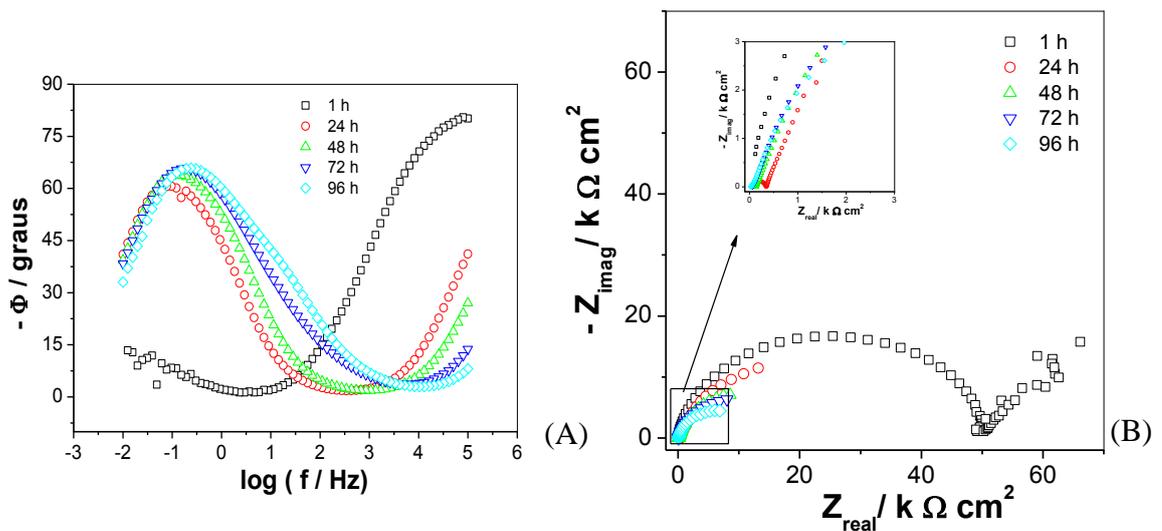


Figura 29 – Diagramas de (A), Bode $-\phi$ versus $\log(f)$, (B) $\log|Z|$ versus $\log(f)$ e Nyquist (C), para o aço carbono revestido com TEOS/MPTS com 500 ppm Ce(III), variando-se os tempos de imersão, em solução de NaCl 3,5%.

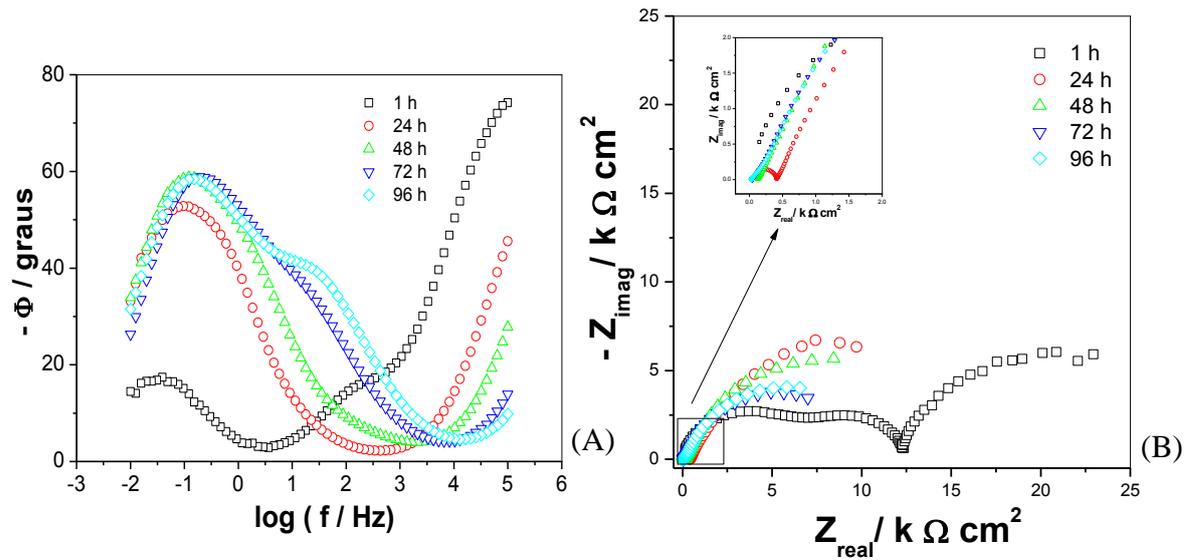


Figura 30 – Diagramas de (A), Bode $-\phi$ versus $\log(f)$, e Nyquist (B), para o aço carbono revestido com TEOS/MPTS com 700 ppm Ce(III), variando-se os tempos de imersão, em solução de NaCl 3,5%.

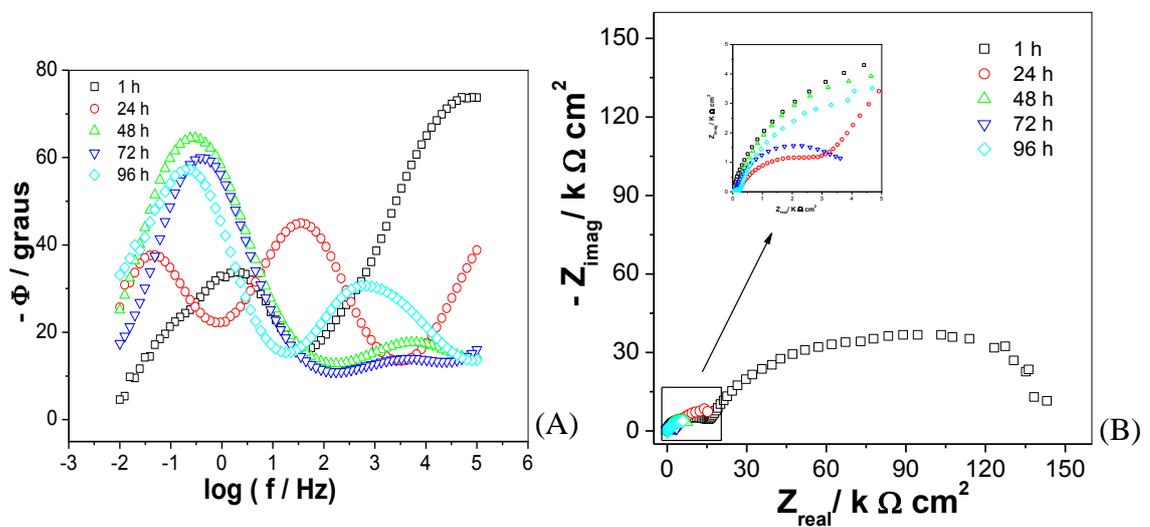


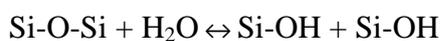
Figura 31 – Diagramas de (A), Bode $-\phi$ versus $\log(f)$ e Nyquist (B), para o aço carbono revestido com TEOS/MPTS com 900 ppm Ce(III), variando-se os tempos de imersão, em solução de NaCl 3,5%.

O aumento da resistência dos revestimentos pode ser atribuída, à formação de depósitos de hidróxidos/óxidos de Ce(III), sobre o substrato [83]. Nas imagens de AFM, contraste de fase (Figura 23 A), observa-se pequenas áreas, de diferentes valores de ângulo de fase (indicando diferenças na composição), obtidos devido aos diferentes coeficientes

viscoelásticos dos materiais. Essas áreas observadas, provavelmente formadas por hidróxidos/óxidos de Ce(III), que precipitam entre o substrato e o filme híbrido, formam uma barreira física, dificultando o acesso de eletrólito e iniciadores de corrosão até o substrato.

Estudos [83-84,56] apontam, que o aumento do pH, pela formação de OH⁻ nas reações catódicas, favorecem o aumento da quantidade de óxidos/hidróxidos de Ce(III) que precipitam sobre o substrato. Estes compostos, além de insolúveis em meio aquoso são isolantes, formando uma camada bastante resistiva. Em áreas catódicas podem ainda dificultar a transferência de elétrons, diminuindo conseqüentemente a corrosão. Montemor *et al.* [56], observou melhora na proteção, contra corrosão do aço galvanizado, quando os filmes híbridos foram dopados com Ce(III). O autor atribuiu essa melhora, aos íons que permaneceriam no filme híbrido, e com o aumento do pH (reações de corrosão), precipitariam sobre áreas ativas da superfície, diminuindo a corrosão. O processo de liberação dos íons, conforme a degradação do filme, e posterior precipitação sobre as áreas ativas da superfície (bloqueando onde a corrosão se inicia), atribui ao filme, uma nova característica, chamada atualmente na literatura como “*smart coatings*” (revestimentos inteligentes) [42].

Observa-se no diagrama de Nyquist para todas as amostras, uma diminuição do arco capacitivo, conforme o aumento do tempo de imersão, indicando a degradação do filme. No diagrama de Bode $-\phi$ versus $\log(f)$ a degradação do filme é indicada, devido ao deslocamento gradativo para frequências mais baixas, da constante de tempo atribuída ao filme (em alta frequência), indica a degradação do revestimento. Após 96 h, a constante de tempo na região de alta frequência, não é mais observada, indicando a degradação do revestimento. Com o aumento do tempo imersão, redes siloxanos, que permanecem por várias horas em contato com o eletrólito, acabam hidrolisando novamente, ou seja, a reação de condensação torna-se reversível deslocando equilíbrio para a esquerda, formando grupos silanol (Si-OH) [12,85].



Estes grupos hidrofílicos permitem uma maior interação do sistema, com água e íons, que podem penetrar e reagir com a interface metal/revestimento, iniciando a corrosão. Também, com o acesso de eletrólito na interface, a adesão do revestimento é reduzida, pela hidrólise das ligações metal-silano (Me-O-Si), aumentando a velocidade de corrosão do substrato e provocando em alguns casos a delaminação do revestimento. Em alguns casos, além da hidrólise das ligações siloxano, os revestimentos, também podem ter sua proteção

reduzida, pelo excesso de cério no filme. O Ce(III) utilizado, forma pequenos aglomerados de óxidos/hidróxidos sobre a superfície da amostra, com isso, os filmes podem tornar-se menos uniforme sobre a superfície do metal, provocando o surgimento de pequenas falhas no revestimento. O uso de quantidades maiores de Ce(III), sugere o aumento da quantidade e tamanho destes aglomerados, que contribui para o surgimento de mais defeitos, permitindo o acesso do eletrólito ao substrato, logo nas primeiras horas de imersão, iniciando os processo de corrosão e diminuindo o valor de impedância [65]. Para a amostra com 900 ppm de Ce (III), a queda no valor de Z_{real} de $140 \text{ k } \Omega \text{ cm}^2$, para $15 \text{ k } \Omega \text{ cm}^2$, com o aumento do tempo de imersão de 1 para 24 h, pode ser atribuída a grande quantidade de dopante utilizada no preparo do filme.

Nos diagramas de impedância de Bode $-\phi$ versus $\log(f)$, as amostras com 700 e 900 ppm (respectivamente, Figuras 30 (A) e 31 (A)), apresentaram comportamento, diferentes que as demais. Neste caso, foi observada a presença de três constantes de tempo. Para a amostra, com 700 ppm em alta frequência (100 kHz), em média frequência (65 Hz), e baixa frequência (30 mHz), para a amostra com 900 ppm em alta frequência (100 kHz), em média frequência (50 Hz), e baixa frequência (40 mHz). A primeira constante é atribuída ao revestimento, a segunda a formação e crescimento de depósitos de óxidos/hidróxidos de Ce(III), ou aumento dos produtos de corrosão, e a última, referente ao substrato. Montemor *et al.* [56] indicam, que o aumento do tempo de imersão, favorece a formação de uma maior quantidade de óxidos/hidróxidos de Ce(III) que precipitam sobre o substrato, o que justifica a presença da segunda constante de tempo obtida, atribuída a camada de produtos de cério.

5.3 Filmes híbridos TEOS/MPTS dopados com Ce(IV)

Todas as amostras, revestidas com filmes híbridos dopados com Ce(IV), apresentaram valor de E_{CA} superior ao substrato e ao filme sem dopante (Figura 32 A), e menores densidades de corrente, nas curvas de sobrepotencial (Figura 32 B). Para a amostra com 700 ppm de Ce(IV), foram obtidos, valores de E_{CA} mais positivos, e densidade de corrente anódica, até duas ordens de grandeza menor que o substrato. De acordo com os diagramas de EIS (Figura 33), o revestimento contendo 700 ppm de Ce(IV), apresentou comportamento mais resistivo, evidenciado, pelo maior arco capacitivo no diagrama de Nyquist, e pela constante de tempo na região de alta frequência com maior valor de ângulo de fase (referente ao revestimento) no diagrama de Bode $-\phi$ versus $\log f$.

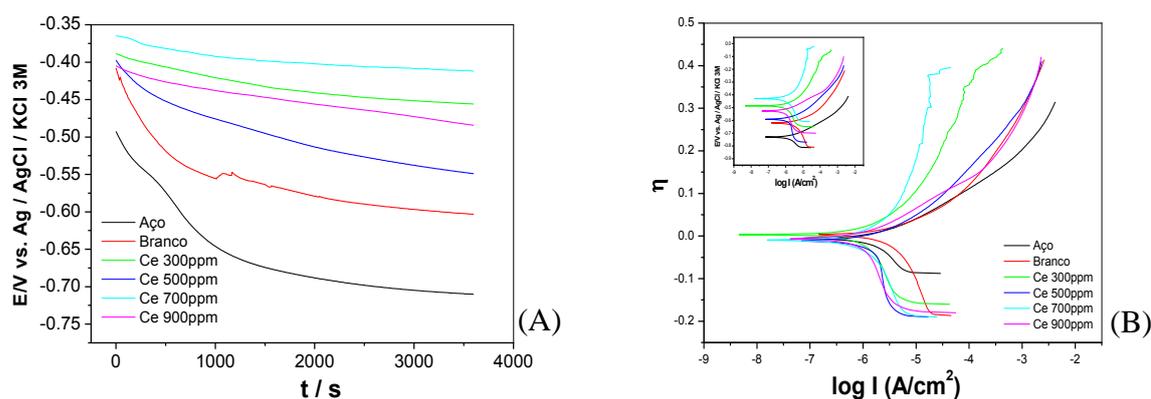


Figura 32 - Curvas de E_{CA} (A) e polarização potenciodinâmica (B) obtidas para a amostra de aço carbono, e filmes híbridos TEOS/MPTS com diferentes concentrações de Ce (IV), com velocidade de varredura de $0,16 \text{ mV s}^{-1}$ em solução de NaCl 3,5%.

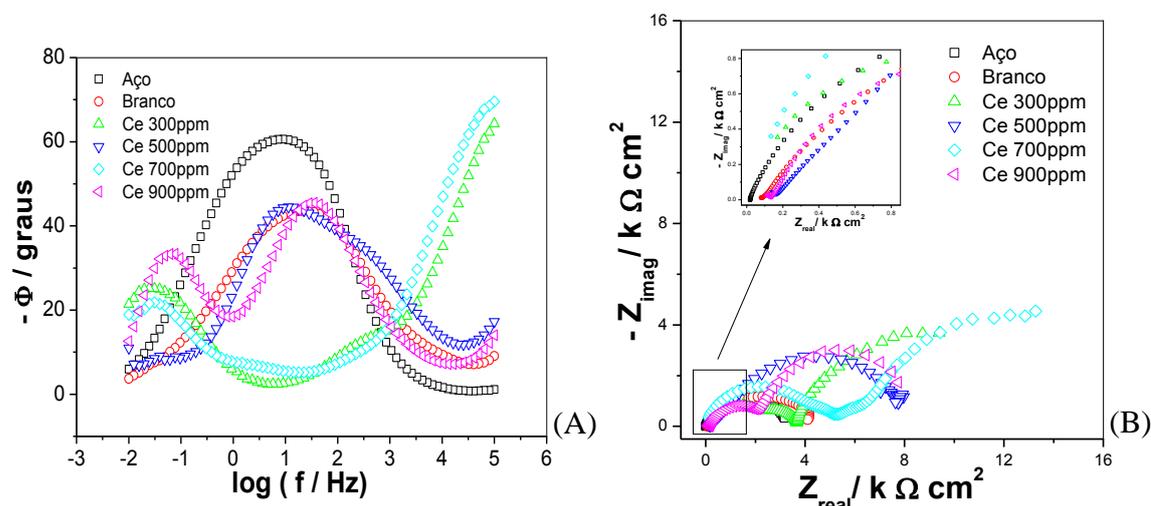


Figura 33 – Diagramas de (A), Bode $-\phi$ versus $\log(f)$, e Nyquist (B), para o aço carbono revestido com TEOS/MPTS e diferentes concentrações de Ce(IV), após 1 h de imersão, em solução de NaCl 3,5%.

Na primeira hora de imersão, para as amostras dopadas com Ce(IV) (Figuras 34 - 37), observa-se duas constante de tempo no diagrama de Bode $-\phi$ versus $\log(f)$. A constante em alta frequência, atribuída ao revestimento, possui maior valor de $-\phi$ de fase para a amostra com 700 ppm, em relação às demais. No diagrama de Nyquist, um maior arco capacitivo foi obtido para esta amostra, indicando a obtenção de um filme mais resistivo. A adição do Ce(IV) melhora as propriedades barreira do filme híbrido, devido ao aumento da formação de ligações siloxano (Si-O-Si), melhorando a reticulação do híbrido, proporcionando a formação de um revestimento mais denso e reticulado, que bloqueia de forma efetiva à superfície, diminuindo a velocidade com que o eletrólito atinge o substrato [49].

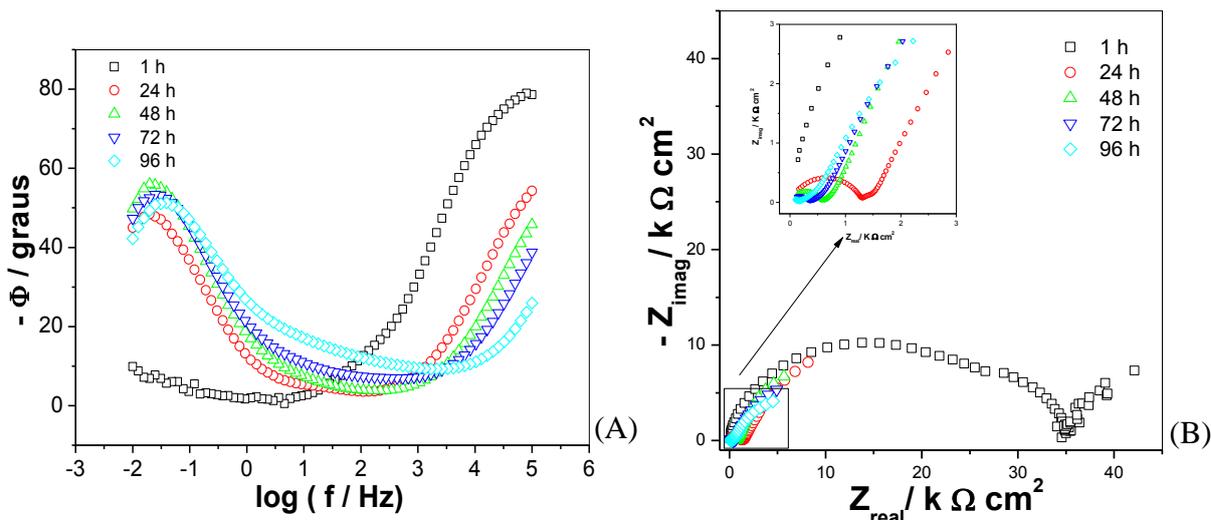


Figura 34 – Diagramas de (A), Bode $-\phi$ versus $\log(f)$ e Nyquist (B), para o aço carbono revestido com TEOS/MPTS com 300 ppm Ce(IV), variando-se os tempos de imersão, em solução de NaCl 3,5%.

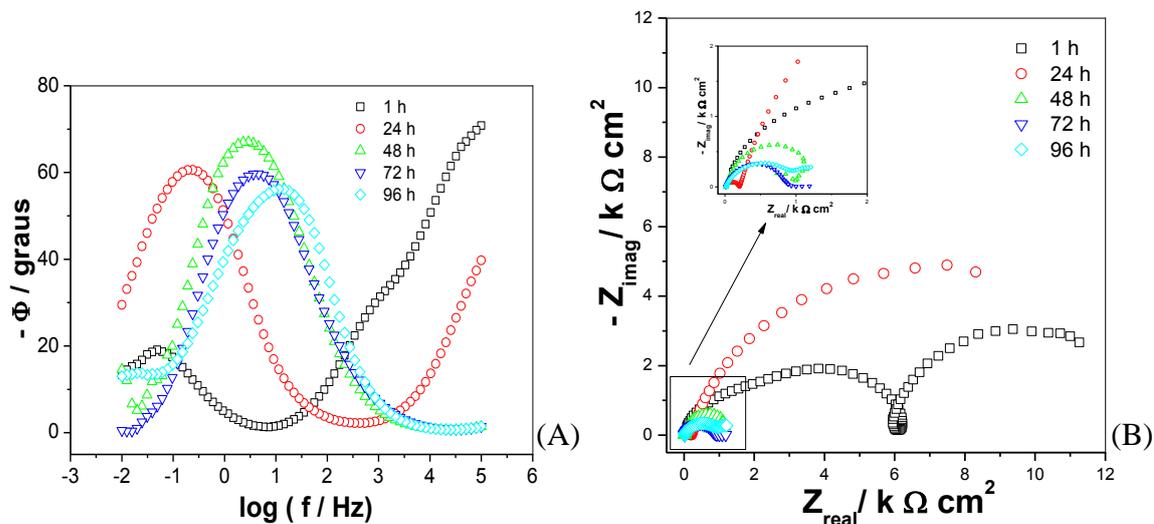


Figura 35 – Diagramas de (A), Bode $-\phi$ versus $\log(f)$ e Nyquist (B), para o aço carbono revestido com TEOS/MPTS com 500 ppm Ce(IV), variando-se os tempos de imersão, em solução de NaCl 3,5%.

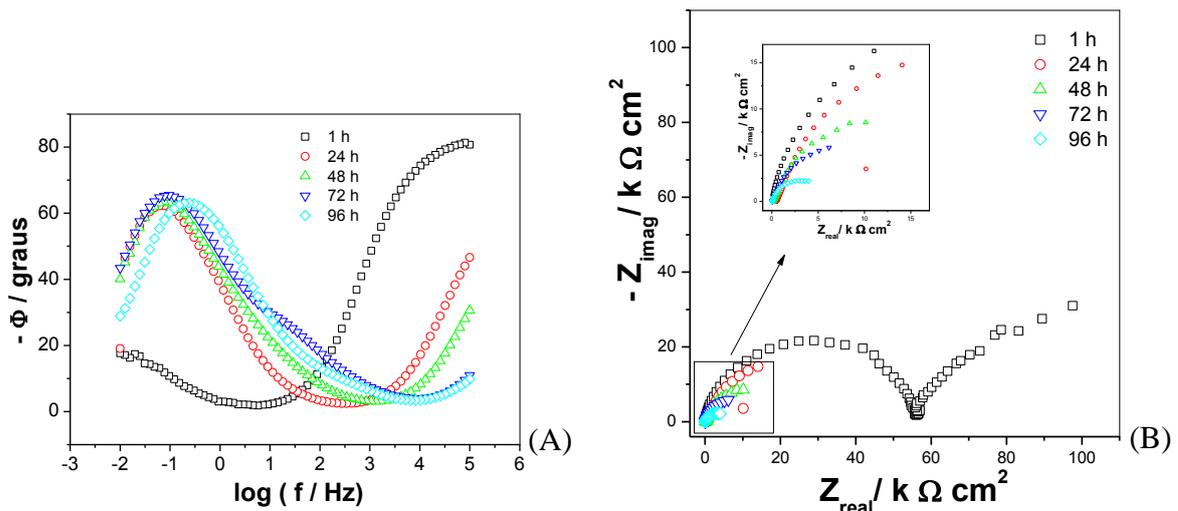


Figura 36 – Diagramas de (A), Bode $-\phi$ versus $\log(f)$ e Nyquist (B), para o aço carbono revestido com TEOS/MPTS com 700 ppm Ce(IV), variando-se os tempos de imersão, em solução de NaCl 3,5%.

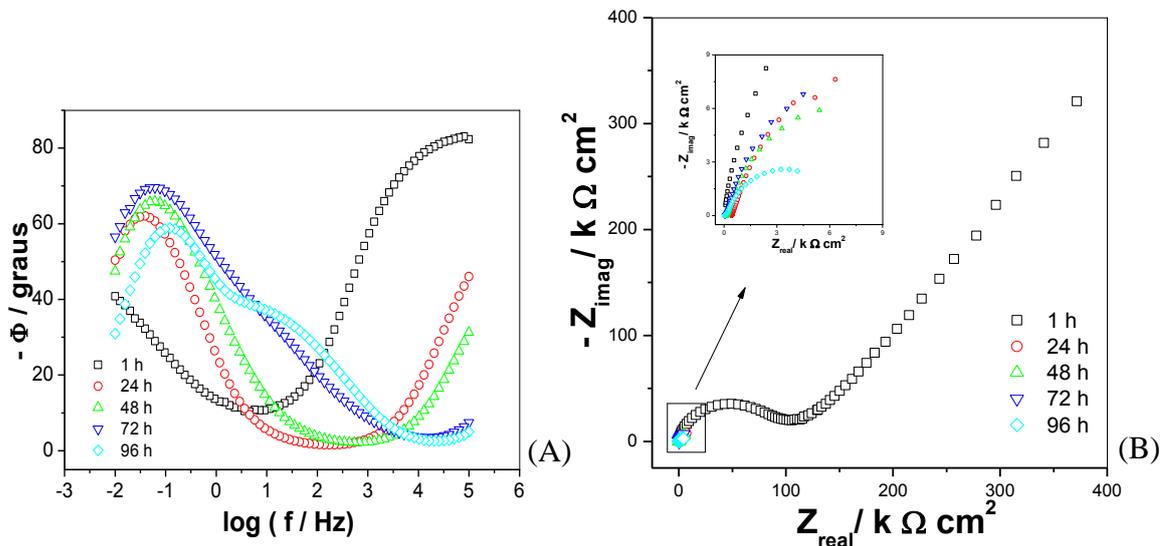


Figura 37 – Diagramas de (A), Bode $-\phi$ versus $\log(f)$ e Nyquist (B), para o aço carbono revestido com TEOS/MPTS com 900 ppm Ce(IV), variando-se os tempos de imersão, em solução de NaCl 3,5%.

O Ce(IV) durante a obtenção do híbrido, atua formando um complexo com moléculas orgânicas da solução, geralmente grupos silanol dos precursores, que encontram-se hidrolisados. Esse complexo formado decompõe-se unimolecularmente, produzindo radicais livres que iniciam a polimerização, formando cadeias contendo ligação siloxano (Si-O-Si) [10]. A melhora do desempenho, dos revestimentos híbridos, devido a adição de íons Ce(IV) na solução precursora, é relatada em diversos trabalhos, sendo também atribuída ao aumento da reticulação da estrutura siloxano [49-53,60]. De fato em um trabalho desenvolvido por

Suegama *et al.* [51], estudando o efeito do Ce(IV) em filmes híbridos depositados sobre aço carbono, verificou através de estudos eletroquímicos, uma melhora nas propriedades de proteção dos filmes, quando dopados com Ce(IV), medidas de FTIR evidenciaram o efeito do Ce(IV) sobre a reticulação da camada de silano, pelo aumento da intensidade dos picos associados, com as deformações das ligações de grupos siloxano. Análises de RMN ^{29}Si indicaram, aumento na quantidade de grupamentos siloxanos formados quando os filmes são dopados com íons Ce(IV). Com o tempo de 24 h de imersão foi observado no diagrama de Nyquist para todas as amostras, diminuição no arco capacitivo e no diagrama de Bode $-\phi$ *versus* $\log f$ observa-se, um deslocamento da constante de tempo atribuída ao revestimento, para região de baixas frequências. Fatores que indicam diminuição na resistência do filme.

A degradação do revestimento pode ser ocasionada, pelo acesso de eletrólito em defeitos do filme ou regiões em que os grupamentos (Si-OH) não sofreram condensação, formando os grupos siloxano (Si-O-Si) que são uma barreira mais eficiente. Também com o aumento do tempo de imersão, os grupamentos siloxanos podem sofrer reação de hidrólise devido à presença do eletrólito, deslocando o equilíbrio para a formação de grupos silanol, que são hidrofílicos e diminui a resistência do filme híbrido. O filme dopado com 700 ppm de Ce(IV) mostrou melhor proteção ao substrato, devido ao maior valor de impedância real, na primeira hora de imersão ($97,57 \text{ k } \Omega \text{ cm}^2$) e após 24 horas de imersão ($14,05 \text{ k } \Omega \text{ cm}^2$) indicando melhor proteção com o aumento do tempo de imersão. Os diagramas de impedância de Nyquist, para a amostra dopada com 900 ppm Ce(IV), mostram na primeira hora de imersão, um valor de Z_{real} de $371 \text{ k } \Omega \text{ cm}^2$, com o tempo de 24 h o valor de Z_{real} diminui para $6,32 \text{ k } \Omega \text{ cm}^2$, indicando uma queda bastante acentuada na resistência do revestimento nas primeiras horas de estudo. Estudos relatam que a adição de íons Ce(IV) para obtenção de filmes híbridos, é benéfica até uma certa quantidade, acima do qual o excesso leva a diminuição do rendimento do processo [84,85]. Uma maior quantidade de íons cério, também pode aumentar a condutividade do filme, favorecendo transferência de elétrons o que favorece o início da corrosão.

5.4 Condições de obtenção TEOS/GPTMS

De acordo com dados da Tabela 5, as amostras nas condições* 1, 3 e 4 apresentaram valores de E_{CA} mais positivos, o que indica um caráter mais nobre do aço revestido, com os híbridos obtidos nestas condições de síntese.

Tabela 5 – Valores de E_{CA} obtidos para as amostras revestidas ou não com filmes a base de TEOS/GPTMS após 1 h de imersão 3,5% NaCl.

Amostra	E_{CA} / V
Substrato	- 0,70
1	-0,45
2	-0,65
3	-0,45
4	-0,45
5	-0,55
6	-0,70

*Condições de obtenção dos filmes híbridos de TEOS/GPTMS.

Amostra	TEOS (mL)	GPTMS (mL)	Etanol (mL)	Água (mL)	Temperatura Síntese (°C)	Condição Cura
1	3,2	1,6	7,85	3,35	55	curada
2	3,2	1,6	7,85	3,35	55	sem cura
3	3,2	1,6	7,85	3,35	Ambiente	curada
4	3,2	1,6	7,85	3,35	Ambiente	sem cura
5	3,2	1,6	11,2	-	Ambiente	curada
6	3,2	1,6	11,2	-	Ambiente	sem cura

Condição de cura: 50 °C durante 24 horas e 160 °C por 3 h.

As demais amostras, com valores de E_{CA} próximos do valor do substrato, indicam um baixo recobrimento da superfície pelo filme ou formação de um revestimento menos reticulado. Permitindo dessa forma, o acesso de eletrólito, transferência de carga e difusão na interface revestimento/metal, aumentando a condutividade e acúmulo de cargas na interface, proporcionando valores mais baixos de E_{CA} [86].

As curvas de sobrepotencial (Figura 38) mostraram que os filmes híbridos, diminuem a densidade de corrente anódica, indicando que corrosão do substrato é menor quando revestido. As amostras 1 e 3 apresentaram menores densidades de corrente, com valores até 2 vezes menores em relação ao substrato. As demais amostras apresentaram comportamento similar ao aço carbono, indicando, a formação de um filme com maior quantidade de defeitos, permitindo um maior acesso do eletrólito ao substrato, e ativação das áreas em que o filme não foi bem formado.

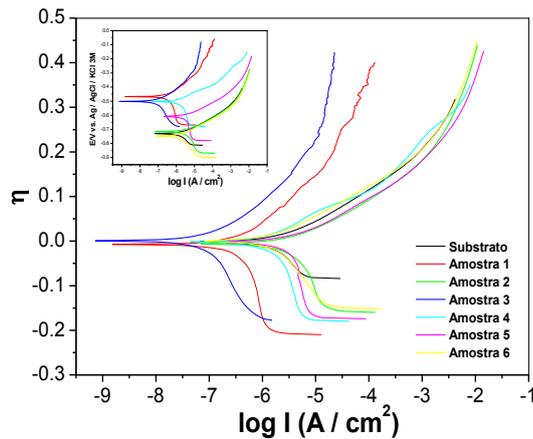


Figura 38 - Curvas de sobrepotencial para o aço carbono, e amostras revestidas com TEOS/GPTMS, obtidas com velocidade de varredura de $0,16 \text{ mV s}^{-1}$ em solução de NaCl 3,5%.

O diagrama de Nyquist, para as amostras nas diferentes condições (Figura 39 B), mostra um maior valor de impedância real para a amostra 3, seguida da amostra 1, indicando maior proteção fornecida por estes filmes. A Figura 39 (A) mostra duas constantes de tempo para as amostras 1 e 3. A primeira, em baixa frequência de menor valor $-\phi$ de fase, referente ao substrato, à segunda em alta frequência associada ao filme híbrido, sendo esta última, com valor de ângulo de fase maior para a amostra 3. As amostras 2, 4, 5 e 6, apresentam uma única constante de tempo, em baixas frequências, o que pode ser atribuída pela a formação de um filme pouco estruturado sobre o substrato, permitindo um rápido acesso do eletrólito na interface revestimento/metal, diminuindo a impedância do sistema.

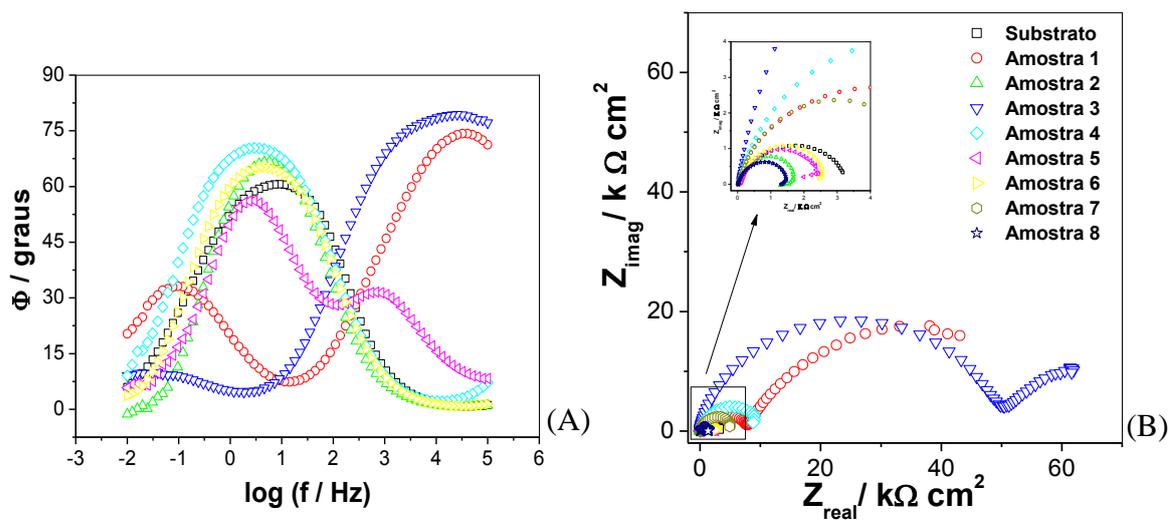


Figura 39 - Diagramas de Nyquist e Bode para o aço carbono revestido com filmes a base de TEOS/GPTMS, com 1 h de imersão em solução de NaCl 3,5%.

A obtenção de filmes com maior proteção (condições 1 e 3) pode ser atribuída, a condição de síntese, principalmente devido ao efeito das proporções da mistura etanol/água. A quantidade de água, na obtenção dos filmes, tem influência na porcentagem de hidrólise, e na formação de estruturas mais reticuladas, o que proporciona uma barreira mais efetiva na proteção do metal [31-89]. O uso de água na solução do híbrido, favorece a reação de hidrólise, formando uma maior quantidade do produto ($R_1\text{-Si}(\text{OH})_3$), proporcionando maiores taxas de hidrólise. Com um grande número de precursores hidrolisados, mais ligações siloxanos (Si-O-Si) podem ser formadas na etapa de condensação, ocasionando a formação de estruturas, mais reticuladas e densas impedindo o acesso de eletrólito ao substrato, diminuindo sua corrosão[31]. Filmes obtidos, com pequenas quantidades de água, ou sem água na solução precursora, proporcionam baixa porcentagem de hidrólise, comprometendo a etapa de condensação dos precursores e diminuindo a quantidade de ligações siloxano [35]. Obtendo-se filmes, pouco densos e reticulados, e com uma maior quantidade de defeitos e poros, que apresentam pouca proteção ao substrato, o que justifica a baixa resistência dos filmes obtidos com etanol.

Comparando os resultados obtidos entre as amostras nas condições 1 - 2 e 3 - 4, observa-se que a cura tem influência nas características do filme. As amostras 1 e 3 que passaram que foram curadas forneceram maior proteção ao aço carbono, devido aos valores de E_{CA} mais positivos e menor densidade de corrente nas medidas de polarização potenciodinâmicas. A etapa de cura proporciona a eliminação de solventes do filme, e acelera a formação ligações siloxano, formando redes (Si-O-Si) mais densas [27]. Grupos silanol da estrutura do híbrido condensam eliminando água e formando ligações siloxano (Si-O-Si), o que proporciona um filme com menor quantidade de defeitos, baixa porosidade e hidrofóbicos [27]. A cura proporciona também, a condensação entre os grupos silanol (Si-OH) do filme e os grupos (Metal-OH) da superfície do metal, formando ligações covalentes metal-silano (Me-O-Si) na interface, liberando água. Este processo torna a interação metal/silano, bastante elevada, a ponto de impedir a delaminação do revestimento, mesmo até, quando oxigênio e eletrólito já atingiram a interface filme/metal, o que mostra a força da interação do híbrido com substrato [32].

A condição que forneceu melhor proteção contra corrosão do aço foi à amostra 3, sendo esta comparada a uma amostra obtida sob as mesmas condições, entretanto com maior quantidade de TEOS. As medidas eletroquímicas mostraram valores de E_{CA} mais positivos, e

menor densidade de corrente para a amostra com maior proporção de TEOS/MPTS (Figuras 40 A e B). O diagrama de Nyquist apresenta um maior arco capacitivo, indicando um valor maior de impedância real para a amostra com maior quantidade de precursor (Figura 41 B). O diagrama de ângulo de fase exibe para as duas amostras, duas constantes de tempo sendo, a constante em alta frequência com maior valor de ângulo de fase, atribuída à presença do revestimento híbrido formado, e a segunda atribuída ao substrato (Figura 41 A). Alguns trabalhos [27, 90, 91] têm demonstrado, que a espessura dos filmes aumenta com a concentração dos precursores utilizados, o que formaria uma barreira mais eficaz diminuindo a velocidade de acesso do eletrólito até o substrato. Também a adição dos precursores, pode ter efeito no aumento das ligações siloxano, tornando o revestimento mais denso e reticulado, impedindo o acesso de eletrólito até o substrato.

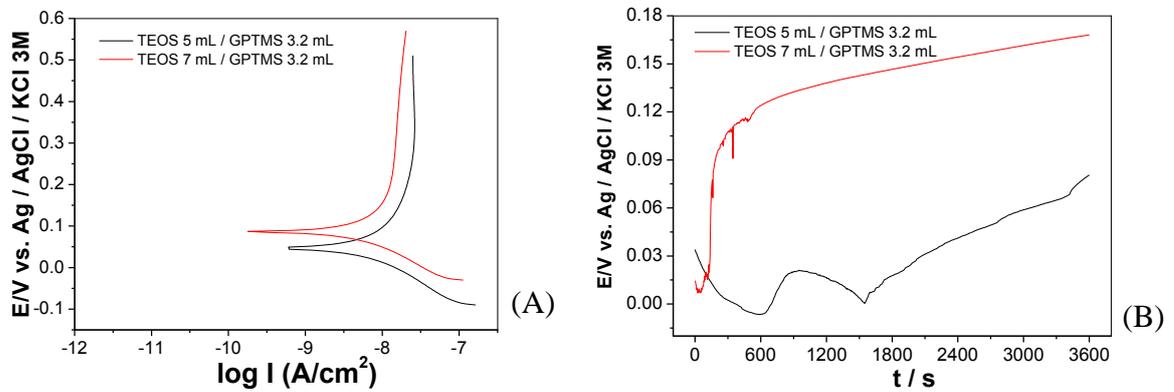


Figura 40 - Curvas de E_{CA} e polarização para o aço carbono, e amostras revestidas com TEOS/GPTMS, obtidas com velocidade de varredura de $0,16 \text{ mV s}^{-1}$ em solução de NaCl 3,5%.

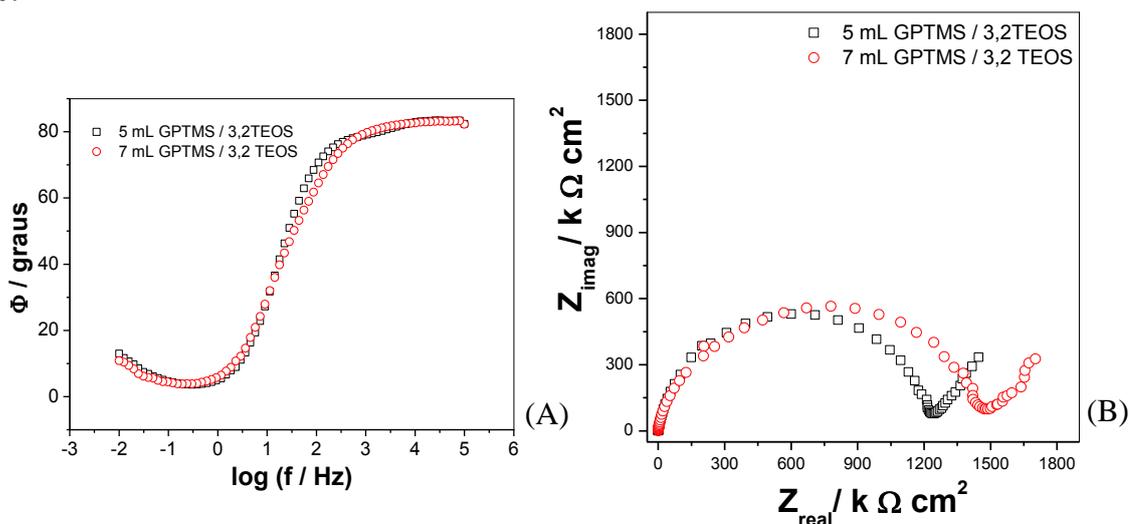


Figura 41 - Diagramas de Nyquist e Bode para o aço carbono revestido com filmes a base de TEOS/GPTMS, com 1 h de imersão em solução de NaCl 3,5%.

5.5 Filmes híbridos TEOS/GPTMS dopados com Ce(IV)

Os resultados de E_{CA} obtidos (Tabela 6) indicam uma melhor proteção fornecida para as amostras revestidas, em comparação com o aço sem revestimento. Filmes híbridos contendo uma parte orgânica (hidrofóbica) e elevada quantidade de ligações siloxano cruzadas, atuam como uma barreira, diminuindo a velocidade que o eletrólito chega ao substrato.

Tabela 6 – Valores de E_{CA} obtidos para as amostras revestidas ou não com filmes a base de TEOS/GPTMS.

Amostra	E_{CA} / V
Substrato	- 0,70
Branco	-0,40
150ppm Ce(III)	-0,45
1500 ppm Ce(III)	-0,40
150 ppm Ce(IV)	-0,50
1500 ppm Ce(IV)	-0,45

As amostras dopadas, com 1500 ppm de íons Cério (Figura 44 A e 46 A) apresentaram menores arco capacitivo, e valor de Z_{real} de 42 k Ω cm² e 18 k Ω cm² respectivamente. No diagrama de Bode $-\phi$ versus log(f) (Figura 44 A e 46 A), com 1 h de imersão, pode-se observar uma constante de tempo atribuída ao substrato (1 Hz) e uma segunda constante de tempo, referente ao revestimento (100 kHz). Com tempo de imersão de 24 h, somente a constante atribuída ao substrato é observada, indicando a degradação do filme com este tempo de imersão, possivelmente devido aos efeitos negativos da adição em excesso de íons cério nos revestimentos [65].

De acordo com os diagramas de EIS (Figura 43 A e 45 A), os filmes de TEOS/GPTMS quando dopados com 150 ppm de cério, fornecem melhor proteção contra corrosão. Para a amostra com Ce(IV), foi obtido Z_{real} de 56 k Ω cm² (Figura 44 A), valor maior que para as demais amostras. No diagrama de Bode $-\phi$ versus log(f) (Figura 44 B), observa-se na primeira hora de imersão, duas constante de tempo, referente ao substrato (24 mHz) e ao revestimento (\approx 10 kHz) com valor de ângulo de fase de 75 graus, com 24 h de imersão é observada uma diminuição no valor do ângulo de fase para 35 graus, indicando degradação parcial do revestimento com o tempo de 96 h, somente uma constante de tempo é obtida, evidenciando a degradação total do revestimento. Para a amostra com 150 ppm Ce(III), o Z_{real} obtido foi de 46 k Ω cm², valor superior aos das amostras dopadas com

maiores quantidade de cério. O diagrama de Bode $-\phi$ versus $\log(f)$, mostra três constantes de tempo com 1 h de imersão. Sendo a primeira em 24 mHz, referente ao substrato, uma segunda 217 Hz, provavelmente devido a formação de depósitos de óxidos/hidróxidos de cério sobre superfície da amostra, e a terceira constante de tempo atribuída ao revestimento 10 kHz. Com aumento, do tempo de imersão é observado no diagrama de Bode $-\phi$ versus $\log(f)$, uma diminuição do valor do ângulo de fase de 80 para 48 graus, indicando a degradação do revestimento. Com maiores tempos de imersão, um deslocamento das constantes de tempo de alta para baixa frequência é observado, indicando uma degradação gradativa do revestimento.

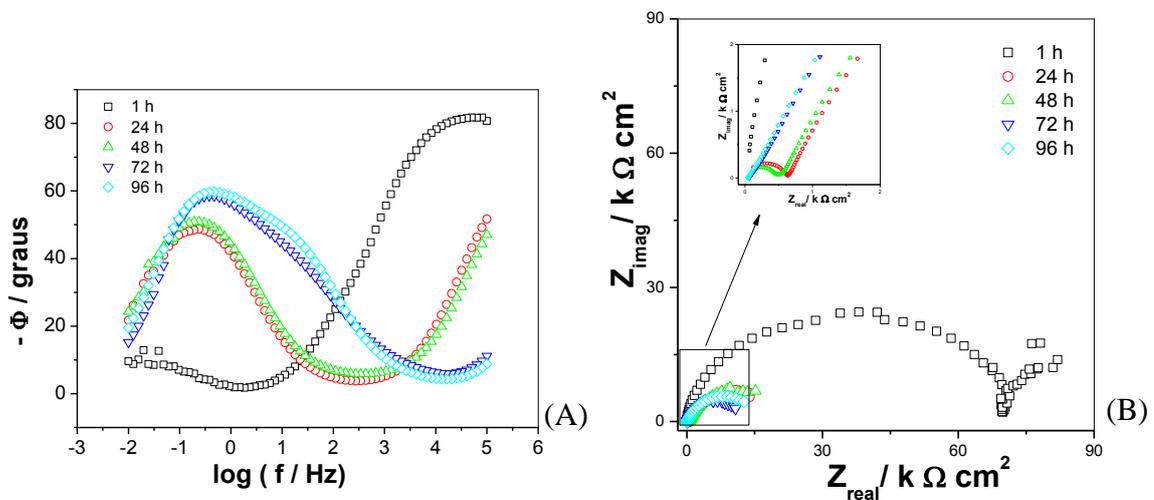


Figura 42 – Diagramas de (A), Bode $-\phi$ versus $\log(f)$ e Nyquist (B), para o aço carbono revestido com Branco (TEOS/GPTMS), variando-se os tempos de imersão, em solução de NaCl 3,5%.

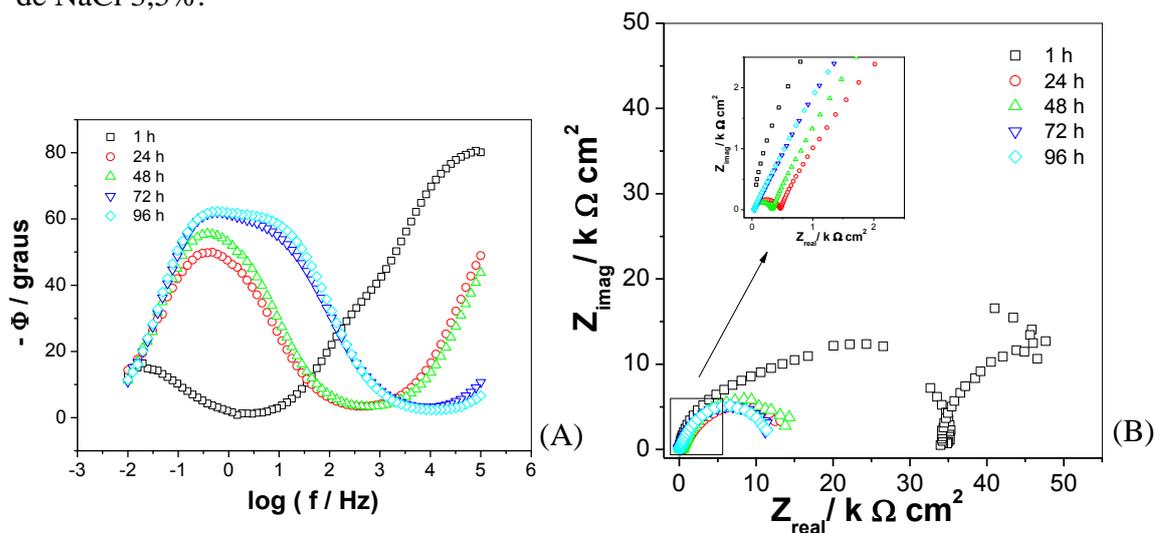


Figura 43 – Diagramas de (A), Bode $-\phi$ versus $\log(f)$ e Nyquist (B), para o aço carbono revestido com TEOS/GPTMS com 150ppm Ce(III), variando-se os tempos de imersão, em solução de NaCl 3,5%.

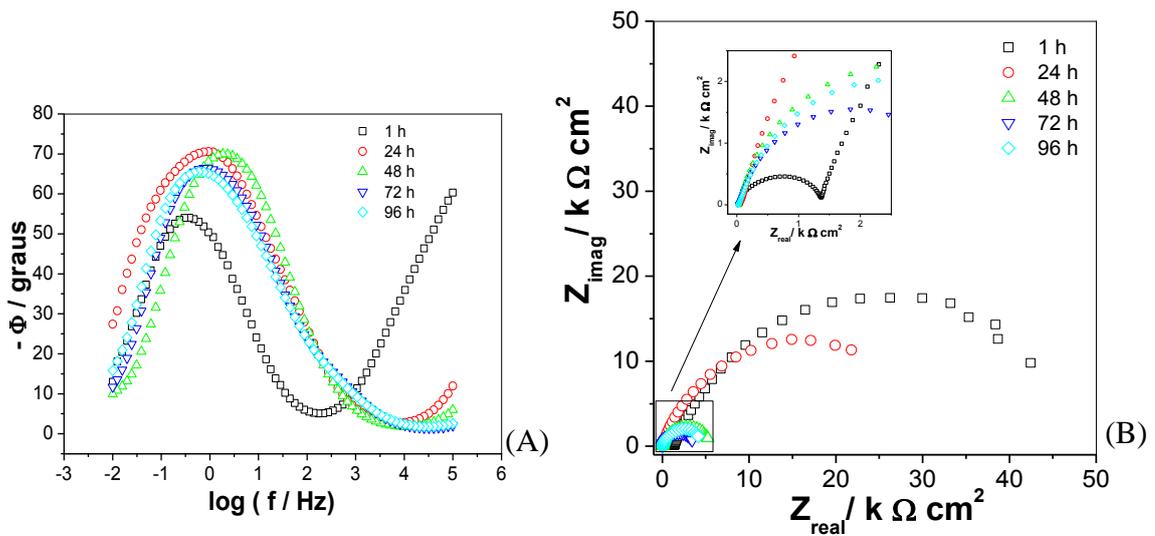


Figura 44 – Diagramas de (A), Bode $-\phi$ versus $\log(f)$ e Nyquist (B), para o aço carbono revestido com TEOS/GPTMS com 1500ppm Ce(III), variando-se os tempos de imersão, em solução de NaCl 3,5%.

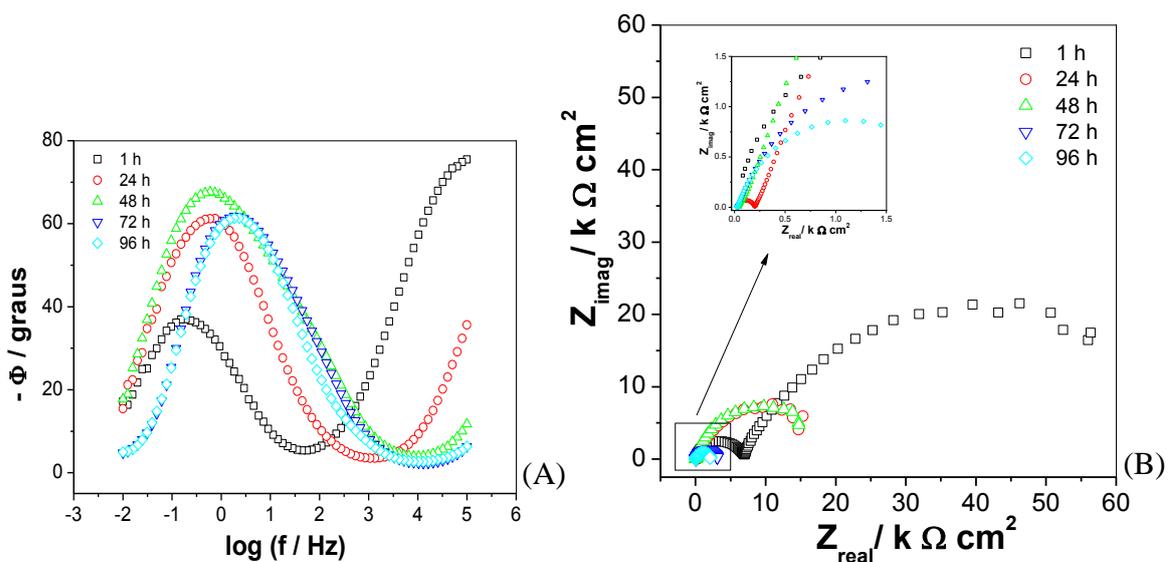


Figura 45 – Diagramas de (A), Bode $-\phi$ versus $\log(f)$ e Nyquist (B), para o aço carbono revestido com TEOS/GPTMS com 150ppm Ce(IV), variando-se os tempos de imersão, em solução de NaCl 3,5%.

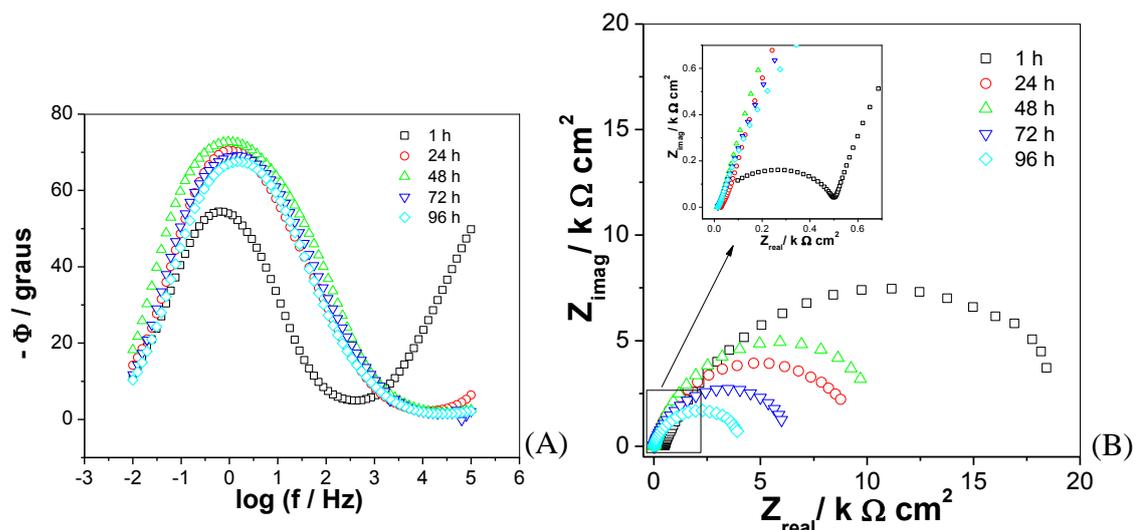


Figura 46 – Diagramas de (A), Bode $-\phi$ versus $\log(f)$ e Nyquist (B), para o aço carbono revestido com TEOS/GPTMS com 1500ppm Ce(IV), variando-se os tempos de imersão, em solução de NaCl 3,5%.

Ferreira *et al.* [10], propõe que a adição de Ce(IV) proporciona a formação de um complexo com grupos R-OH levando em uma etapa seguinte, a formação de compostos radicalares que podem reagir rapidamente levando a formação de um número maior de ligações siloxano. Formando um filme mais reticulado e denso fornecendo uma superfície mais resistiva. A proteção fornecida pelo híbrido dopado com Ce(III) pode ser atribuída a formação de uma mistura de óxidos de cério que se formam com o aumento do tempo de imersão, no entanto a camada tem efeito barreira temporário desta forma o eletrólito pode atingir o substrato em região sem filme híbrido e com ausência da camada formada pela mistura de óxidos de cério. Shi *et al.* [92] estudando filmes a base de tetrametoxissilano TMOS e GPTMS dopados com Ce(III) verificou que a precipitação de hidróxido de cério ocorre devido a reação anódica e favorece a formação que a mistura de óxidos/hidróxidos de cério migram para outras regiões da superfície metálica inibindo a corrosão. A melhora nas propriedades dos filmes híbridos dopados não está ligada somente no aumento da resistência contra corrosão, estudos termogravimétricos descritos a seguir indicam resultados satisfatórios quando os híbridos são modificados.

5.6 Infravermelho TEOS/GPTMS

Avaliando os espectros de infravermelho (Figuras 47 - 48) nota-se que as amostras, contendo ou não Ce(IV), apresentam bandas de absorção no mesmo número de onda, indicando que todos os filmes obtidos possuem estrutura química semelhante.

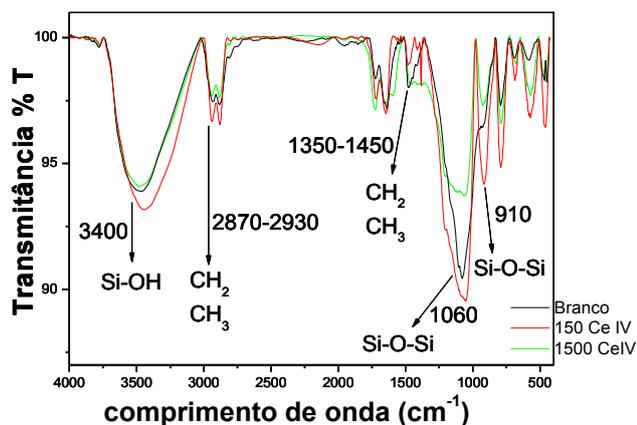


Figura 47 - Espectro de infravermelho das amostras de TEOS/GPTMS com 0, 150 e 1500 ppm de Ce(IV).

A presença de duas bandas, uma intensa, em torno de 1060 cm^{-1} e a segunda em torno de 910 cm^{-1} , corresponde ao estiramento Si-O das ligações siloxano (Si-O-Si), e caracterizam a presença das redes siloxanos nos filmes [27]. Para a amostra contendo 150 ppm Ce(IV) o estiramento dessas bandas são de maior intensidade, indicando a formação de um retículo mais denso formado por ligações Si-O-Si que favorece o bom efeito protetor ao aço, sendo também comprovado pela EIS. A amostra contendo 1500 ppm Ce(IV), forneceu menor intensidade das bandas referentes as deformações siloxano, indicando que o reticulo formado nestas condições apresenta uma rede menos densa, que forneceria uma barreira pouco efetiva na proteção, fato que foi comprovado pelas medidas de EIS, onde a amostra contendo uma proporção maior de Ce(IV) forneceu proteção inferior que as demais.

Em torno de 1350 a 1450 cm^{-1} , encontram-se bandas referentes às deformações angular simétrica e assimétrica de CH_2 e angular simétrica de CH_3 . Deformações axiais, simétrica e assimétrica de CH_2 em torno de 2930 cm^{-1} e axial simétrica em torno de 2870 cm^{-1} de CH_3 também são observadas. A banda larga em 3400 cm^{-1} é característica da deformação axial OH das ligações Si-OH que de grupos que não foram reticuladas no processo de obtenção do filme [93].

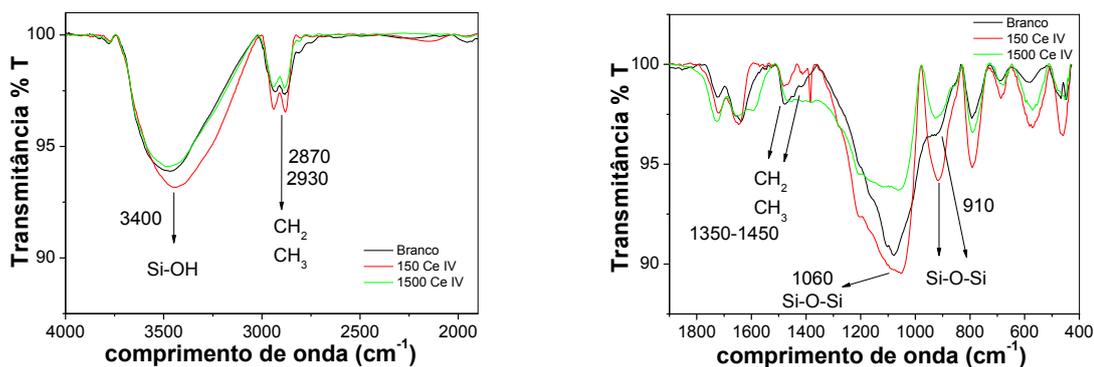


Figura 48 - Espectros de infravermelho: A) 4000 – 1900 cm^{-1} e B) 1900 – 400 cm^{-1} , das amostras de TEOS/GPTMS com 0, 150 e 1500 ppm de Ce(IV).

5.7 Termogravimetria e análise térmica diferencial simultânea (TG-DTA) dos filmes TEOS/GPTMS.

A Figura 49 mostra as curvas de TG e DTA (derivada primeira da curva TG) da amostra composta de TEOS/ GPTMS ($m=5,04$ g). No início da curva TG, a ligeira perda de massa (0,26 mg) observada na temperatura inicial até aproximadamente 150 $^{\circ}\text{C}$ pode ser atribuída a perda de solvente (água/etanol), já que a amostra preparada foi mantida a temperatura ambiente e não foi submetido a tratamento térmico. De acordo com as curvas ocorre uma única etapa de degradação em torno de 250 $^{\circ}\text{C}$ onde pode-se observar uma perda de massa acentuada (2,18 mg), indicando a temperatura limite da estabilidade térmica da amostra. A massa de resíduo obtida no final da análise foi de 2,60 mg o que corresponde a 51,6% da massa da amostra, provavelmente o resíduo obtidos foi de óxido de silício SiO_2 , pois a parte orgânica do híbrido pode ter sofrido decomposição formando gases como o CO_2 devido a atmosfera composta de ar. A curva DTA deixa claro que o estudo envolve somente uma etapa de degradação pelo pico apresentado pelo cálculo da derivada primeira.

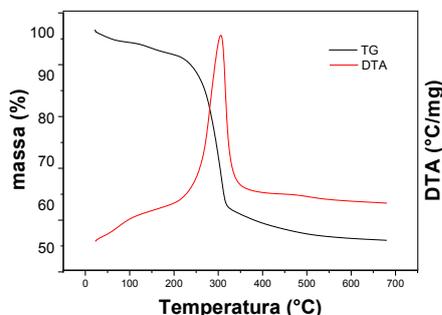


Figura 49 - Curvas de TG-DTA de TEOS/GPTMS.

As curvas TG/DTA para os híbridos dopados com 150 e 1500 ppm de Ce(III) são apresentadas na Figura 50. Os resultados indicam que as amostras quando dopadas com Ce(III) apresenta modificações significativas nas propriedades térmicas, sendo que a decomposição termica das duas amostras ocorre há aproximadamente 350 °C, uma diferença de quase 100 °C em relação a amostra sem dopante. Uma pequena perda de massa também é observado para as duas amostras no intervalo de temperatura de 30-150 °C que pode ser atribuída a presença de solvente incorporado a amostra devido a ausência da etapa de tratamento térmico. As massas de resíduo final durante as análises foram de 2,08 mg para a amostra com 150 ppm e 2,142 mg 1500 ppm, a quantidade de Ce(III) adicionada no preparo dos filmes sugere que o residuo obtido seja um óxido a base de silicio e cério.

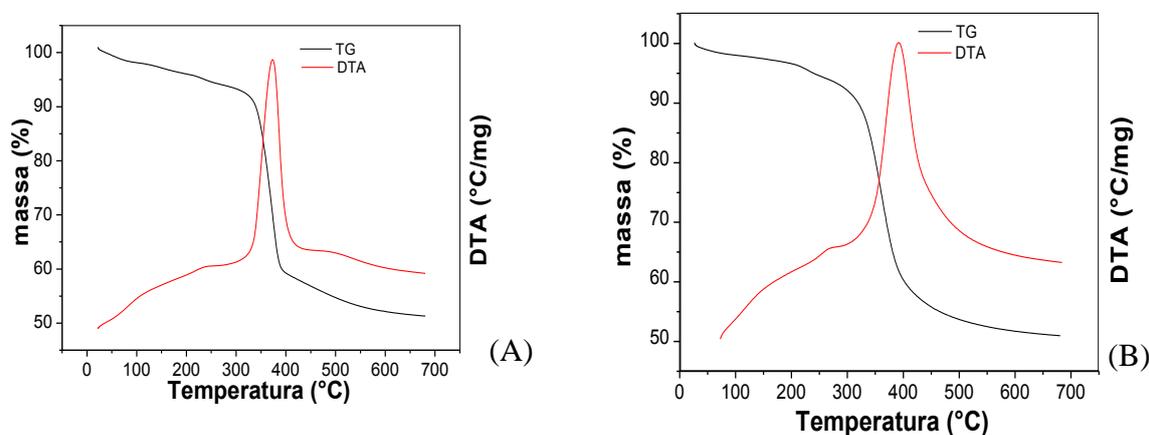


Figura 50 - Curvas de TG-DTA de TEOS/GPTMS com 150 (A) e 1500 ppm de Ce(III) (B).

Os híbridos dopados com 150 e 1500 ppm Ce(IV) também apresentaram maior estabilidade térmica em relação ao híbrido sem dopante (Figura 51). A amostra contendo 150 ppm de Ce(IV) no início da curva apresenta uma pequena perda de massa gradativa referente a eliminação de solvente e na temperatura próxima de 350 °C sofre decomposição tendo a maior variação de massa medida neste ponto. A amostra contendo 1500 ppm apresentou uma pequena variação de massa até 150 °C (eliminação de solvente), na temperatura de 220 °C ocorre uma pequena perda de massa, que na curva DTA é evidenciada pelo primeiro pico da curva. A degradação da amostra ocorre em temperatura próxima a 350 °C o que indica uma maior estabilidade do filme dopado em relação à amostra sem dopante. A maior estabilidade térmica do composto pode estar relacionada ao aumento de ligações Si-O-Si devido ao uso do Ce (IV), resultando na formação de uma rede de silano mais densa e reticulada o que confere uma melhora na estabilidade térmica do composto.

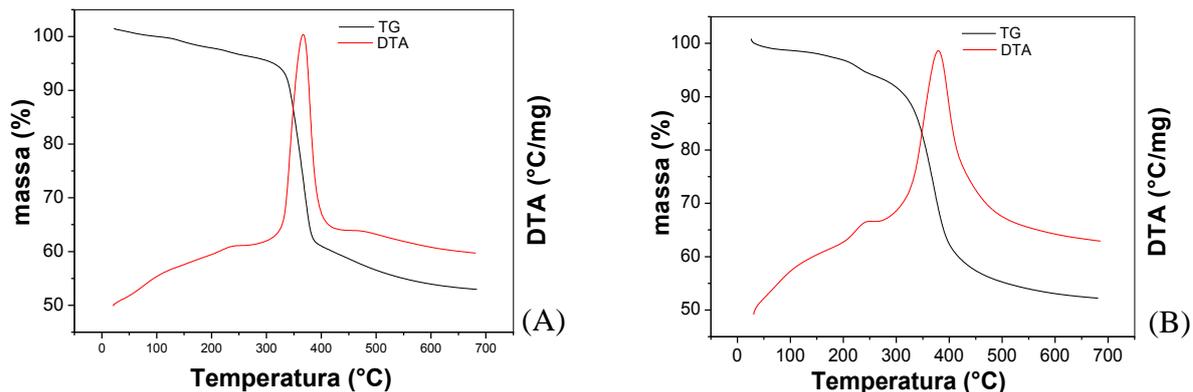


Figura 51 - Curvas de TGA-DTA de TEOS/GPTMS, com 150 (A) e 1500 ppm de Ce(IV) (B).

A partir dos dados da Figura 52 que apresenta as curvas obtidas para todas as amostras pode-se concluir que o uso do Cério aumenta a estabilidade térmica das amostras aumentando a temperatura de degradação, o que pode ser observado claramente nas curvas.

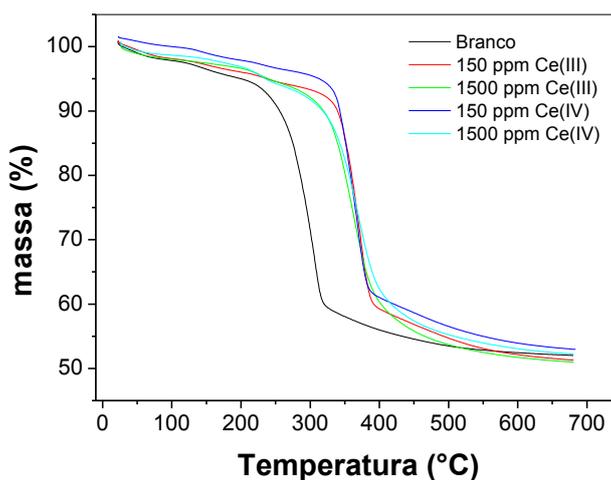


Figura 52 - Curvas de TG-DTA de TEOS/GPTMS com 150 e 1500 ppm de Ce(III) e (IV).

5.8 Filmes híbridos TEOS/MPTS dopados com Ce(IV) em NaCl 0,1 M.

Com o objetivo de melhor compreender, o comportamento protetor dos revestimentos, foi utilizado à modelagem de circuitos elétricos equivalentes. Utilizando o software Zview®, foram obtidas informações, sobre os elementos como capacitância, resistência, entre outros, para a modelagem do sistema revestimento/substrato, para cada amostra.

A simulação do circuito elétrico equivalente, para a amostra revestida com TEOS/MPTS, confirma a presença de pelo menos duas constantes de tempo, como se

observa no diagrama de Bode $-\phi$ versus $\log(f)$ (Figura 54 A), justificando a modelagem do circuito proposto. No circuito (Figura 53 A), R_s é referente à resistência da solução, CPE1 (capacitância do filme) e R_1 (resistência do filme), CPE2 (capacitância do substrato) e R_2 (resistência à transferência de carga do substrato). O valor de CP1-P ($n \neq 1$), para as medidas no tempo de 1 e 8 h (Figura 53 A), sugere diferença na distribuição de cargas no filme, rugosidade ou uma superfície pouco homogênea devido à absorção de água pelo revestimento [94, 75].

O valor de R_1 atribuído ao revestimento sofre uma diminuição de $6,9 \text{ k } \Omega\text{cm}^2$ com tempo de 1 h para $1,0 \text{ k } \Omega\text{cm}^2$ com tempo de 8 h de imersão, provavelmente, devido a hidrólise das ligações siloxano, ocasionando uma degradação parcial do filme, tornando o mesmo, menos resistivo. Nas imagens de micrografia, para a amostra de TEOS/MPTS (Figura 63 A), com tempo de 8 h, pode-se observar pequenas áreas atacadas, possivelmente devido à deterioração do filme, permitindo o acesso do eletrólito ao substrato, iniciando a corrosão. Com o tempo de 8 h, um aumento dos valores de capacitância e da resistência à transferência de carga do substrato (Tabela 7), também foram observado, indicando um possível acesso de eletrólito na interface revestimento/substrato, com este tempo de imersão.

Para as demais simulações (Figura 53 B) foram realizados ajustes, com um circuito elétrico semelhante ao circuito simulado para as primeiras horas. Neste caso, para o circuito equivalente, a primeira constante de tempo possui um conjunto com uma resistência R_1 e um capacitor (C). Observa-se ainda, com o aumento do tempo de imersão, uma queda gradual no valor de R_1 referente à resistência do filme, que também é acompanhado por uma diminuição de R_2 resistência à transferência de carga do metal. Fatores que indicam um aumento da condutividade, proporcionado pela degradação do filme e ataque ao substrato, o que é observado na Figura 63 (A), para as imagens com maiores tempos de imersão.

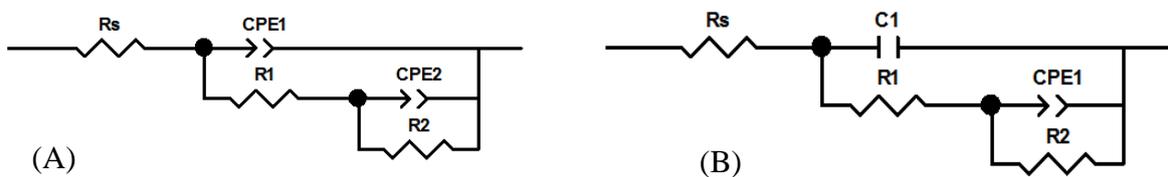


Figura 53 - Circuitos elétricos equivalente, utilizado para ajustar os dados experimentais para a amostra revestida com TEOS/MPTS. (A) Medidas de 1, 8 h e (B) 24, 48, 96 h e 144 h.

Tabela 7 – Valores dos ajustes do circuito elétrico equivalente realizado com os circuitos apresentados na Figura 53, para as amostras revestidas com TEOS/MPTS, em NaCl 0,1 mol L⁻¹. Os erros estimados de cada elemento são dados em parênteses.

Tempo (h)	1	8	24	48	96	144
R_s (Ωcm²)	55 (5,0)	75 (1,3)	182 (4,0)	125	150 (0,8)	102 (0,50)
CPE₁-T (μFcm⁻² s^(α-1))	0,10 (2,2)	0,25 (2,2)	-	-	-	-
CPE₁-P (μFcm⁻² s^(α-1))	0,80 (0,2)	0,80 (0,2)	-	-	-	-
R₁ (kΩcm²)	6,90 (0,3)	1,0 (0,1)	0,40(2,0)	0,15(3,0)	0,070 (7,0)	0,040 (6,5)
CPE₂-T (μFcm⁻² s^(α-1))	57,30 (0,4)	84 (0,2)	107 (1,0)	150(1,5)	155 (2,0)	240 (1,0)
CPE₂-P (μFcm⁻² s^(α-1))	0,70 (0,4)	0,70 (0,1)	0,70 (0,7)	0,70 (0,8)	0,80(1,0)	0,79 (0,50)
R₂ (kΩcm²)	101	60 (0,5)	95,0 (6,0)	21,5 (3,5)	4,71(1,0)	2,5 (0,7)
C₁ (μFcm⁻²)	-	-	0,040 (5,0)	0,03(8,0)	13 (8,5)	30 (5,5)
X² (10⁻³)	0,40	0,1	8,2	11	9,0	3,5

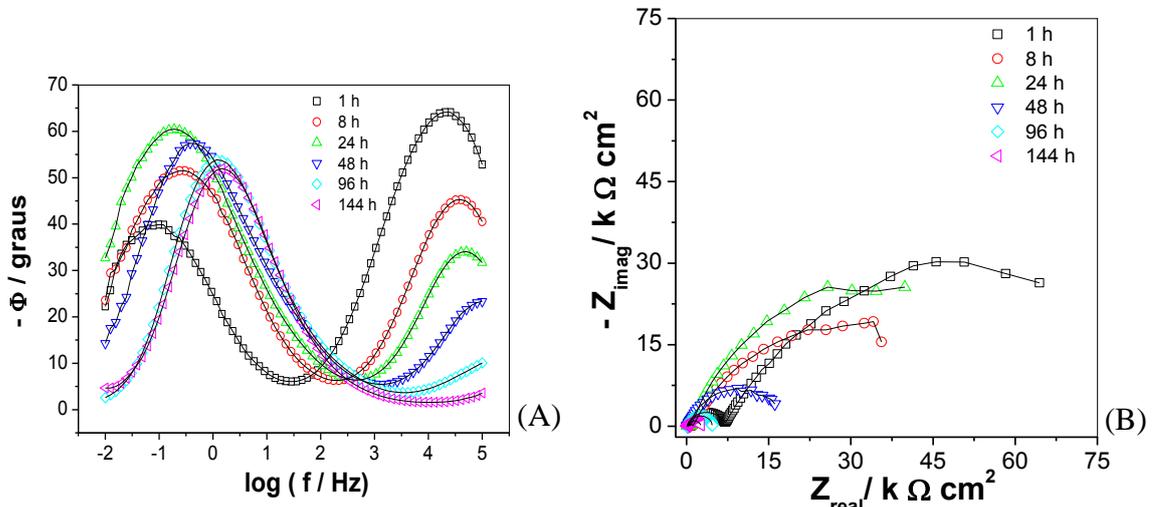


Figura 54 - Diagramas de impedância (A), Bode $-\phi$ versus $\log(f)$ e Nyquist (B) (símbolos), e circuito elétrico equivalente ajustado (linha sólida), para o aço carbono revestido com TEOS/MPTS, variando-se os tempos de imersão, em solução de NaCl 3,5%.

As medidas de EIS das amostras modificadas, com 300 ppm de Ce(IV), foram ajustadas com três constantes de tempo (Figura 55 A), para os tempos de imersão iniciais. Três conjuntos, de capacitores e resistor (valores Tabela 8), foram obtidos nas medidas em 1 – 120 h, o que condiz com as medidas de EIS, onde pode-se observar no diagrama de Bode $-\phi$ versus $\log(f)$, a presença de três constantes de tempo em alta frequência (100 kHz), média (30 Hz) e baixa frequência (30 mHz). O componente C é atribuído à capacitância do filme, e R1 a sua resistência. CPE1/R2 são atribuídos, a capacitância e resistência, de uma camada intermediária possivelmente formada por compostos de Ce(III) e Ce(IV). Zheludkevich *et al.* [66], utilizando filme híbrido dopado com Ce(III), o autor atribui à presença de três constantes de tempo, no diagrama de Bode $-\phi$ versus $\log(f)$, a existência de uma camada intermediária,

composta por íons Ce(IV), que promove inibição e autocura aumentando a resistência do revestimento. O acesso do eletrólito, através do filme reagindo com íons cério presentes no revestimento, ocasiona a formação, de óxidos mistos de cério, fornecendo uma barreira efetiva na proteção contra corrosão [56]. Os componentes CPE2 e R3 são atribuídos à capacitância e resistência a transferência de carga do metal. Com 72 h de imersão o ajuste, foi obtido com um conjunto CPE1/R1 atribuído ao filme, diferente para as primeiras horas de imersão, fator que pode ser atribuído à formação de uma superfície mais rugosa e com maior quantidade de defeitos. Mesmo com o ajuste feito com CPE1, a somatório dos circuitos elétricos equivalentes são os mesmos até o tempo de 120 h de imersão, devido aos três conjuntos capacitor/resistência, ajustados para estas medidas, podendo este ajuste ser representado pela Figura 55 (A).

As imagens obtidas, para a amostra com 72 h de imersão, mostram uma superfície contendo áreas atacadas (Figura 63 B), diferente das anteriores, o que justifica o uso do CPE devido à superfície com imperfeições físicas. De acordo com Orazem *et al.* [75], em sistemas de corrosão, revestimentos formados por filmes e com uma camada intermediária de óxidos, fornece um circuito equivalente com a adição de uma terceira constante de tempo, atribuída a camada adicional.

Com tempo de imersão de 192 h (Figura 55 B), o ajuste obtido contém os elementos, R_s referente à resistência da solução, CPE1 (capacitância do filme) e R_1 (resistência do filme), CPE2 (capacitância do substrato) e R_2 (resistência à transferência de carga do substrato), não se obtendo mais três constantes de tempo. A terceira constante de tempo intermediária, observada anteriormente, já não é visível com este tempo de imersão, sugerindo o acesso do eletrólito na interface metal/revestimento, aumentando a condutividade do sistema e degradando o filme ou a camada intermediária, cuja constante de tempo já não mais é observada. Com isso, um ajuste contendo apenas dois conjuntos capacitor/resistor é utilizado para modelar o sistema.

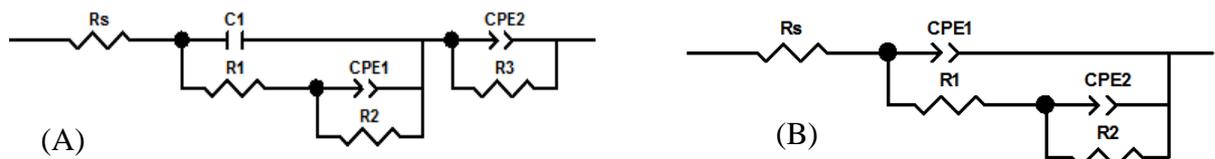


Figura 55 - Circuitos elétricos equivalente, utilizados para ajustar os dados experimentais para o aço revestido com TEOS/MPTS com 300 ppm Ce(IV) . (A) Medidas de 1 – 120 h e (B) 192 h.

Tabela 8 – Valores dos ajustes do circuito elétrico equivalente realizado com os circuitos apresentados na Figura 55, para as amostras revestidas com TEOS/MPTS com 300 ppm de Ce(IV) em NaCl 0,1 mol L⁻¹. Os erros estimados de cada elemento são dados em parênteses.

Tempo(h)	1	8	24	72	120	192
Rs (Ωcm^2)	210	230	220	66 (11)	103 (1,2)	120 (1,0)
CPE₁-T ($\mu\text{Fcm}^{-2} \text{s}^{(a-1)}$)	-	-	-	-	-	300 (6,5)
CPE₁-P ($\mu\text{Fcm}^{-2} \text{s}^{(a-1)}$)	-	-	-	-	-	0,50
R₁ ($\text{k}\Omega\text{cm}^2$)	7,0 (8,5)	2,0 (5,0)	0,2 (1,0)	0,2 (4,9)	0,25 (6,70)	0,2
CPE₂-T ($\mu\text{Fcm}^{-2} \text{s}^{(a-1)}$)	0,7 (15)	6,7 (6,5)	700 (2,0)	0,45 (11)	990 (6,8)	196 (10)
CPE₂-P ($\mu\text{Fcm}^{-2} \text{s}^{(a-1)}$)	0,5	0,65 (2,5)	0,5 (2,0)	0,7 (2,5)	0,45 (2,59)	0,7 (3,0)
R₂ ($\text{k}\Omega\text{cm}^2$)	12,0 (5,6)	8,5 (3,0)	14,5(8,5)	3,0 (9,0)	3,0 (1,0)	3,5 (1,5)
CPE₃-T ($\mu\text{Fcm}^{-2} \text{s}^{(a-1)}$)	0,5 (8,5)	0,03 (10)	390 (5,5)	3630 (8,5)	850 (1,03)	-
CPE₃-P ($\mu\text{Fcm}^{-2} \text{s}^{(a-1)}$)	0,8 (3,5)	0,85 (1,5)	0,5	1,0	0,80 (0,5)	-
R₃ ($\text{k}\Omega\text{cm}^2$)	34 (3,6)	6,3 (2,5)	0,3 (10)	19,8 (10)	3,0 (0,5)	-
C₁ (μFcm^{-2})	0,002(1,5)	0,006(5,5)	0,03 (2,75)	0,02 (5,0)	0,05(4,5)	-
X² (10^{-3})	1,0	0,5	1,5	0,5	0,2	2,0

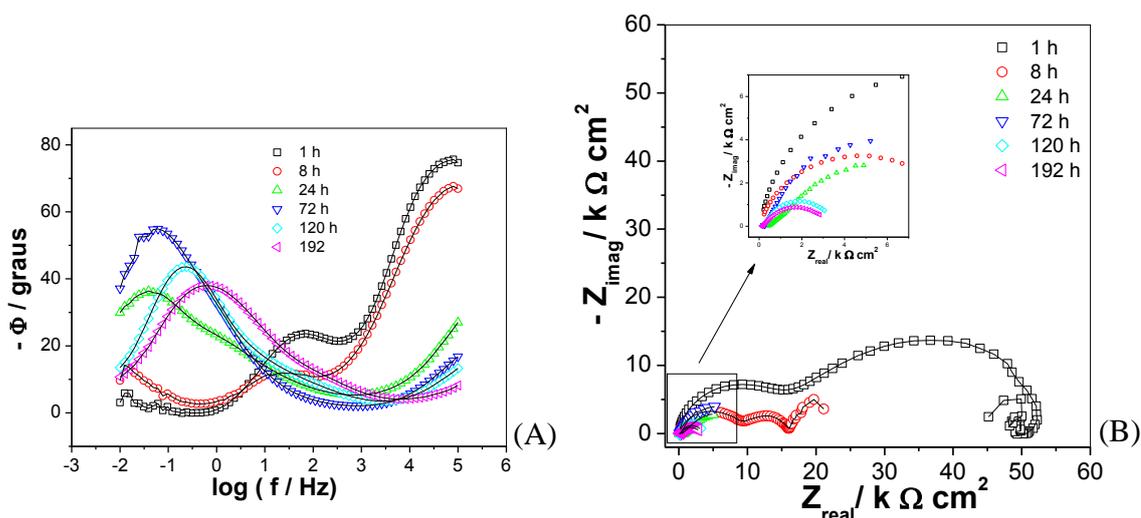


Figura 56 - Diagramas de impedância (A), Bode $-\phi$ versus $\log(f)$ e Nyquist (B) (símbolos), e circuito elétrico equivalente ajustado (linha sólida), para o aço carbono revestido com TEOS/MPTS com 300 ppm de Ce(IV), variando-se os tempos de imersão, em solução de NaCl 3,5%.

A análise dos ajustes dos circuitos elétrico equivalentes, obtidos para as amostras com 500 ppm de Ce(IV), mostram um circuito ajustado para os dados de 1 e 96 à 432 h de imersão com três conjuntos capacitância/resistor. O circuito com tempo de 1h (Figura 57 A) apresenta um conjunto CPE1/R1 que pode ser atribuído à capacitância e resistência do filme, elementos C₁/R2, atribuído às características de uma possível camada intermediária entre o substrato e filme, e em série com o conjunto anterior, os componentes CPE/R3, referentes à capacitância e resistência a transferência de carga do substrato. Na primeira hora de imersão R1 apresenta

valor de $55 \text{ k } \Omega \text{ cm}^2$, resistência elevada devido à formação de uma rede siloxano, mais densa e reticulada, proporcionando um revestimento mais resistivo, diminuindo o acesso de eletrólito até a interface revestimento/substrato (Tabela 9). Com tempo de imersão de 96 h o valor de R_1 diminui para $11 \text{ k } \Omega \text{ cm}^2$, e a capacitância do revestimento sofre ligeiro aumento, indicando absorção de eletrólito pelo revestimento. O valor da capacitância depende do aumento da área atingida pelo eletrólito, ou seja, a área do revestimento, onde ocorreu a absorção da solução, sendo esta relação dada pela seguinte equação [75]:

$$C_{dc} = \epsilon_r \epsilon_0 \frac{A}{l}$$

Onde C_{dc} é a capacitância, ϵ_r permissividade relativa, ϵ_0 permissividade no vácuo, A área e l espessura do revestimento. Apesar da absorção de água pelo revestimento, os diagramas de EIS apresentam pequena variação no valor de $-\phi$ de fase, no diagrama de Bode $-\phi$ versus $\log(f)$ (Figura 58 A) e baixa diminuição do arco capacitivo no diagrama de Nyquist (Figura 58 B), indicando que mesmo com a absorção de água pelo revestimento os valores de resistência da amostra ainda permanecem alto, comportamento também descrito em outros trabalhos [95]. O valor de R_2 sobe de $2090 \text{ k } \Omega \text{ cm}^2$ com 1 h, para $12100 \text{ k } \Omega \text{ cm}^2$ com 96 h de imersão, provavelmente devido ao aumento da resistência da camada intermediária. Esse aumento é gradual até 408 h, com tempo de 432 h seu valor, cai para $2,15 \text{ k } \Omega \text{ cm}^2$, justificando a diminuição no arco capacitivo do diagrama de Nyquist e a queda no valor de ângulo de fase no diagrama de Bode. Os demais ajustes (Figura 57 C) foram obtidos com duas constantes de tempo, C (capacitância do filme) e R_1 (resistência do filme), também $CPE1-T$ (capacitância do substrato) e R_2 (resistência à transferência de carga do substrato), atribuídas a presença de produtos de corrosão e ao substrato.

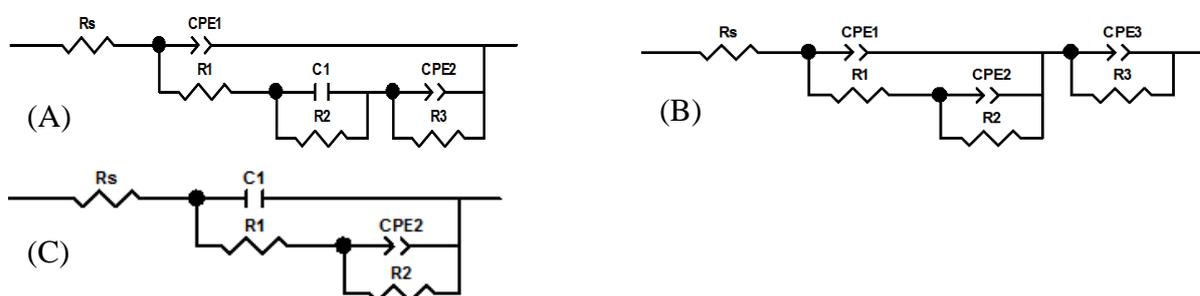


Figura 57 - Circuitos elétricos equivalente, utilizado para ajustar os dados experimentais para o aço revestido com TEOS/MPTS com 500 ppm Ce(IV) . (A) Medida de 1h, (B) 96, 216, 408 e 432 h e (C) 528 e 688 h.

Tabela 9 – Valores dos ajustes do circuito elétrico equivalente realizado com os circuitos apresentados na Figura 57, para as amostras revestidas com TEOS/MPTS com 500 ppm de Ce(IV) em NaCl 0,1 mol L⁻¹. Os erros estimados de cada elemento são dados em parênteses.

Tempo(h)	1	96	216	408	432	528	688
R_s (Ωcm²)	120	24	35(4,2)	60 (1,5)	75 (2,2)	210 (4,0)	98
CPE₁-T (μFcm⁻² s^(α-1))	0,01 (4,0)	0,03 (1,8)	0,05 (1,5)	0,05 (1,0)	200 (3,0)	-	-
CPE₁-P (μFcm⁻² s^(α-1))	0,9 (0,4)	0,85 (0,2)	0,8 (0,2)	0,8 (0,1)	0,70 (2,0)	-	-
R₁ (kΩcm²)	55(1,5)	11 (0,5)	8 (0,27)	5,2 (0,3)	1,6 (8,0)	0,40 (2,0)	0,01(4,0)
CPE2-T (μFcm⁻² s^(α-1))	-	11(0,5)	11 (0,4)	12 (0,2)	0,1 (2,0)	330 (1,0)	400 (0,9)
CPE2-P (μFcm⁻² s^(α-1))	-	0,8 (0,4)	0,8 (0,3)	0,8 (0,1)	0,8 (0,2)	0,70	0,6 (0,5)
R₂ (kΩcm²)	2090 (7,0)	12100 (12)	9470 (6,6)	23800 (9,0)	2,15 (0,2)	53 (9,0)	4,0 (1,50)
CPE3-T (μFcm⁻² s^(α-1))	4 (4,0)	30 (3,5)	47 (2,0)	51 (5,0)	210 (1,5)	-	-
CPE3-P (μFcm⁻² s^(α-1))	0,5	0,5	0,5	0,59(2,0)	0,8 (0,7)	-	-
R₃ (kΩcm²)	195 (4,0)	10 (7,0)	8,5 (7,0)	3,0 (6,5)	91 (2,5)	-	-
C₁ (μFcm⁻²)	17	-	-	-	-	0,02(5,0)	0,60(0,5)
X² (10⁻³)	4	0,2	0,1	0,05	0,15	8,5	2,5

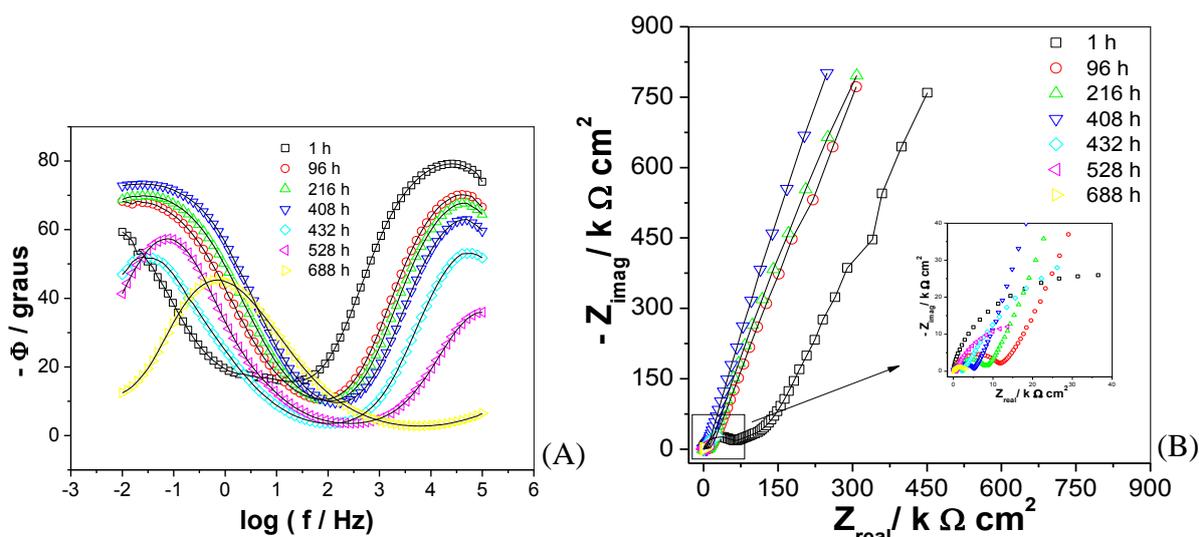


Figura 58 - Diagramas de impedância (A), Bode $-\phi$ versus $\log(f)$ e Nyquist (B) (símbolos), e circuito elétrico equivalente ajustado (linha sólida), para o aço carbono revestido com TEOS/MPTS com 500 ppm de Ce(IV), variando-se os tempos de imersão, em solução de NaCl 3,5%.

A Figura 59 apresenta os ajustes obtidos para a amostra contendo 700 ppm de Ce(IV). De acordo com os valores da Tabela 10, os circuitos propostos, apresentaram pequenos erros nos valores dos seus elementos, o que é demonstrado pelos resultados e aspectos das curvas de simulação (Figura 60 (linha sólida)), muito próximas das curvas experimentais para dos diagramas de EIS. Os circuitos ajustados, com os tempos de 1 à 72 h, são similares, e indicam a presença de três constantes de tempo, devido ao ajuste com três conjuntos CPE/R. Para

todos os casos, os ajustes foram obtidos utilizando o CPE, e obtendo-se $n \neq 1$ indicando uma superfície com distribuição de cargas irregular, um capacitor não ideal. A presença das três constantes, pode ser justificada pela CPE/R atribuída ao revestimento, CPE/R a formação de uma camada intermediária, formada por compostos de Ce(III) e Ce(IV), e CPE/R, atribuído a capacitância e resistência a transferência de carga do substrato. Com tempo de 144 h o circuito obtido, possui somente duas constantes de tempo, uma referente à formação de produtos de corrosão e a segunda atribuída ao substrato (Figura 59 A).

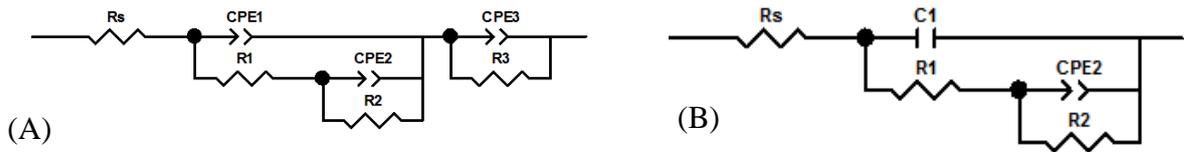


Figura 59 - Circuitos elétricos equivalentes, utilizados para ajustar os dados experimentais para o aço revestido com TEOS/MPTS com 700 ppm Ce(IV) . (A) Medidas de 1, 8, 24, 48, 72 h e (B) 144 h.

Tabela 10 – Valores dos ajustes do circuito elétrico equivalente realizado com os circuitos apresentados na figura 59, para as amostras revestidas com TEOS/MPTS com 700 ppm de Ce(IV) em NaCl 0,1 M. Os erros estimados de cada elemento são dados em parênteses.

Tempo(h)	1	8	24	48	72	144
R_s (Ωcm^2)	55 (9,5)	85 (6,0)	77 (1,0)	60 (2,5)	133	125
CPE_{1-T} ($\mu\text{Fcm}^{-2} \text{s}^{(a-1)}$)	0,07(10)	0,25 (3,5)	500(3,0)	700 (3,7)	47 (2,0)	-
CPE_{1-P} ($\mu\text{Fcm}^{-2} \text{s}^{(a-1)}$)	0,84 (1,5)	0,75 (0,5)	0,6 (1,0)	0,55 (1,2)	0,5	-
R_1 ($\text{k}\Omega\text{cm}^2$)	1,45(7,5)	0,9 (0,7)	0,3 (3,0)	1,0 (3,0)	0,10 (2,0)	0,02
CPE_{2-T} ($\mu\text{Fcm}^{-2} \text{s}^{(a-1)}$)	3,8(7,0)	630 (0,2)	0,55 (2,5)	2,0 (4,0)	700 (8,0)	500 (0,8)
CPE_{2-P} ($\mu\text{Fcm}^{-2} \text{s}^{(a-1)}$)	0,6(3,0)	0,9 (1,7)	0,7 (0,5)	0,60(0,7)	1,0 (1,7)	0,7 (0,50)
R_2 ($\text{k}\Omega\text{cm}^2$)	3,0(5,0)	7,5 (9,0)	0,35 (0,5)	0,3 (0,75)	4,85 (8,5)	6,2 (1,8)
CPE_{3-T} ($\mu\text{Fcm}^{-2} \text{s}^{(a-1)}$)	150(0,5)	300(4,0)	670 (4,5)	600(3,5)	755 (7,0)	-
CPE_{3-P} ($\mu\text{Fcm}^{-2} \text{s}^{(a-1)}$)	0,50 (1,0)	0,5 (1,5)	0,95 (1,0)	0,95 (0,7)	0,55 (3,0)	-
R_3 ($\text{k}\Omega\text{cm}^2$)	41 (3,0)	17,5 (5)	6,5 (4,5)	7,0 (3,5)	7,0 (8,5)	-
C_1 (μFcm^{-2})	-	-	-	-	-	0,35 (10)
X^2 (10^{-3})	0,1	0,05	0,03	0,04	0,40	3,10

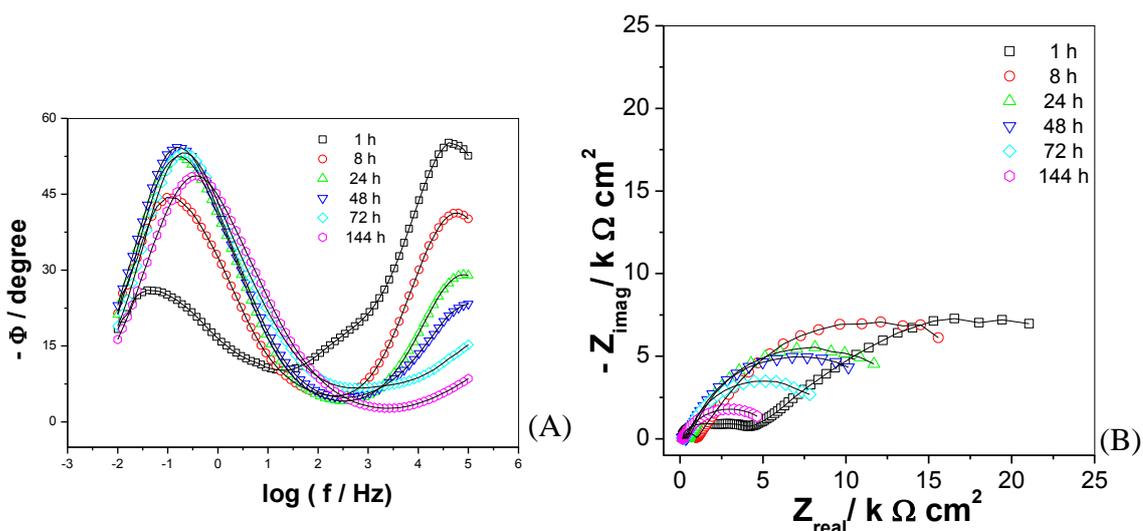


Figura 60 - Diagramas de impedância (A), Bode $-\phi$ versus $\log(f)$ e Nyquist (B) (símbolos), e circuito elétrico equivalente ajustado (linha sólida), para o aço carbono revestido com TEOS/MPTS com 700 ppm de Ce(IV), variando-se os tempos de imersão, em solução de NaCl 3,5%.

A Figura 61 apresenta os ajustes de circuito equivalente obtidos para as amostras dopadas com 900 ppm Ce(IV). De acordo com os ajustes, das medidas de 1 - 96 h apresentaram três constantes de tempo. No tempo de imersão de 172 h, duas constantes de tempo foram obtidas, uma referente aos produtos de corrosão, outra ao substrato.

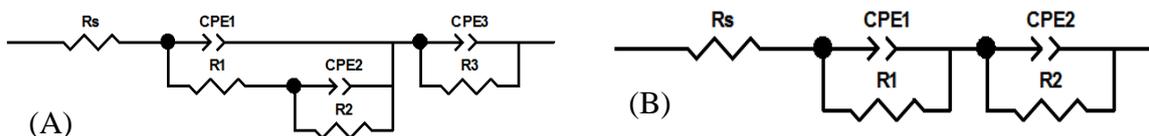


Figura 61 - Circuitos elétricos equivalente, utilizado para ajustar os dados experimentais para o aço revestido com TEOS/MPTS com 900 ppm Ce(IV) . (A) Medidas de 1, 8, 24, 48, 96 h e (B) 172 h.

Tabela 11 – Valores dos ajustes do circuito elétrico equivalente realizado com os circuitos apresentados na figura 61, para as amostras revestidas com TEOS/MPTS com 900 ppm de Ce(IV) em NaCl 0,1 M. Os erros estimados de cada elemento são dados em parênteses.

Tempo(h)	1	8	24	48	96	172
R_s (Ωcm^2)	53(5,2)	61(6,2)	85(2,5)	85 (1,7)	80 (4,5)	165
$CPE_1\text{-T}$ ($\mu\text{Fcm}^{-2} \text{s}^{(\alpha-1)}$)	0,03(5,0)	230(3,5)	0,15(3,5)	0,2 (2,5)	0,4 (7,7)	380(3,5)
$CPE_1\text{-P}$ ($\mu\text{Fcm}^{-2} \text{s}^{(\alpha-1)}$)	0,85 (0,8)	0,5	0,8 (0,5)	0,75 (0,3)	0,70 (1,0)	0,5
R_1 ($\text{k}\Omega\text{cm}^2$)	4,5 (4,5)	0,95(4,0)	0,90 (5,0)	0,8 (0,3)	0,4 (1,4)	0,3 (6,0)
$CPE_2\text{-T}$ ($\mu\text{Fcm}^{-2} \text{s}^{(\alpha-1)}$)	1,0 (5,0)	0,1 (3,0)	280 (7,15)	370 (4,5)	430(5,0)	400 (1,0)
$CPE_2\text{-P}$ ($\mu\text{Fcm}^{-2} \text{s}^{(\alpha-1)}$)	0,70(2,3)	0,77(0,4)	0,60 (2,8)	0,65 (1,8)	0,50(2,3)	0,75 (1,0)
R_2 ($\text{k}\Omega\text{cm}^2$)	5,60 (4,2)	2,0 (0,4)	0,4 (5,0)	0,34(3,5)	0,40 (4,3)	12 (2,5)
$CPE_3\text{-T}$ ($\mu\text{Fcm}^{-2} \text{s}^{(\alpha-1)}$)	200(0,80)	222(0,67)	260(0,40)	290(0,26)	367(0,39)	-
$CPE_3\text{-P}$ ($\mu\text{Fcm}^{-2} \text{s}^{(\alpha-1)}$)	0,64(0,85)	0,75(0,45)	0,79(0,28)	0,80(0,18)	0,81(0,24)	-
C_1 (μFcm^{-2})	-	-	-	-	-	-
R_3 ($\text{k}\Omega\text{cm}^2$)	58,16(3,44)	44,5(1,22)	26,80(0,63)	36,8(0,55)	19,6(0,55)	-
$W1\text{-R}$ ($\text{k}\Omega \text{cm}^2$)	-	-	-	-	-	-
$W1\text{-T}$ (Ωcm^2)	-	-	-	-	-	-
$W1\text{-P}$ (Ωcm^2)	-	-	-	-	-	-
X^2 (10^{-3})	0,20	0,10	0,08	0,03	0,05	2,8

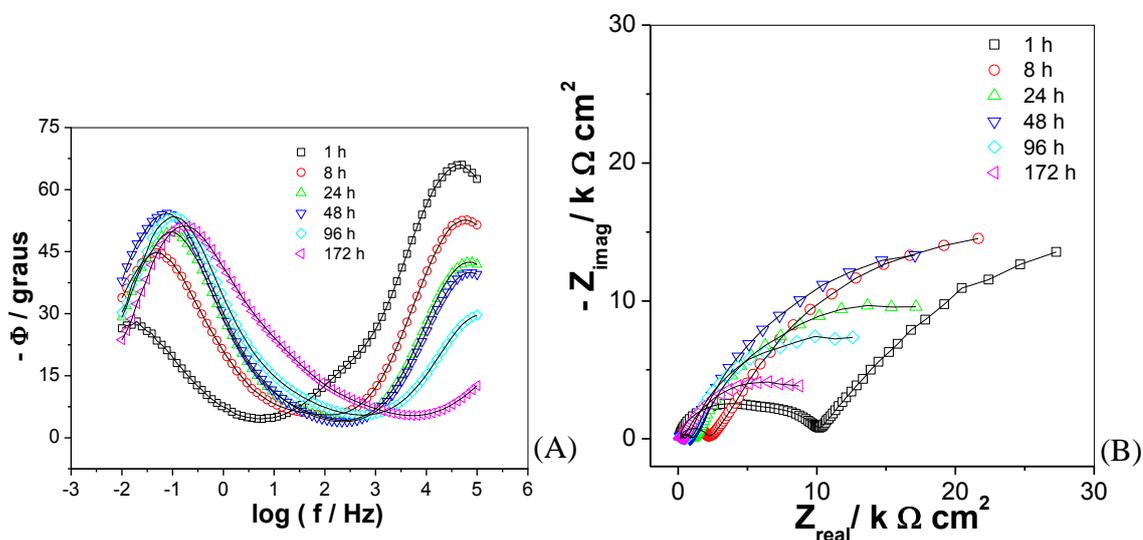


Figura 62 - Diagramas de impedância (A), Bode $-\phi$ versus $\log(f)$ e Nyquist (B) (símbolos), e circuito elétrico equivalente ajustado (linha sólida), para o aço carbono revestido com TEOS/MPTS com 900 ppm de Ce(IV), variando-se os tempos de imersão, em solução de NaCl 3,5%.

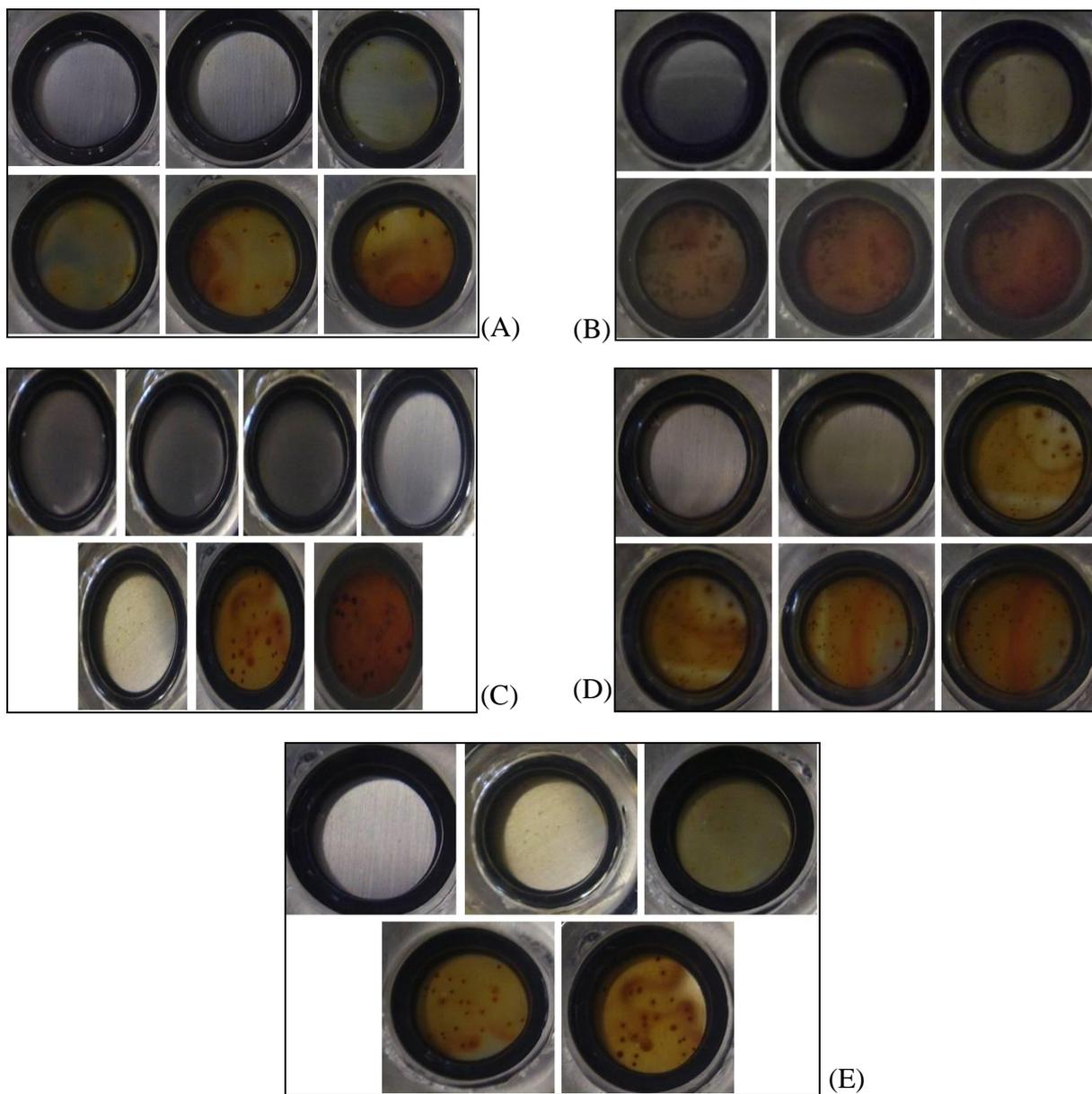


Figura 63 - Imagens obtidas das amostras de TEOS/MPTS com diferentes proporções de Ce(IV), nos respectivos dias das medidas de EIS. A) Branco, B) 300 ppm, C) 500 ppm, D) 700 ppm e 900 ppm.

6. CONCLUSÕES

De todas as técnicas eletroquímicas utilizadas neste trabalho, pode-se definir a EIS, como a ferramenta mais adequada para analisar os revestimentos híbridos. EIS é uma técnica não destrutiva, com isso os revestimentos podem ser avaliados com o decorrer do tempo, diferente da técnica de polarização, onde a passagem de corrente através da amostra, danifica o revestimento, impedindo uma avaliação das características do revestimento em tempos maiores. Através dos diagramas obtidos, pode-se ter uma idéia qualitativa, sobre a evolução do sistema revestimento/substrato e utilizando os dados das medidas, podem ser obtidos ajustes de circuitos elétricos equivalentes, que caracterizam quantitativamente os processos de corrosão, através do uso de elementos físicos, ajustados dentro de uma faixa de erro aceitável.

De acordo com as imagens de AFM, os filmes dopados com Ce(III), apresentam morfologia diferente, em que pequenas regiões na superfície, composta por materiais de diferentes fases, possivelmente formação de regiões ricas em materiais a base de cério (óxidos/hidróxidos), tornam o filme mais resistivo, protegendo o substrato.

Os estudos das amostras revestidas com filmes híbridos a base de TEOS/MPTS em meio de NaCl 3,5%, indicaram que o uso de quantidades de 900 ppm de Ce (III) e Ce(IV), fornecem maior proteção contra corrosão nas primeiras horas de imersão, no entanto com o aumento do tempo de imersão é observada uma diminuição acentuada da resistência a corrosão das amostras indicando a degradação parcial dos filmes. Os filmes dopados com menores concentrações forneceram uma menor resistência a corrosão nas primeiras horas de imersão e com o aumento do tempo de imersão uma diminuição gradativa da resistência do revestimento foi observada para os filme dopados com Ce(III) e Ce(IV).

Os resultados das medidas eletroquímicas, para os filmes de TEOS/MPTS dopados com Ce(IV) em meio de NaCl $0,1 \text{ mol L}^{-1}$, mostraram que os filmes quando modificados com 500 ppm de Ce(IV), fornecem uma maior proteção em relação aos demais, sendo que valores resistência de Z_{real} elevados, foram obtidos com até 17 dias de imersão.

Para os estudos das condições de obtenção dos filmes, a base de TEOS/GPTMS, melhores resultados foram alcançados para as amostras nas condições 1 e 3, quando foi utilizados a mistura de TEOS/GPTMS (5,0/3,2 mL), etanol/água (70/30 % V/V), temperatura de síntese de $55 \text{ }^\circ\text{C}$ e $\approx 25 \text{ }^\circ\text{C}$ com etapa de cura de $60 \text{ }^\circ\text{C}$ por 24 h e $160 \text{ }^\circ\text{C}$ por 3 h. Os estudos mostram, que a quantidade de água durante as reações de obtenção dos híbridos e a etapa de cura, tem influência na formação dos filmes, sendo que estes fatores, contribuem

para a formação de filmes mais protetores. A análise dos resultados das medidas eletroquímicas ainda mostram, que os revestimentos obtidos com maiores quantidades de TEOS, fornecem maior proteção ao substrato, possivelmente devido a formação de uma barreira mais densa que diminui o acesso de eletrólito ao substrato. Os estudos dos revestimentos de TEOS/GPTMS modificados com cério mostraram que os filmes quando dopados com 150 ppm de Ce(III) e Ce(IV) apresentaram maior proteção a corrosão em relação aos filme sem dopante e com 1500 ppm de cério.

As medidas de infravermelho, para os filmes de TEOS/GPTMS, indicam maiores intensidades das bandas referentes às ligações siloxanos (Si-O-Si), o que indica a formação de um o filme mais denso e reticulado, proporcionando uma diminuição da passagem de eletrólito até o substrato. Foi comprovado ainda através de medidas de TG/DTG, que a adição de íons Ce(III) e Ce(IV), proporciona um aumento da estabilidade térmica dos revestimentos em cerca de até 100 °C, em relação ao híbrido sem dopante, o que mostra que além do aumento da resistência a corrosão, os filmes quando dopados ainda são mais estáveis a altas temperaturas, o que seria interessante para diversas aplicações industriais.

A resistência à corrosão fornecida pelos diferentes filmes híbridos utilizados como revestimentos leva a conclusão que estes materiais podem ser empregados como pré-tratamento em aço carbonos. Servindo como uma primeira camada de revestimento aplicada ao substrato, fornecendo proteção e possibilitando ainda devido as suas características servir de base para a aplicação de um segundo tratamento de superfície, pois é comprovada sua fácil interação com matérias como tintas devido à fase orgânica destes materiais híbridos.

7. PERSPECTIVAS FUTURAS

- Examinar o comportamento das amostras de TEOS/GPTMS dopadas com outras concentrações de íons cério;
- Investigar a resistência contra corrosão dos revestimentos, híbridos em meios agressivos distintos;
- Continuar com o estudo sistemático das condições de obtenção dos filmes de TEOS/GPTMS;
- Realizar estudo estrutural sistemático sobre as amostras dopadas com Cério.

8. REFERÊNCIAS

- [1] OLIVEIRA, C. G.; FERREIRA, M.G. S. **Ranking high-quality paint systems using EIS. Part I: intact coatings.** Progress in Organic Coatings, v.53, p. 153–168, 2005.
- [2] OLIVEIRA, C.G.; FERREIRA, M.G. S. **Ranking high-quality paint systems using EIS. Part II: defective coatings.** Corrosion Science, v. 45, p. 139–147, 2003.
- [3] ASHASSI-SORKHABI, H.; SHAABANI, B.; SEIFZADEH, D. **Corrosion inhibition of mild steel by some schiff base compounds in hydrochloric acid.** Applied Surface Science. v. 239, 154–164, 2005.
- [4] TALATI, J. D.; DESAI, M. N.; SHAH, N. K. **Meta-Substituted aniline-N-salicylidenes as corrosion inhibitors of zinc in sulphuric acid.** Materials Chemistry and Physics, v. 93, p. 54–64, 2005.
- [5] KHALED, K.F.; HACKERMAN, N. **Investigation of the inhibitive effect of ortho-substituted anilines on corrosion of iron in 0.5 mol L⁻¹ H₂SO₄ solutions.** Materials Chemistry and Physics, v.82, p. 949–960, 2003.
- [6] AYTAC, A.; OZMEN, U.; KABASAKALOGLU, M. **Investigation of some Schiff bases as acidic corrosion of alloy AA3102.** Materials Chemistry and Physics, v. 89, p. 176–181, 2005.
- [7] BOLELLI, G.; CANNILLO, V.; LUSVARGHI, L.; RICCO, S. **Mechanical and tribological properties of electrolytic hard chrome and HVOF-sprayed coatings.** Surface & Coatings Technology, v. 200, p. 2995 – 3009, 2006.
- [8] OSBORNE, J.H. **Observations on chromate conversion coatings from a sol-gel perspective.** Progress in Organic Coatings, v. 41, p. 280–286, 2001.
- [9] JOSÉ, N. M.; PRADO, L. A. S. A. **Materiais híbridos orgânico-inorgânicos: preparação e algumas aplicações.** Química Nova, v. 28, n. 2, p. 281-288, 2005.
- [10] 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 galvanised steel.** Electrochimica Acta, v. 49, p. 2927-2935, 2004.
- [11] MATIENZO, L. J.; SHAFFER, D. K.; MOSHIER, W. C.; DAVIS, G. D. **Organic Corrosion Inhibitors to Improve the Durability of Adhesion Between Aluminum and Polymeric Coatings.** Polymeric Materials for Corrosion Control, v.22, p. 234–249, 1986.
- [12] PLUEDDEMANN, E. P.; PAPE, P. G.; BANK, H. M. **New Coupling Agents for Improved Corrosion-Resistant Composites.** Polymer Plast Technology Enginner, v. 25, p. 223-231, 1986.

- [13] LIN, T. J.; CHUN, B. H.; YASUDA, H. K.; YANG, D. J.; ANTONELLI, J. A. **Plasma polymerized organosilanes as interfacial modifiers in polymer-metal systems.** Journal Adhesion Science Technology, vol. 5, p.893-904, 1991.
- [14] HOLMES-FARLEY, S. R.; YANYO, L. C. **Adhesion promotion and corrosion prevention using thin anisotropic coatings.** Journal Adhesion Science Technology, vol. 5, p. 131-151, 1991.
- [15] DAVIS, S. R.; BROUGH, A. R.; ATKINSON, A. **Formation of silica/epoxy hybrid network polymers.** Journal Non-Crystals Solids, v. 315, p. 197-205, 2003.
- [16] UHLIG, H. H. **Corrosion and Corrosion Control 3^o Edição.** New York, 1971.
- [17] PEREZ, N. **Electrochemistry and Corrosion Science.** New York Kluwer Academic Publishers, 2004.
- [18] ROBERGE, P. R. **Handbook of Corrosion Engineering.** New York: McGraw-Hill, 1999.
- [19] SHREIR, L. L.; JARMAN, R. A.; BURSTEIN, G. T. **Corrosion metal Environment Reactions,** v. 1, 3^o Edição,. Oxford: Editora B.H., 1994.
- [20] ZHANG, H.; XIAO-GANG, L.; CUI-WEI D.; HUI-BIN Q. **Corrosion behavior and mechanism of the automotive hot-dip galvanized steel with alkaline mud adhesion.** International Journal of Minerals, Metallurgy and Materials, v. 16, n.4, p. 414-421, 2009.
- [21] YADAV, A. P.; NISHIKATA, A.; TSURU, T. **Electrochemical impedance study on galvanized steel corrosion under cyclic wet-dry conditions—influence of time of wetness.** Corrosion Science, v. 46, p. 169–181, 2004.
- [22] **História do aço.** PUC Rio de Janeiro. Disponível em: <http://www.maxwell.lambda.ele.puc-rio.br/3667/3667_3.PDF>. Dezembro de 2002. Acesso dia 27/04/2012.
- [23] **Aços carbono.** Centro Universitário Padre Anchieta Controle de Processos Químicos Ciência dos Materiais 2007. Disponível em: <<http://xa.yimg.com/kq/groups/21784460/447799220/name/aco+carbono.pdf>>. Acesso dia 25/04/2012.
- [24] **Alloy, Carbon and High Strength Low Alloy Steels: Semifinished for Forging; Hot Rolled Bars and Cold Finished Bars, Hot Rolled Deformed and Plain Concrete Reinforcing Bars Steel Products Manual.** American Iron and Steel Institute, 1986.
- [25] **Plates; Rolled Floor Plates: Carbon, High Strength Low Alloy, and Alloy Steel. Steel Products Manual.** American Iron and Steel Institute, 1985.
- [26] **Carbon and Low-Alloy Steels.** ASM Handbook, Properties and Selection: Irons, Steels, and High Performance Alloys, 1990.

- [27] 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 and technology*. v.10, n 6, p. 639-664, 2005.
- [28] ILER, R. K. *The chemistry of Silica*. Wiley, New York, 1979.
- [29] HIRATSUKA, R. S.; SANTILLI, C. V.; PULCINELLI, S. H. **O processo sol-gel: Uma visão físico-química**. *Química Nova*, v. 18, p. 171-180, 1995.
- [30] ZOPPI, R. A.; NUNES, S. P. **Uso do Processo Sol-Gel na Obtenção de Materiais Híbridos Organo-Inorgânicos: Preparação, Caracterização e Aplicação em Eletrólitos de Estado Sólido**. *Polímeros: Ciência e Tecnologia*, p. 27-36, 1997.
- [31] WANG, D.; BIERWAGEN, G. P. **Sol-gel coatings on metals for corrosion protection**. *Progress in Organic Coatings*, v. 64, p. 327-338, 2009.
- [32] KRON, J.; DEICHMANN, K. J.; ROSE, K. **Sol-gel derived hybrid materials as functional coatings for metal surfaces. Self-healing properties of new surface treatments**. European Federation of Corrosion Publications, 2011.
- [33] LOYT, D. A.; SHEA, K. J. **Bridged Polysilsesquioxanes. Highly Porous Hybrid Organic-Inorganic Materials**. *Chemical Review*, v. 95, p.1431-1442, 1995.
- [34] ZUCCHI, F.; GRASSI, V.; FRIGNANI, A.; TRABANELLI, G. **Inhibition of copper corrosion by silane coatings**. *Corrosion Science*, v. 46, p. 2853-2865, 2004.
- [35] SANJABI, S. **Corrosion behavior of organically modified silicates coatings**. *Anti-Corrosion Methods and Materials*, v.58, p. 245-249, 2011.
- [36] SILVA, F. S.; de MELO, H. G.; SUEGAMA, P. H. **Electrochemical study of carbon steel coated with hybrid film based on the TEOS / GPTMS**. In: Sociedade Brasileira de Pesquisa de Materiais, 2012, Florianópolis. *Surface Engineering: protective coatings and modified surfaces*. Florianópolis: SBPMAT, 2012.
- [37] SANCHEZ, C.; RIBOT, F. **Design of Hybrid Organic-Inorganic Materials Synthesized Via Sol-Gel Chemistry**. *New Journal Chemical*, v. 18, 1007-1047. 1994
- [38] BRINKER, C. J.; SCHERRER, G. W. *Sol-Gel Science, the Physics and Chemistry of Sol-Gel Processing*, Academic: San Diego, 1990.
- [39] WOO, H.; REUCROFT, P. J.; JACOB, R. J. J. **Electrodeposition of organofunctional silanes and its influence on structural adhesive bonding**. *Adhesion Science Technology*, v. 7, p. 681-697, 1993.
- [40] PLUEDDEMANN, E. P. **Silane Coupling Agents**, 2 ed. Plenum Press, New York, 1991.
- [41] GENTIL, V. **Corrosão**. Rio de Janeiro: Livros Técnicos e Científicos, 1996.

- [42] MONTEMOR, M. F.; FERREIRA, M. G. S. **A review on the use of nanostructured and functional organosilane coatings modified with corrosion inhibitors as environmentally friendly pre-treatments for metallic substrates Self-healing properties of new surface treatments.** European Federation of Corrosion Publications, n 58, 2011.
- [43] CHOU, T. P.; CHANDRASEKARAN, C.; CAO, G. Z. J. **Sol-Gel-Derived Hybrid Coatings for Corrosion Protection.** Sol-Gel Science Technology, v. 26, p. 321-327, 2003.
- [44] CHICO, B.; GALVAN, J. C.; FUENTE, D. de la; 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, p. 45–53, 2007.
- [45] RAPS, D.; HACK, T.; WEHR, J.; ZHELUDKEVICH, M. L.; BASTOS, A.C.; FERREIRA, M. G. S.; NUYKEN, O. **Electrochemical study of inhibitor-containing organic–inorganic hybrid coatings on AA2024** Corrosion Science, v. 51, p. 1012–1021, 2009.
- [46] LAMAKA, S. V.; MONTEMOR, M. F.; GALIO, A. F.; ZHELUDKEVICH, M. L.; TRINDADE, C.; DICK, L. F.; FERREIRA, M. G. S. **Novel hybrid sol-gel coatings for corrosion protection of AZ31B magnesium alloy.** Electrochimica Acta, v. 53, 4773–4783, 2008.
- [47] METROKE, T. L.; KACHURINA, O.; KNOBBE, E. T. **Spectroscopic and corrosion resistance characterization of GLYMO–TEOS Ormosil coatings for aluminum.** Progress in Organic Coatings, v. 44, p. 295–305, 2002.
- [48] SARMENTO, V. H. V.; SCHIAVETTO, M. G.; HAMMER, P.; BENEDETTI, A. V.; FUGIVARA, C. S.; SUEGAMA, P. H.; PULCINELLI, S. H.; SANTILLI, C. V. **Corrosion protection of stainless steel by polysiloxane hybrid coatings prepared using the sol-gel process.** Surface & Coatings Technology, v. 204, p. 2689–2701, 2010.
- [49] HAMMER, P.; SCHIAVETTO, M. G.; SANTOS, F. C.; BENEDETTI, A. V.; PULCINELLI, S. H.; SANTILLI, C. V. **Improvement of the corrosion resistance of polysiloxane hybrid coatings by cerium doping.** Journal of Non-Crystalline Solids, v. 356, p. 2606–2612, 2010.
- [50] PALOMINO, L. E. M.; SUEGAMA, P. H.; AOKI, I. V.; MONTEMOR, M. F.; de MELO, H.G. **Electrochemical study of modified cerium-silane bi-layer on Al alloy 2024-T3.** Corrosion Science, v. 51, p. 1238-1250, 2009.
- [51] SUEGAMA, P. H.; de MELO, H.G.; BENEDETTI, A. V. ; AOKI, I. V. **Influence of cerium (IV) ions on the mechanism of organosilane polymerization and on the improvement of its barrier properties.** Electrochimica Acta, v. 54, p. 2655-2662, 2009.
- [52] PALOMINO ; L. E. M.; SUEGAMA, P. H.; AOKI, I. V.; PÁSZTI, Z.; de MELO, H. G. **Investigation of the corrosion behaviour of bilayer cerium-silane pre-treatment on Al 2024-T3 in 0,1mol L⁻¹ NaCl.** Electrochimica Acta, v. 52, p. 7496-7505, 2007.

- [53] SUEGAMA, P. H.; SARMENTO, V. H. V.; MONTEMOR, M. F.; BENEDETTI, A. V.; de MELO, H. G.; AOKI I. V.; SANTILLI C. V. **Effect of cerium (IV) ions on the anticorrosion properties of siloxane-poly(methyl methacrylate) based film applied on tin coated steel.** *Electrochimica Acta*, p. 55, p. 5100–5109, 2010.
- [54] HALEY, T. J. **Pharmacology and toxicology of the rare earth elements.** *Journal Pharmacology Science*, v. 54, p. 633-670, 1965.
- [55] RIVERA, B. F.; JOHNSON, B. Y.; O'KEEFE, M. J.; FAHRENHOLTZ, W. G. **Deposition and characterization of cerium oxide conversion coatings on aluminum alloy 7075-T6.** *Surface and Coatings Technology*, v. 176, p. 349–356, 2004.
- [56] MONTEMOR, M. F.; TRABELSI, W.; ZHELUDEVICH, M.; FERREIRA, M. G. S. **Modification of bis-silane solutions with rare-earth cations for improved corrosion protection of galvanized steel substrates.** *Progress in Organic Coatings*, v. 57, p. 67–77, 2006.
- [57] TRABELSI, W.; CECILIO, P.; FERREIRA, M. G. S.; MONTEMOR, M. F. **Electrochemical assessment of the self-healing properties of Ce-doped silane solutions for the pre-treatment of galvanised steel substrates.** *Progress in Organic Coatings*, v. 54, p. 276–284, 2005.
- [58] OZTURK, T.; CAKMAK, I. **Synthesis of Block Copolymers via Redox Polymerization Process: A Critical Review.** *Iranian Polymer Journal*, v. 16 (8), p. 561-581, 2007.
- [59] NAGARAJAN S.; SRINIVASON K. S. V. **Redox polymerization process: An efficient tool for the synthesis of block copolymers.** *Europe Polymer Journal*, v. 30, p. 113-119, 1994.
- [60] FERNANDERZ, M. D.; FERNANDEZ, M. J.; GUZMAN, G. M. **Study of the morphology of poly(methyl methacrylate) as polymerized by the redox system Ce(IV)–isopropyl alcohol.** *Journal Polymer Science, Part. A Polymer Chemistry*. v. 27, p.3439-3450, 1989.
- [61] ASSEFA, Z.; HAIRE, R. G.; CAULDER, D. L.; SHUH, D. K. **Correlation of the oxidation state of cerium in sol–gel glasses as a function of thermal treatment via optical spectroscopy and XANES studies.** *Spectrochimica Acta Part A*, v. 60, p. 1873–1881, 2004.
- [62] HINTON, B.R.W; ARNOTT, D.R.; RYAN, N.E. **The inhibition of aluminum alloy corrosion by cerous cations.** *Metals Forum*, v. 7, p. 211-217, 1984.
- [63] WILSON, L. ; HINTON, B. R. W. **A Method of Forming a Corrosion Resistant Coating.** Patent. WO 88y06639. 1988.

- [64] CAMPESTRINI, P.; TERRYNA, H.; HOVESTAD, A.; de WITA, J. H. W. **Formation of a cerium-based conversion coating on AA2024: relationship with the microstructure.** Surface and Coatings Technology, v. 176, p. 365–381, 2004.
- [65] ZHONG, X.; LI, Q.; HU, J.; YANG, X.; LUO, F.; DAI, Y. **Effect of cerium concentration on microstructure, morphology and corrosion resistance of cerium–silica hybrid coatings on magnesium alloy AZ91D.** Progress in Organic Coatings, v. 69, p. 52–56, 2010.
- [66] ZHELUDKEVICH, M. L.; SERRA, R.; MONTEMOR, M. F.; YASAKAU, K. A.; MIRANDA SALVADO, I. M.; FERREIRA M. G. S. **Nanostructured sol–gel coatings doped with cerium nitrate as pre-treatments for AA2024-T3 corrosion protection performance.** Electrochimica Acta, v. 51, p. 208–217, 2005.
- [67] WEI, X.; RUILIN, M.; CHANG, M.; TIANLAN, P. **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, p. 117-122, 2010.
- [68] SCHIAVETTO, M. G. **Desenvolvimento de revestimentos híbridos do sistema siloxano-PMMA com aplicações anticorrosivas.** Dissertação de Mestrado Universidade Estadual Paulista “Júlio de Mesquita Filho” UNESP Araraquara. p. 91-98, 2009.
- [69] WOLYNEC, S. **Técnicas Eletroquímicas em Corrosão.** EdUsp, São Paulo, 2003.
- [70] MCCAFFERTY, E. **Validation of corrosion rates measured by the Tafel extrapolation method.** Corrosion Science, v. 47, p. 3202–3215, 2005.
- [71] BOCKRIS, J. O.; REDDY, A. K. N. **Modern eletrochemistry 2B.** 2º Edição, 2004.
- [72] ENOS, D. G.; SCRIBNER, L. L. **The Potentiodynamic Polarization Scan, Technical Report 33.** Solartron Instruments a division of Solartron Group Ltd, 1997.
- [73] **Basics of electrochemical Impedance Spectroscopy.** Application Note Gamry instruments, 2005.
- [74] BONORA, P. L.; DEFLORIAN, F.; FEDRIZZI, L. **Electrochemical impedance spectroscopy as a tool for investigating underpaint corrosion.** Electrochimica Acta, v. 41, n.7/8, p. 1073-1082, 1996.
- [75] ORAZEM, M. E.; TRIBOLLET, B. **Electrochemical Impedance Spectroscopy.** John Wiley & Sons, Hoboken, New Jersey, 2008.
- [76] BOWEN, W. R.; HILAL, N. **Atomic Force Microscopy In Process Engineering.** 1º Edição. Oxford, Burlington,USA, 2009.
- [77] UNNO, K.; SHIBATA, T.; MAKINO, E. **Micromachining of diamond probes for atomic force microscopy applications.** Sensors Actuators, v. 88, p 247–255, 2001.

- [78] KULISCH, W.; MALAVE, A.; LIPPOLD, G.; SCHOLTZ, W.; MIHALCEA, C.; OESTERSCHULZE, E. **Fabrication of integrated diamond cantilevers with tips for SPM applications, Diamond.** *Related Materials*, v. 6, p. 906–911, 1997.
- [79] AKIYAMA, T.; STAUFER, U.; DE ROOIJ, N. F.; HOWALD, L.; SCANDELLA, L. **Lithographically defined polymer tips for quartz tuning fork based scanning probe microscopes.** *Microelectronic Enginner*, v. 58, p. 769–773, 2001.
- [80] JALILI, N.; LAXMINARAYANA, K. **A review of atomic force microscopy imaging systems: application to molecular metrology and biological sciences.** *Mechatronics*, v. 14, p. 907–945, 2004.
- [81] IONASHIRO, M. Giolito: **Fundamentos de Termogravimetria Analise Térmica Diferencial Calorimetria Exploratória Diferencial.** Editora Giz, 2004.
- [82] SKOOG, D. A.; HOLLER, J. F.; NIEMAN, T. A. **Princípios de Análises instrumentais.** 5^o Edição, Editora McGrawHill, 2001.
- [83] TRABELSI, W.; CECILIO, P.; FERREIRA, M. G. S.; MONTEMOR, M. F. **Surface evaluation and electrochemical behaviour of doped silane pre-treatments on galvanised steel substrates.** *Progress in Organic Coatings* v. 59, p. 214-223, 2007.
- [84] YAGCI, C.; YILDIZ, U. **Redox polymerization of methyl methacrylate with allyl alcohol 1,2-butoxylate-block-ethoxylate initiated by Ce(IV)/HNO₃ redox system.** *Europe Polymer Journal*, v. 41, p. 177-184, 2005.
- [85] ZHU, D.; VAN OOIJ, W. J. **Corrosion protection of metals by water-based silane mixtures of bis-trimethoxysilylpropyl] amine and vinyltriacetoxysilane.** *Progress in Organic Coatings*, v. 49, p. 42-53, 2004.
- [86] SAWYER, D. T.; SOBKOWIAK, A.; ROBERTS, J. L. **Electrochemistry for Chemists.** Wiley Interscience, New York, 1995.
- [87] WRIGHT, J. D.; SOMMERDIJK, N. A. J. **Sol–Gel Materials Chemistry and Applications.** CRC Press, Overseas Publishers Association, 2001.
- [88] GUGLIELMI, M. **Sol-gel coatings on metals.** *Journal Sol–Gel Science. Technology*, v. 8, p. 443-449, 1997.
- [89] WEN, J.; WILKES, G. L. **Organic/inorganic hybrid network materials by the sol-gel approach.** *Chemical Materials*, v. 8, p. 1667-1681, 1996.
- [90] FRANQUET, A.; de LAET, J.; SCHRAM, T.; TERRYN, H.; SUBRAMANIAN, V.; VAN OOIJ, W. J.; VERECKEN, J. **Determination of the thickness of thin silanes films on aluminium surfaces by means of spectroscopy ellipsometry.** *Journal Thin Solid Films*, v. 348, p. 37-45, 2001.

- [91] FRANQUET, A.; TERRY, H.; VEREECKEN, J. **Composition and thickness of non-functional organosilane films coated on aluminium studied by means of IRSE**. Thin Solid Films, v. 441, p. 76-84, 2003.
- [92] SHI, H.; LIU, F.; HAN, E. **Corrosion behaviour of sol-gel coatings doped with cerium salts on 2024-T3 aluminum alloy**. Materials Chemistry and Physics, v. 124, p. 291-297, 2010.
- [93] 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 em Engenharia. Escola Politécnica da USP, São Paulo, 2006.
- [94] OLIVEIRA, M. F. **Estudo da Influência de organo-silanos na resistência a corrosão de aço-carbono por meio de técnicas eletroquímicas**. Tese Doutorado em Engenharia. Escola Politécnica da USP, São Paulo, 2006.
- [95] VAN WESTING, E. P. M.; FERRARI, G. M.; de WITT, J. H. W. **The determination of coating performance with impedance measurements II. Water uptake of coatings**. Corrosion Science, v. 36, n. 6, p. 957-977, 1994.