

Universidade Estadual Paulista
“Júlio de Mesquita Filho”
UNESP

“Desenvolvimento de revestimentos híbridos do sistema siloxano-PMMA com aplicações anticorrosivas”.

Mateus Geraldo Schiavetto

Dissertação de Mestrado

Orientador: Peter Hammer

Co-Orientador: Celso Valentim Santilli

- Araraquara 2009 -

MATEUS GERALDO SCHIAVETTO

“Desenvolvimento de revestimentos híbridos do sistema siloxano-PMMA com aplicações anticorrosivas”.

Dissertação apresentada ao Instituto de Química da Universidade Estadual Paulista “Júlio de Mesquita Filho”, Campus de Araraquara, para obtenção do título de Mestre em Química (Área de Concentração: Físico-Química).

Orientador: Peter Hammer

Co-Orientador: Celso Valentim Santilli

DADOS CURRICULARES **Mateus Geraldo Schiavetto**

1. DADOS PESSOAIS

Nascimento: 21 de Outubro de 1982

Nacionalidade: Brasileiro

Naturalidade: Matão - SP

Estado Civil: Casado

Filiação: Vanderlei Carlos Schiavetto e Aparecida de Fátima Lugli

Endereço: Rua Armando Gamberini, 655, Matão/SP

E-mail: mateusiq@yahoo.com.br

2. FORMAÇÃO ACADÊMICA

2.1 Licenciatura Plena em Química

Universidade Estadual Paulista “Júlio de Mesquita Filho” - Concluído em Dezembro de 2006.

2.2 Ensino Médio

Escola Municipal Prof. Adelino Bordignon. Matão/SP. Concluído em Dezembro de 2000.

2.3 Ensino Fundamental

Escola Municipal Prof. Adelino Bordignon. Matão/SP. Concluído em Dezembro de 1997.

3. PRODUÇÃO CIENTÍFICA NO PERÍODO

3.1. Trabalhos submetidos a periódicos indexados no período:

1) SARMENTO, V. H. V.; SCHIAVETTO, M. G.; HAMMER, P.; BENEDETTI, A. V.; FUGIVARA, C. S.; PULCINELLI, S. H.; SANTILLI, C. V. Corrosion protection of stainless steel by polysiloxane hybrid coatings prepared using the sol-gel process. **Surface & Coatings Technology**, 2009.

3.2. Resumos expandidos publicados em congressos científicos no período:

1) BERTHOLDO R.; SILVA, A. O.; SCHIAVETTO, M. G.; BORGES B. H. V.; ROMERO, M. A.; RIBEIRO, S. J. L.; MESSADDEQ, Y. Fabrication and analysis of self-assembled photonic crystals structures. **SBMO/IEEE MTT-S International Microwave and Optoelectronics Conference**, Salvador/BA, 2007.

3.3. Resumos publicados em congressos científicos no período:

1) SARMENTO, V. H. V.; SCHIAVETTO, M. G.; HAMMER, P.; PULCINELLI, S. H.; SANTILLI, C. V. Corrosion protection of stainless steel by siloxane-PMMA hybrid coatings prepared by sol-gel process. **IV ISNCS2007- IV International Symposium on Non-Crystalline Solids / VIII Brazilian Symposium on Glass and Related Materials**, Aracaju/SE, 2007.

2) BERTHOLDO, R.; SCHIAVETTO, M. G.; RIBEIRO, S. J. L.; MESSADDEQ, Y. Preparation of the three-dimensional colloidal crystals from monodispersed latex spheres. **IV ISNCS2007 – IV International Symposium on Non-Crystalline Solids / VIII Brazilian Symposium on Glass and Related Materials**, Aracaju/SE, 2007.

3) SEGURA, D. F.; SCHIAVETTO, M. G.; BERTHOLDO, R.; RIBEIRO, S. J. L.; MESSADDEQ, Y. Preparation of colloidal crystals three-dimensional films starting monodispersed latex spheres. **IV ISNCS2007 – IV International Symposium on Non-Crystalline Solids / VIII Brazilian Symposium on Glass and Related Materials**, Aracaju/SE, 2007.

4) SEGURA, D. F.; SCHIAVETTO, M. G.; BERTHOLDO, R.; RIBEIRO, S. J. L.; MESSADDEQ, Y. Preparação de cristais fotônicos 3D a partir de esferas monodispersas de látex. **SBQ Regional Interior Paulista Waldemar Saffioti**, Franca/SP 2007.

5) SCHIAVETTO, M. G.; HAMMER, P.; DOS SANTOS, F. C.; PULCINELLI, S. H.; BENEDETTI, A. V.; SANTILLI, C. V. The improvement of corrosion resistance of polysiloxane hybrid coatings by cerium doping. **XII PNCS – XII Physics on Non-Crystalline Solids**, Foz do Iguaçu/PR, 2009.

6) DOS SANTOS, F. C.; SCHIAVETTO, M. G.; SARMENTO, V. H. V.; HAMMER, P.; PULCINELLI, S. H.; BENEDETTI, A. V.; SANTILLI, C. V. Corrosion protection of stainless steel by organic–inorganic hybrid coatings. **XI ICAM – International Conference on Advanced Materials**, Rio de Janeiro/RJ, 2009.

“Sabemos que todas as coisas cooperam para o bem daqueles que amam a Deus, daqueles que são chamados segundo o seu propósito.”
(carta do apóstolo Paulo aos Romanos, capítulo 8 verso 28)

Dedico...

à minha mãe que sempre
acreditou em mim e à minha
esposa por ser sábia e fiel.

AGRADECIMENTOS

Primeiramente a Deus, o autor da vida!

Aos meus pais, Vanderlei e Fátima, os quais amo muito.

A Lili, minha esposa, pelo amor, carinho, cuidado e por me completar.

A todos os meus familiares pelo incentivo e injeções de ânimo.

Ao Prof. Dr. Peter Hammer, pela orientação e por ter confiado em meu trabalho.

Ao Prof. Dr. Celso V. Santilli, pela co-orientação.

À Profa. Dra. Sandra H. Pulcinelli, pelo auxílio e disposição.

Ao Prof. Dr. Assis V. Benedetti, pela ajuda nos ensaios eletroquímicos.

Ao Prof. Dr. Victor Hugo, pelos conhecimentos compartilhados e pela paciência.

Ao Fábio, pela disposição e companheirismo.

A Rose, pelo auxílio no início do trabalho.

À Patrícia Suegama pela colaboração na reta final.

Ao Hernane, amigo mais chegado que um irmão, pela amizade e exemplo de vida.

A todos do GFQM: Roberto, Eduardo, Bruno, Marinalva, Leandro, Cláudio, Ione, Ricardo, Hudson, Douglas, Flávia, Éderson...

Aos colegas do GEMat: Dilton, Elivélton, Adriano, Fabíola, Paloma, Daniel, Antônio...

Ao Bruno pelas medidas de Análise Térmica.

Ao Nivaldo e a Silvia pelas medidas de RMN.

A todas as funcionárias da seção de Pós-Graduação, pela atenção.

A todas as funcionárias da Biblioteca, pelo ótimo atendimento sempre.

A todos os professores e funcionários do Instituto de Química.

Aos líderes e amigos da Comunidade Cristã Monte Santo.

A todos os colegas do Banco Nossa Caixa.

A todos os amigos que, quer seja de perto ou mesmo de longe, estiveram sempre presentes.

A todos os demais que contribuíram de forma direta ou indireta para a realização deste trabalho.

RESUMO

Revestimentos híbridos orgânico-inorgânicos preparados pelo processo sol-gel são considerados como uma boa alternativa para a passivação da superfície do aço, em substituição a compostos a base de cromo que apresentam problemas ambientais devido a sua alta toxicidade. Filmes híbridos a base de polisiloxano foram depositados em substratos de aço inoxidável 316L por *dip-coating* a partir de um sol preparado via catálise ácida com a hidrólise e co-policondensação do tetraetoxi silano (TEOS) e 3-metacriloxipropil trimetoxi silano (MPTS), seguido da polimerização radicalar dos grupos metacrilato. Características estruturais do híbrido a base de polisiloxano foram estudadas por ressonância magnética nuclear (RMN) de ^{13}C e ^{29}Si , espectroscopia de fotoelétrons induzida por raios X (XPS), calorimetria exploratória diferencial (DSC) e análise termogravimétrica (TG) em função da razão TEOS/MPTS, que variou entre 0 e 2. Os resultados de RMN e TG mostraram para a amostra com razão TEOS/MPTS = 2 um alto grau de polimerização e policondesação maior que 85% e uma estabilidade térmica de até 415 °C. Todos os filmes apresentaram boa adesão e a morfologia foi analisada por microscopia de força atômica (AFM) e microscopia óptica. A eficiência contra a corrosão dos filmes depositados sobre o aço inoxidável foi investigada por XPS, espectroscopia de impedância eletroquímica (EIS) e curvas potenciodinâmicas de polarização, após a imersão das amostras em meio salino neutro e acidificado. Os resultados mostraram uma eficiente proteção do aço no meio salino. Os efeitos anticorrosivos da incorporação de íons cério IV no híbrido a base de siloxano foram estudados por XPS e testes eletroquímicos que mostraram melhorias na proteção contra a corrosão dos filmes modificados com Ce^{4+} .

Palavras-chave: revestimentos híbridos, polisiloxano, aço inoxidável, íons Ce IV, proteção contra corrosão.

ABSTRACT

Organic-inorganic hybrid coatings prepared by the sol-gel process are considered as a good alternative for the passivation of steel surfaces, substituting chromium compounds, which present environmental problems due to their high toxicity. Polysiloxane-based hybrid were deposited on 316L stainless steel substrates by dip-coating in a sol prepared by acid-catalyzed hydrolytic co-polycondensation of tetraethoxysilane (TEOS) and 3-methacryloxy propyltrimethoxysilane (MPTS), followed by radical polymerization of methacrylic moieties. Structural features of the polysiloxane-based hybrids were studied using ^{13}C and ^{29}Si nuclear magnetic resonance (NMR), X-ray photoelectron spectroscopy (XPS), differential scanning calorimetry (DSC) and thermogravimetric analysis (TGA), as a function of the TEOS/MPTS ratio, which ranged between 0 and 2. The NMR and TGA results indicated for the hybrid film with a TEOS/MPTS ratio of 2 a high degree of polymerization and polycondensation, of up to 85% and elevated thermal stability up to 415 °C. All films presented good adhesion and morphological analyses were performed by atomic force microscopy (AFM) and optical microscopy. The efficiency of the corrosion protection of hybrid-coated stainless steel was investigated by XPS, electrochemical impedance spectroscopy (EIS) and potentiodynamic polarization curves, after immersion of the samples in a neutral saline and acidified environment. The results have shown an efficient protection of the steel surface in saline solution. The effects of the incorporation of cerium IV ions in polysiloxane-based hybrid were studied by XPS and electrochemical tests and the results indicate the improvement on the protective properties against corrosion of the films modified by Ce^{4+} .

Key-words: hybrid coatings, polysiloxane, stainless steel, Ce IV ions, corrosion protection.

LISTA DE FIGURAS

FIGURA 1 - Esquema de classificação para várias ligas ferrosas.....	23
FIGURA 2 - Esquema representativo das diferentes formas de corrosão.....	30
FIGURA 3 - Diferentes materiais que podem ser obtidos via PSG.....	34
FIGURA 4 - Esquema das cinco etapas envolvidas na formação do filme por <i>dip-coating</i>	35
FIGURA 5 - Representação de híbridos orgânico-inorgânicos de (a) Classe I; (b) Classe II e (c) Classe III.....	36
FIGURA 6 - Fórmulas estruturais dos compostos que foram utilizados na síntese do híbrido.....	44
FIGURA 7 - Espectros de RMN de ^{29}Si para os híbridos P0, P1 e P2.....	56
FIGURA 8 - Representação genérica das estruturas para os diferentes grupos T^{J} e Q^{J}	56
FIGURA 9 - Ilustração das posições (a), (b) e (c) e (a'), (b') e (c') para o grupo metacrilato não polimerizado e polimerizado, respectivamente.....	57
FIGURA 10 - Espectros de RMN de ^{13}C para os híbridos P0, P1 e P2.....	58
FIGURA 11 - Curvas de DSC para os híbridos P0, P1 e P2.....	59
FIGURA 12 - Curvas de TGA e DTG para os híbridos P0, P1 e P2.....	60
FIGURA 13 - Espectro de XPS para C1s, O1s e Si2p para os híbridos P0, P1 e P2.....	61

- FIGURA 14** - Imagem topográfica obtida por AFM para o filme híbrido P2.....63
- FIGURA 15** - Espectros de RMN de ^{29}Si para o híbrido não dopado P2 e para os híbridos dopados Ce02, Ce1 e Ce6.....64
- FIGURA 16** - Espectro de alta resolução para o elemento Ce $3d_{3/2}$ e Ce $3d_{5/2}$, obtido a partir do CAN.....65
- FIGURA 17** - Espectro de alta resolução para o elemento Ce $3d_{3/2}$ e Ce $3d_{5/2}$, obtido para as amostras (a) Ce6, (b) Ce1 e (c) Ce02.....66
- FIGURA 18** - Espectro de XPS para o filme P2 exposto em NaCl 3,5% em diferentes intervalos de tempo (a) antes, (b) 18 dias e (c) 32 dias.....71
- FIGURA 19** - Espectro de XPS para Fe 2p da superfície do aço 316L (a) antes (90°), (b) após 36 dias (90°) e (c) após 36 dias (30°) de exposição em solução salina NaCl 3,5%.....74
- FIGURA 20** - Espectro de XPS para Cr 2p da superfície do aço 316L (a) antes (90°), (b) após 36 dias (90°) e (c) após 36 dias (30°) de exposição em solução salina NaCl 3,5%.....75
- FIGURA 21** - Espectro de XPS para O 1s da superfície do aço 316L (a) antes (90°), (b) após 36 dias (90°) e (c) após 36 dias (30°) de exposição em solução salina NaCl 3,5%.....77
- FIGURA 22** - Monitoramento de E_{oc} com o tempo para aço não revestido e revestido com os híbridos P0, P1 e P2 em solução de NaCl 3,5%.....78
- FIGURA 23** - Diagramas de impedância experimental com o tempo para o aço não revestido em solução de NaCl 3,5% (sal) (a) Nyquist, (b) Módulo de Bode e (c) $-\phi$ em função do log f e em solução de NaCl

0,05 mol L⁻¹ + H₂SO₄ 0,05 mol L⁻¹ (sal/ácido) (d) Nyquist, (e) Módulo de Bode e (f) -φ em função do log f79

FIGURA 24 - Diagramas de impedância experimental com o tempo (a) Nyquist, (b) Módulo de Bode e (c) -φ em função do log f, para aço e aço revestido com os híbridos P0, P1 e P2 em solução de NaCl 3,5%.....80

FIGURA 25 - Diagramas de impedância experimental com o tempo (a) Nyquist e (b) Módulo de Bode e (c) -φ em função do log f, para filme P2 em solução de NaCl 3,5%.....82

FIGURA 26 - Imagem de microscopia óptica da superfície do filme P2 após (A) 18 dias e (B) 32 dias de exposição em solução de NaCl 3,5%....83

FIGURA 27 - Diagramas de impedância experimental com o tempo (a) Nyquist (b) Módulo de Bode e (c) -φ em função do log f, para filme P2 em solução de NaCl 3,5% (sal) e NaCl 0,05 mol L⁻¹ + H₂SO₄ 0,05 mol L⁻¹ (sal/ácido).....85

FIGURA 28 - Curvas de polarização para aço não revestido e revestido com os híbridos P0, P1 e P2 em (a) solução de NaCl 3,5% e (b) solução de NaCl 0,05 mol L⁻¹ + H₂SO₄ 0,05 mol L⁻¹.....87

FIGURA 29 - Imagem de microscopia óptica da superfície dos filmes (a) P2 antes da polarização potenciodinâmica em solução NaCl 3,5% e (b) P2, (c) P0 e (d) P1 após a polarização potenciodinâmica em solução NaCl 3,5%.....90

FIGURA 30 - Monitoramento de E_{OC} com o tempo para os filmes híbridos dopados Ce02, Ce1 e Ce6 e não dopado P2 em solução de NaCl 3,5%.....91

FIGURA 31 - Diagramas de impedância experimental com o tempo (a) Nyquist (b) Módulo de Bode e (c) $-\phi$ em função do $\log f$, para os híbridos dopados CeO₂, Ce1 e Ce6 em solução de NaCl 3,5%.....93

FIGURA 32 - Diagramas de impedância experimental com 18 dias de exposição em solução de NaCl 3,5% para o aço não revestido e para P2, CeO₂ 1dip e CeO₂ 3dip (a) Nyquist (b) Módulo de Bode e (c) $-\phi$ em função do $\log f$94

FIGURA 33 - Curvas de polarização para o aço não revestido e revestido com os filmes CeO₂, Ce1, Ce6 e P2 em NaCl 3,5%.....95

FIGURA 34 - Espectro de XPS para o filme CeO₂ exposto em NaCl 3,5% em diferentes intervalos de tempo (a) antes, (b) 16 dias e (c) 32 dias.....96

LISTA DE TABELAS

- TABELA 1** - Composições de cinco ligas de aço comuns ao carbono com baixo teor de carbono e três aços de alta resistência e baixa liga.....24
- TABELA 2** - Elementos de liga em aços inoxidáveis.....25
- TABELA 3** - Características e propriedades dos aços inoxidáveis.....28
- TABELA 4** - Características fundamentais dos principais tipos de corrosão....31
- TABELA 5** - Comparação entre a composição nominal e as concentrações obtidas por XPS dos filmes híbridos depositado em aço 316L preparados com razão TEOS/MPTS = 0 (P0), 1 (P1) e 2 (P2) e o filme P2 após 18 dias em solução de 3,5 % NaCl.....60
- TABELA 6** - Espessura dos filmes P0, P1 e P2 depositados sobre aço AISI 316L por dip-coating, cada qual com 3 depósitos.....63
- TABELA 7** - Espessura dos filmes CeO₂, Ce1 e Ce6 depositados sobre aço AISI 316L por dip-coating, cada qual com 1 depósito.....65
- TABELA 8** - Comparação da concentração atômica dos elementos C, Si, O e Ce nas amostras P2, Ce6, Ce1, CeO₂ antes e CeO₂ após 27 dias em NaCl 3,5%.....68
- TABELA 9** - Comparação da concentração nominal e experimental obtida por XPS para o aço 316L polido e após de exposição de 5, 18 e 36 dias em solução de NaCl 3.5%.....73
- TABELA 10** - Potenciais de corrosão estimados para o aço não revestido e revestido com os filmes híbridos P0, P1 e P2 em solução de NaCl 3,5%.....88

TABELA 11 - Potenciais de corrosão estimados para o aço não revestido e revestido com os filmes híbridos P0, P1 e P2 em solução NaCl 0,05 mol L ⁻¹ + H ₂ SO ₄ 0,05 mol L ⁻¹	89
--	----

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

ABNT	Associação Brasileira de Normas Técnicas
AFM	Microscopia de força atômica
Ag	Prata
AgCl	Cloreto de prata
AISI	Instituto Americano do Ferro e do Aço
Al	Alumínio
ASTM	Sociedade Americana para Testes e Materiais
B	Boro
BPA	Bisfenol A
BPO	Peróxido de benzoíla
BTSE	Bis-1,2-[trietoxisilil] etano
C	Carbono
CAN	Nitrato de cério e amônio
CaO	Óxido de cálcio
C _D	grau de policondensação
Ce	Cério
Ce(NO ₃) ₃ ·6H ₂ O	Nitrato de cério hexahidratado
Ce(OH) ₃	Hidróxido de cério III
Cl ⁻	Cloreto
Cl	Cloro
cm	centímetro
Co	Cobalto
CPS	Contagem por segundo
Cr	Cromo
Cr ₂ O ₃	Óxido de cromo (III)
Cu	Cobre
d	profundidade de detecção
DSC	Calorimetria exploratória diferencial
e ⁻	Elétron
E _B	Energia de ligação
E _{corr}	Potencial de corrosão
EIS	Espectroscopia de impedância eletroquímica
E _{OC}	Potencial de circuito aberto
eV	elétron volt
F	Faraday
Fe	Ferro
Fig.	Figura
g	grama
GPTMS	3-glicidoxipropil trimetoxi silano
H	Hidrogênio
h	hora
H ₂ O	Água
H ₂ SO ₄	Ácido sulfúrico
HEMA	2-hidroxietil metacrilato
HNO ₃	Ácido nítrico
Hz	hertz
i	corrente elétrica
KCl	Cloreto de potássio

KSCN	Tiocianato de potássio
L	litro
Mg	Magnésio
min.	minuto
MMA	Metacrilato de metila
$(\text{NH}_4)_2\text{Ce}(\text{NO}_3)_6$	Nitrato de cério e amônio
Mn	Manganês
Mo	Molibdênio
MPTS	3-metacriloxipropil trimetoxi silano
MTES	Metiltrietoxi silano
N	Nitrogênio
Na_2SO_4	Sulfato de sódio
NaCl	Cloreto de sódio
NaOH	Hidróxido de sódio
Nb	Nióbio
Ni	Níquel
nm	nanômetro
O	Oxigênio
OH	Hidroxila
Ormosil	Silanos organicamente modificados
P	Fósforo
P_2O_5	Pentóxido de fósforo
PMMA	Poli(metacrilato de metila)
ppm	Partes por milhão
PSG	Processo sol-gel
S	Enxofre
s	segundo
Se	Selênio
Si	Silício
Te	Telúrio
TEOS	Tetraetoxi silano
TG	Análise termogravimétrica
Ti	Titânio
TMOS	Tetrametoxi silano
TMS	Tetrametil silano
TPOZ	Tetrapropóxido de zircônio
tTMSPH	Tris(trimetilsilil) fosfato
UNSS	Sistema de Numeração Uniforme
V	Vanádio
V	volt
VTMS	Viniltrietoxi silano
W	Tungstênio
XPS	Espectroscopia de fotoelétrons induzida por raios X
Z	Impedância
Zn	Zinco
Zr	Zircônio
ZrO_2	Zircônia
μm	micrômetro
Δ	Delta

SUMÁRIO

I. INTRODUÇÃO	22
I.1 - AÇO INOXIDÁVEL.....	24
I.2 - CORROSÃO.....	29
I.3 - REVESTIMENTOS HÍBRIDOS.....	32
I.3.1 - HÍBRIDOS NÃO DOPADOS.....	36
I.3.2 - HÍBRIDOS DOPADOS.....	39
I.4 - OBJETIVOS.....	41
II. PARTE EXPERIMENTAL	43
II.1 - PREPARAÇÃO DO HÍBRIDO.....	43
II.2 - DEPOSIÇÃO DOS FILMES HÍBRIDOS.....	44
II.3 - ANÁLISE ESTRUTURAL E MORFOLÓGICA.....	45
II.4 - ENSAIOS DE CORROSÃO.....	46
II.5 - MÉTODOS DE CARACTERIZAÇÃO: PRINCÍPIOS E PARÂMETROS EXPERIMENTAIS.....	46
II.5.1 - ESPECTROSCOPIA DE FOTOELÉTRONS INDUZIDA POR RAIOS X (XPS).....	46
II.5.2 - RESSONÂNCIA MAGNÉTICA NUCLEAR (RMN).....	47
II.5.3 - ANÁLISE TERMOGRAVIMÉTRICA (TG).....	48
II.5.4 - CALORIMETRIA EXPLORATÓRIA DIFERENCIAL (DSC).....	48
II.5.5 – PERFILOMETRIA.....	49
II.5.6 - TESTE DE ADESÃO.....	49
II.5.7 - POTENCIAL DE CIRCUITO ABERTO (E_{oc}).....	50
II.5.8 - CURVAS DE POLARIZAÇÃO.....	51
II.5.9 - ESPECTROSCOPIA DE IMPEDÂNCIA ELETROQUÍMICA (EIS).....	51
II.5.10 - MICROSCOPIA ÓPTICA.....	52
II.5.11 - MICROSCOPIA DE FORÇA ATÔMICA (AFM).....	53
III. RESULTADOS E DISCUSSÃO: PROPRIEDADES ESTRUTURAIS	55
III.1 - HÍBRIDOS NÃO DOPADOS.....	55
III.2 - HÍBRIDOS DOPADOS.....	63

IV. RESULTADOS E DISCUSSÃO: ANÁLISE DE PROCESSOS CORROSIVOS.....	70
IV.1 - HÍBRIDOS NÃO DOPADOS.....	70
IV.2 - HÍBRIDOS DOPADOS.....	91
V. CONCLUSÕES.....	100
VI. PERSPECTIVAS.....	102
REFERÊNCIAS.....	103

CAPÍTULO I

Introdução

I. INTRODUÇÃO

O uso de alguns metais bem como a combinação dos mesmos em certas ligas tem sido amplamente explorado pelo homem ao longo dos séculos. O conhecimento desenvolvido em torno destes materiais e o aperfeiçoamento das técnicas utilizadas desde a extração, transformação e obtenção têm contribuído de maneira extraordinária para um melhor desempenho do ponto de vista econômico e energético, além de somar praticidade e comodidade às mais simples tarefas do dia-a-dia.

A revolução industrial, por exemplo, foi alicerçada sobre o ferro, o qual foi amplamente empregado em projetos de construção e transporte. Outros exemplos mais comuns podem ser extraídos do convívio habitual com alguns metais e suas ligas em nosso cotidiano. Uma minuciosa análise dos objetos e utensílios presentes ao nosso redor é capaz de nos levar prontamente à identificação destes materiais, os quais constituem desde belas esculturas esculpidas em bronze; passando por plantas industriais, implantes ortopédicos e artigos de cozinha confeccionados em aço; e até mesmo modernas aeronaves construídas com ligas de alumínio, etc [1-6].

Em meio ao uso disseminado dos metais e suas ligas em nossas atividades, sem dúvida alguma o aço tem se destacado devido à sua empregabilidade nos mais diversos segmentos da vida moderna, sendo de grande serventia tanto para indivíduos comuns, quanto apresentando aplicações com finalidades tecnológicas e industriais.

O aço comum nada mais é que uma liga metálica composta essencialmente por ferro (Fe) e carbono (C), com porcentagens deste último variando entre 0,008 e 2,14%. Outros elementos também podem estar presentes nas ligas Fe-C, resultando em um grande número de ligas, as quais diferem na composição e/ou microestrutura e cujas propriedades mecânicas se relacionam ao teor de C. Alguns dos aços mais comuns, como os de baixa liga, são classificados de acordo com a concentração de C, sendo conhecidos os tipos com baixo, médio e elevado teor de C, como pode ser visto na Figura 1. Também existem subclasses dentro de cada grupo, as quais estão relacionadas à presença de outros elementos de liga [1].

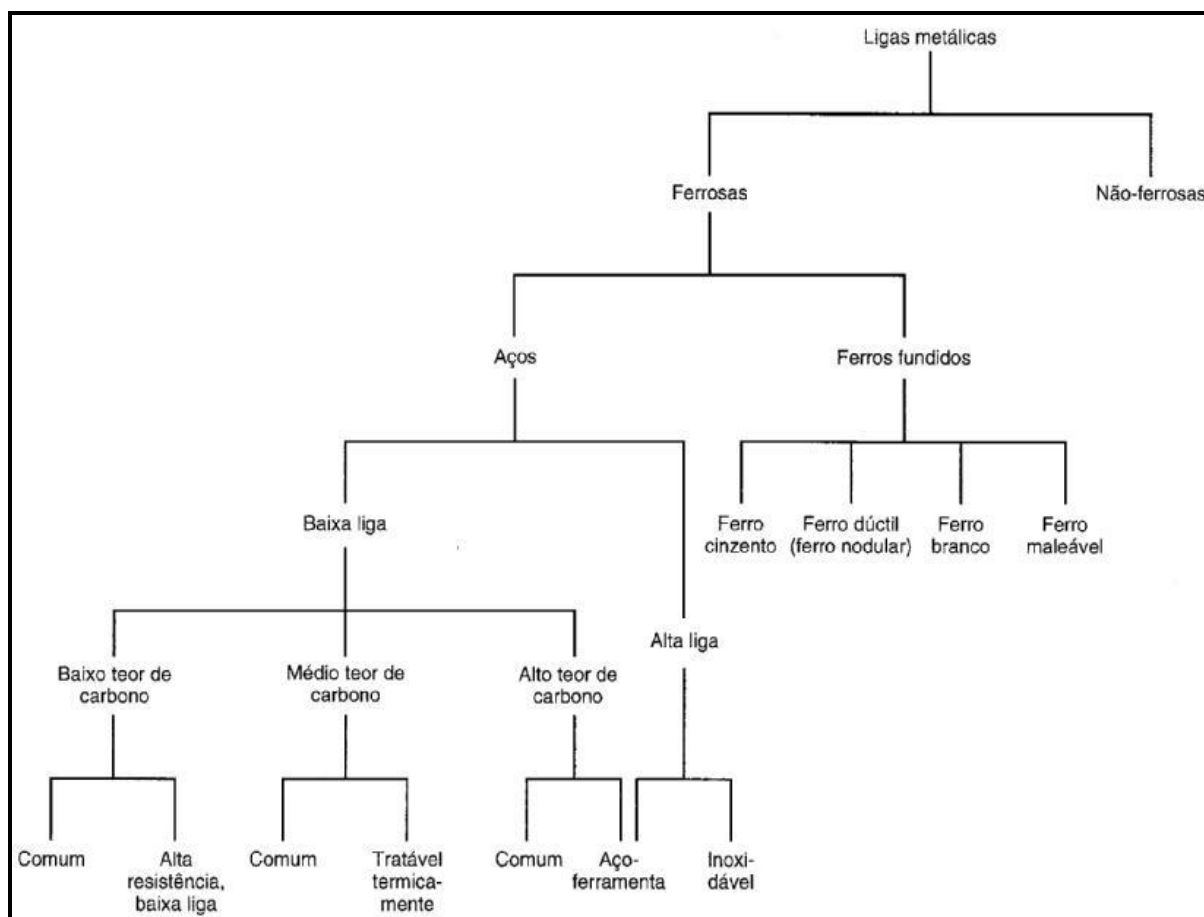


FIGURA 1 - Esquema de classificação para várias ligas ferrosas [1].

Além dos componentes básicos de liga, Fe e C, os aços comuns ao C podem apresentar em sua composição outros elementos químicos, conforme mostrado na Tabela 1. Alguns podem ser prejudiciais, como o enxofre (S) e o fósforo (P), provenientes da sucata, do minério ou do combustível utilizado no processo de fabricação e acabam por interferir nas propriedades físicas do aço, deixando-o quebradiço. Outros são adicionados intencionalmente, como é o caso dos elementos níquel (Ni), cromo (Cr), molibdênio (Mo), entre outros, visando melhorar algumas características da liga, como, por exemplo, aumentar a sua resistência mecânica, ductibilidade, dureza ou facilitar algum processo de fabricação [1,7].

Dentre os mais variados tipos de ligas de aço um destaque especial merece ser dado aos aços inoxidáveis, os quais são classificados como aços de alta liga e caracterizados por apresentar quantidades consideráveis de Cr e Ni [1].

TABELA 1 - Composições de cinco ligas de aço comuns ao carbono com baixo teor de carbono e três aços de alta resistência e baixa liga [adaptado de 1].

<i>Designação</i>		<i>Composição (%)</i>		
<i>Número AISI</i>	<i>Número UNS</i>	<i>C</i>	<i>Mn</i>	<i>Outros</i>
<i>Aços Comuns ao Carbono com Baixo Teor de Carbono</i>				
1010	G10100	0,10	0,45	
1020	G10200	0,20	0,45	
A36	K02600	0,29	1,00	0,20 Cu (mín.)
A516 Classe 70	K02700	0,31	1,00	0,25 Si
<i>Aços com Alta Resistência e Baixa Liga</i>				
A440	K12810	0,28	1,35	0,30 Si (máx.), 0,20 Cu (mín.)
A633 Classe E	K12002	0,22	1,35	0,30 Si, 0,08 V, 0,02 N, 0,03 Nb
A656 Classe 1	K11804	0,18	1,60	0,60 Si, 0,1 V, 0,20 Al, 0,015 N

I.1 - AÇO INOXIDÁVEL

Apesar de Michael Faraday ter preparado ao acaso algumas ligas de aço inoxidável, juntamente com um fabricante de instrumentos científicos ainda no século XIX, relatos históricos registram que estas ligas foram descobertas de forma inusitada logo nas primeiras décadas do século XX. Foi por volta de 1912 que o inglês Harry Brearly começou a investigar, a pedido de alguns fabricantes de armas, uma liga metálica que apresentasse maior resistência ao desgaste ocasionado no interior dos canos das armas de fogo. Desta forma, os estudos iniciais de Brearly tinham como motivação elucidar uma liga que pudesse oferecer maior resistência à erosão. Contudo, em suas observações, ele notou que certa liga metálica a base de Fe e Cr apresentava melhor resistência à corrosão frente a alguns meios agressivos e acabou por batizar esta liga dando-lhe o nome de "*stainless steel*", cuja tradução ao pé da letra significa "aço que não mancha". A aplicação deste novo material foi imediata, tendo como destino à confecção de talheres, que até então eram fabricados a partir de aços comuns ao C e corroíam com facilidade [8].

Após um ano dos relatos de Brearly, Eduard Maurer na Alemanha, estudando uma liga de Fe-Cr, que continha além dos elementos da liga de Brearly cerca de 8% de Ni, observou que o material apresentava resistência a

vapores agressivos, utilizados em seu laboratório, por períodos superiores há alguns meses [8].

Desde os primeiros relatos sobre as ligas de aço inoxidável, no início do século XX, o entendimento a respeito das mesmas evoluiu consideravelmente, principalmente com o estabelecimento da indústria e com a Segunda Guerra Mundial, até chegar aos dias de hoje, onde os campos de aplicação destas ligas são cada vez mais usuais, variados e abundantes, sendo que seu consumo vem crescendo rapidamente, chegando a ocupar áreas que anteriormente eram atendidas por outros tipos de materiais [7].

Podemos compreender as ligas de aço inoxidável como sendo basicamente ligas ferrosas, com baixos teores de C e apresentando no mínimo aproximadamente 11% de Cr. Todavia, as ligas de aço inoxidável podem apresentar em suas composições muitos outros elementos químicos e as propriedades físico-químicas destes aços são influenciadas de acordo com a quantidade e natureza destes elementos [9].

A Tabela 2 agrupa os elementos de liga e relaciona a contribuição dos mesmos para as propriedades apresentadas por uma liga de aço inoxidável.

TABELA 2 - Elementos de liga em aços inoxidáveis [7].

Elementos	Contribuição às ligas de aço inoxidável
Ferro (Fe)	Elemento básico, podendo variar entre 50 a 87% nas ligas.
Cromo (Cr)	Elemento básico, principal responsável pela resistência à corrosão destas ligas. Teor mín.:11-12%. Teor máx.: 27-28%.
Carbono (C)	Elemento básico, necessário para conferir resistência mecânica a estas ligas. Presente em quantidades pequenas, que variam de 0,02 a 1,5%.
Níquel (Ni)	Após o Cr, elemento fundamental em conferir resistência à corrosão. Teor médio varia entre 8 a 12%.
Silício (Si)	Normalmente um elemento residual existente em quantidades inferiores a 1%. A adição voluntária de Si (1-1,5%), favorece a resistência a oxidação em altas temperaturas.
Manganês (Mn)	Existente nestas ligas em teores que podem estar ao redor de 1% e alcançar um máximo de 2%. Em adições voluntárias de

	5 a 10%, serve como elemento em substituição ao Ni.
Molibdênio (Mo)	Sua presença melhora a resistência frente a diversos tipos de corrosão localizada e incrementa as propriedades mecânicas. Seus limites de adição vão desde 1 a 7%.
Cobre (Cu)	Elemento residual. Se adicionado, seu teor deve ser bastante limitado (1 a 3%), pois sua presença provoca inconvenientes no processo de transformação à quente do aço.
Titânio (Ti) e Nióbio (Ni)	Elementos residuais ou se adicionados, os fazem em pequenas quantidades, geralmente inferiores a 1%. Atuam como estabilizadores, eliminam o risco de corrosão intergranular e têm influência favorável sobre a resistência mecânica.
Alumínio (Al), Tungstênio (W), Vanádio (V) e Cobalto (Co)	São elementos residuais ou de adição em teores inferiores a 1%. Sua utilidade é melhorar a resistência à oxidação em altas temperaturas.
Nitrogênio (N)	Elemento residual ou de adição em solução sólida, máx. 0,3%. Melhora consideravelmente as propriedades mecânicas. Tem efeito favorável sobre certos tipos de corrosão localizada.
Enxofre (S)	Sempre estará presente nestas ligas e geralmente sua presença é nociva. Teor médio encontrado: 0,025%.
Selênio (Se) e Telúrio (Te)	Elementos de adição em pequenas quantidades (0,1 a 0,3%). Se adicionados junto com S, melhoram a maquinabilidade desta ligas.
Cério (Ce)	Elemento de adição em pequena quantidade (0,3%) fazendo parte de uma mistura de outras terras raras. Confere melhora na resistência a oxidação em altas temperaturas.
Boro (B)	Elemento normalmente nocivo para as transformações à quente. Pode atuar como capturador de nêutrons (2 a 4%) em aplicações nucleares.
Fósforo (P)	Sempre estará presente nestas ligas, porém em conteúdo baixíssimo. Geralmente sua presença é nociva. Teor médio encontrado: 0,035%.

Os aços inoxidáveis podem apresentar diversas classes, as quais estão relacionadas ao comportamento destas ligas, quer seja do ponto de vista mecânico ou no que diz respeito a sua resistência a corrosão. As estruturas básicas são três: martensita, ferrita e austenita, contudo, também podem ocorrer estruturas combinadas, sendo que as mais comuns são as estruturas mixtas: ferrita com martensita e ferrita com austenita (usualmente denominada “duplex”), como mostrado na Tabela 3.

Os aços inoxidáveis são normalmente classificados de acordo com os sistemas de numeração do Instituto Americano do Ferro e do Aço (AISI - *American Iron and Steel Institute*), Sistema de Numeração Uniforme (UNS - *Unified Numbering System*), entre outros. O sistema da AISI é o mais utilizado e nele a maioria das ligas de aço inoxidável possui uma classificação com três dígitos. Os aços austeníticos fazem parte das séries 200 e 300, enquanto que a série 400 designa tanto aços ferríticos quanto martensíticos. A série UNS, por sua vez, possui um maior número de ligas que a AISI, pois incorpora inclusive os aços inoxidáveis desenvolvidos recentemente. Nesta série, os aços inoxidáveis são representados pela letra S, seguida de cinco números, sendo que os três primeiros são os mesmos da numeração AISI, quando houver. Os dois últimos algarismos serão 00 se o aço for um aço comum à designação AISI e diferentes se apresentarem alguma característica peculiar reconhecida pela UNS. Há ainda no Brasil a classificação estabelecida pela ABNT (Associação Brasileira de Normas Técnicas) que é baseada nos sistemas norte-americanos [10].

Neste trabalho de mestrado o aço inoxidável AISI 316L foi escolhido como parte do sistema em estudo por ser uma liga que combina propriedades, como, por exemplo, aceitável biocompatibilidade e excelente resistência mecânica, além de sua fabricação ser de baixo custo e possuir inúmeras aplicações funcionais, tais como em instalações industriais, próteses ortopédicas, instrumentos cirúrgicos, bens de consumo e meios de transporte [11-13].

TABELA 3 - Características e propriedades dos aços inoxidáveis [7-8].

Classes	Aplicações	Características / Propriedades
Martensita ex.: AISI: 403, 405, 410, 416, 422, 431.	Válvulas, bombas, parafusos usinados e fechaduras, engrenagens, porcas, instrumentos de medida; etc.	Alta resistência mecânica, alta dureza e baixa ductibilidade. Contém de 12 a 17% de Cr e 0,1 a 0,5% de C. Podem atingir diversos graus de dureza de acordo com o tratamento térmico. São ferromagnéticos e de estrutura cristalina hexagonal compacta.
Ferrita ex.: AISI: 409, 429, 430, 434, 442, 446.	Revestimento de câmaras de combustão para motores a diesel, sistemas exaustores de veículos automotores, calhas; etc	Não podem ser endurecidos por tratamento térmico, sendo basicamente utilizados nas condições de recozido. São ferromagnéticos. Contém de 16 a 30% de Cr e tendem a ser mais frágeis quanto maior for a quantidade de Cr. Malha cristalina: cúbica de corpo centrado.
Austenita ex.: AISI: 201, 205, 304, 304L, 316, 316L, 330, 348.	Utensílios domésticos, fins estruturais, tubos de vapor, agitadores, peças expostas à atmosfera marítima, processamento alimentos, etc.	Excelente resistência à corrosão. Possuem uma ampla faixa de propriedades mecânicas, oferecendo boa ductilidade e resistência a altas e/ou baixíssimas temperaturas, além de boa soldabilidade. Não podem ser endurecidos por tratamento térmico. Não são ferromagnéticos. Sua malha cristalina é cúbica de face centrada.
Duplex ex.: UNS: S31803, S32304, S32750 e AISI: 312.	Indústrias de gás, petroquímicas, polpa e papel, dutos, unidades de dessanillização e dessulfuração, etc.	Baixo teor de C (<0,03%) e teores típicos de Cr e Ni que variam entre 20 e 30% e 5 e 8%, respectivamente. Sua estrutura comporta 30-70% de ferrita e 70-30% de austenita. São ferromagnéticos. Podem ser endurecidos por deformação a frio.

Entretanto, mesmo com uma gama variada de ligas de aço inoxidável, as quais se distinguem quanto à estrutura, composição, técnicas de fábrica, etc, a corrosão continua sendo o grande empecilho quando se trata da

durabilidade destes materiais. E por mais que a expressão inoxidável possa transmitir a idéia de um material resistente às mais violentas reações corrosivas, os aços inoxidáveis são passíveis de sofrer corrosão acentuada ao entrar em contato com quantidades reduzidas de íons cloretos e soluções ácidas em geral [11,14].

I.2 - CORROSÃO

De um modo geral pode-se entender a corrosão como um processo resultante da ação do meio, aliada ou não a esforços mecânicos, sobre um determinado material, causando sua deterioração. A primeira associação que se faz é com a “ferrugem”, camada de cor marrom-avermelhada que se forma em superfícies metálicas. Apesar da estreita relação com os metais, esse fenômeno também pode ocorrer em outros materiais, como concreto, borracha, madeira, entre outros. Sem que se perceba, processos corrosivos estão presentes direta ou indiretamente no nosso cotidiano, podendo ocorrer em utensílios de uso geral, automóveis, eletrodomésticos, instalações industriais, aparelhos ortopédicos, próteses, etc [15].

Do ponto de vista econômico, os prejuízos causados atingem custos extremamente altos, resultando em consideráveis desperdícios de investimento. Estima-se que uma parcela superior a 30% do aço produzido no mundo seja usado para reposição de peças, partes de equipamentos e instalações deterioradas pela corrosão [14,16]. Cientificamente, o termo corrosão tem sido empregado para designar o processo de destruição total, parcial, superficial ou estrutural de um material, geralmente metálico, por um ataque químico ou eletroquímico e pode ocorrer sob diferentes formas (ou tipos). Alguns dos principais tipos de corrosão são exemplificados na Figura 2 e Tabela 4.

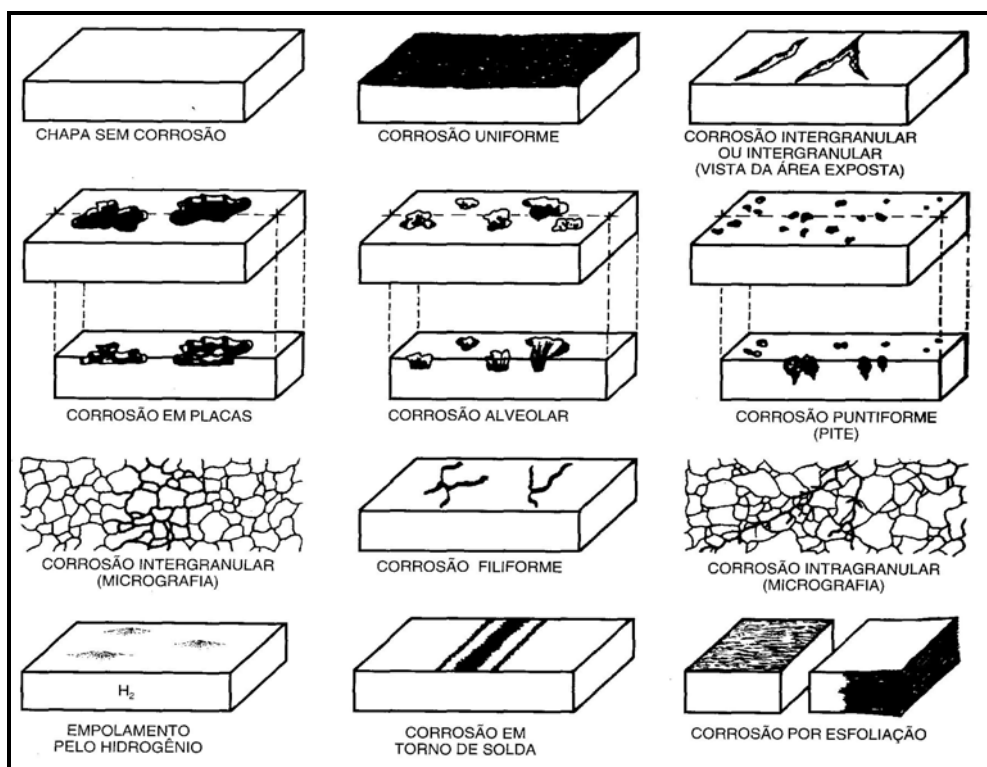


FIGURA 2 - Esquema representativo das diferentes formas de corrosão [14].

No caso das ligas de aço inoxidável, em particular a liga AISI 316L, objeto de estudo neste trabalho, uma das principais formas de corrosão que acomete este material é a corrosão por pite (ou puntiforme) [17-18].

Sendo a corrosão, em geral, um processo espontâneo, está constantemente transformando os materiais metálicos de modo que a durabilidade e desempenho dos mesmos deixam de satisfazer os fins a que se destinam.

Os elementos em seu estado metálico apresentam uma condição termodinâmica instável e tendem a mudar para uma condição estável pela formação de óxidos, hidróxidos, sais, etc, como exemplificado pelas equações químicas 1, 2 e 3 abaixo no caso do alumínio, onde o elétron é representado por e^- :

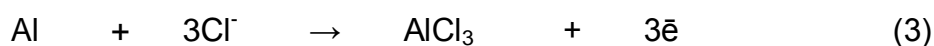
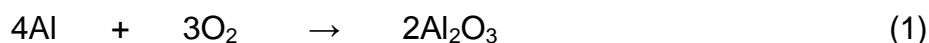


TABELA 4 - Características fundamentais dos principais tipos de corrosão [14].

Formas de Corrosão	Características Fundamentais
Uniforme	Corrosão se desenvolve por toda a extensão da superfície, ocasionando perda uniforme da espessura.
Por placas	Formação de placas com escavações. Não se estende por toda superfície; localizada em algumas regiões.
Alveolar	Corrosão se processa na superfície produzindo sulcos semelhantes a alvéolos, com fundo arredondado e profundidade geralmente menor que seu diâmetro.
Puntiforme (Pite)	Cavidades que se processam em pontos ou pequenas áreas localizadas na superfície. Apresentam o fundo em forma angulosa e profundidade geralmente maior que seu diâmetro.
Intergranular	Ocorre entre os grãos da rede cristalina do material metálico, o qual perde suas propriedades mecânicas, podendo sofrer fraturas mediante esforços.
Intragranular	Corrosão se processa nos grãos da rede cristalina, o qual perde suas propriedades mecânicas, podendo fraturar à menor solicitação mecânica.
Filiforme	Ocorre sob a forma de finos filamentos, não profundos, os quais se propagam em diferentes direções.
Esfoliação	Corrosão se processa de forma paralela à superfície em chapas que tiveram seus grãos alongados e achatados.
Em torno do cordão de solda	Ocorre em aços inoxidáveis não-estabilizados ou com teores de C maiores que 0,03%; se processa intergranularmente.

Dessa maneira a corrosão é um processo indesejável e na tentativa de atenuar essa tendência termodinâmica dos metais, vários métodos têm sido utilizados, sendo que a maioria deles se dá em intercalar uma camada

protetora entre o metal (liga metálica) e o meio corrosivo, através de um revestimento [14].

I.3 - REVESTIMENTOS HÍBRIDOS

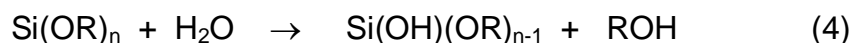
Os tratamentos convencionais de passivação de superfícies metálicas utilizam revestimentos à base de cromatos e tem como princípio a conversão de Cr^{6+} a Cr^{3+} por meio de reações de oxi-redução com o elemento metálico da liga. Nesses casos, uma camada passiva que confere proteção anticorrosiva é formada, resultando em compostos que são capazes de impedir a difusão das espécies que atuam no processo de corrosão. Entretanto, os compostos de cromo hexavalente são muito oxidantes e podem atuar como agente carcinogênico em humanos além de provocar sérios problemas ambientais [19-20].

Neste contexto, o desenvolvimento de novos materiais que atuem como barreira de difusão nos processos corrosivos tem sido amplamente investigado, motivado principalmente pela necessidade de substituir os inibidores de corrosão a base de cromo, principalmente na forma Cr^{6+} . Para esta finalidade, diferentes tipos de revestimentos tem sido desenvolvidos, tanto orgânicos (tintas), como inorgânicos (revestimentos cerâmicos ou de conversão como a anodização) ou até mesmo uma combinação entre compostos orgânicos e inorgânicos. Entretanto, filmes com componentes puramente orgânicos deixam a desejar devido à baixa estabilidade térmica e a pobre adesão em superfícies metálicas. Já os com componentes apenas inorgânicos apresentam limitações, tais como, micro rachaduras, porosidade e limitações de espessura. Contudo, o desenvolvimento de materiais híbridos orgânico-inorgânicos, depositados em vários tipos de substratos, inclusive metálicos, tem aumentado nas duas últimas décadas e os resultados obtidos são promissores [21-24].

Inseridos neste contexto, os filmes híbridos preparados via processo sol-gel (PSG) surgem como candidatos em potencial para o tratamento de superfícies metálicas, pois atuam como inibidores de corrosão através da formação de uma barreira quimicamente inerte na difusão de espécies que iniciam os processos corrosivos.

A química do PSG fundamenta-se nas reações de hidrólise e policondensação de precursores inorgânicos, conforme representação genérica nas Equações 4 e 5, onde R = CH₃, CH₂CH₃:

Hidrólise:



Condensação:



O PSG vem sendo amplamente utilizado na síntese de novos materiais com elevado grau de pureza, homogeneidade química e estrutura (nano, micro e macro) planejados, dos quais fazem parte os revestimentos orgânico-inorgânicos, como mostrado na Figura 3 [23, 25-28].

As condições brandas utilizadas no PSG são fundamentais para a fabricação de nanocompósitos híbridos orgânico-inorgânicos, que combinam a estabilidade química, mecânica e térmica dos materiais cerâmicos com as propriedades elásticas e hidrofóbicas dos polímeros orgânicos. Nesses híbridos a combinação dos componentes orgânicos e inorgânicos dá origem a materiais com propriedades inéditas e muito diferentes das encontradas em seus precursores. Na realidade, as propriedades dos materiais híbridos não são apenas a soma das contribuições individuais de seus constituintes; existe um sinergismo que depende também da natureza química da interface orgânica-inorgânica, do tamanho e da morfologia das fases [26, 29].

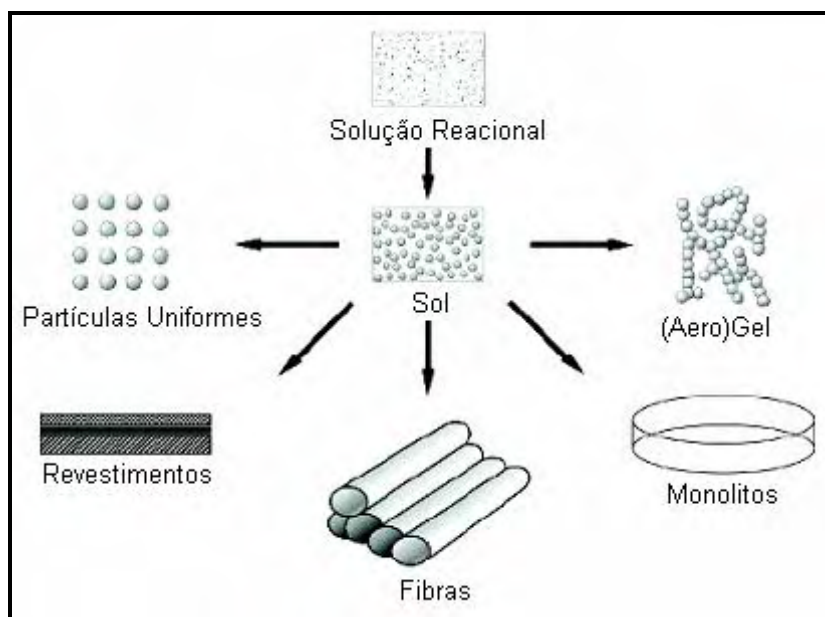


FIGURA 3 - Diferentes materiais que podem ser obtidos via PSG [adaptado de 28].

Dentre as técnicas que têm sido utilizadas na deposição de revestimentos híbridos sobre superfícies o processo de *dip-coating* tem se destacado por ser uma técnica simples e de baixo custo, além de possibilitar a aplicação do filme nas três dimensões. Esse processo consiste na retirada, a uma velocidade controlada, do substrato anteriormente imerso no sol híbrido. Durante o movimento de emersão a suspensão é arrastada com o substrato, causando um aumento na área de evaporação e na taxa de secagem, o que leva primeiramente, à formação de uma camada de gel. Com o prosseguimento da secagem uma camada sólida é formada. Desse modo, esse processo pode ser dividido nas cinco etapas ilustradas na Figura 4: imersão, emersão, deposição, drenagem e evaporação.

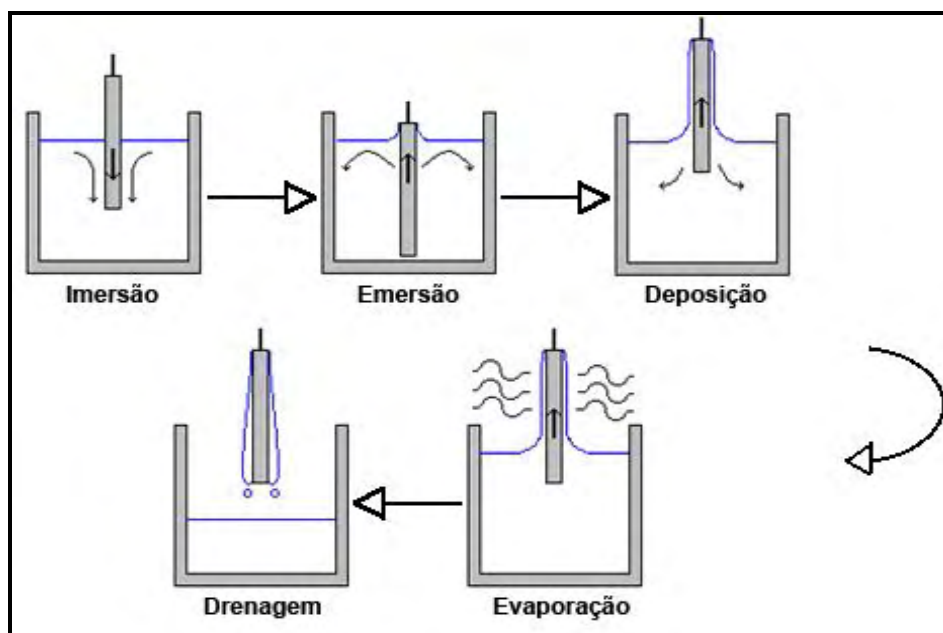


FIGURA 4 - Esquema das cinco etapas envolvidas na formação do filme por *dip-coating* [30].

Os híbridos orgânico-inorgânicos podem ser classificados como sendo de *Classe I*, onde as duas fases são interligadas por ligações fracas (hidrogênio, Van der Waals), de *Classe II*, onde há formação de ligações químicas (covalentes ou iônico-covalentes) ou de *Classe III*, baseada na combinação dos dois tipos de interação descritos nas classes *I* e *II*, como mostrado na Figura 5. A ligação química entre os componentes orgânico e inorgânico é responsável pelas características físicas do material como dureza, adesão, flexibilidade, resistência ao impacto [22, 24, 27].

Estudos realizados anteriormente pela equipe do Laboratório de Físico-Química dos Materiais do IQ/UNESP, com híbridos de classe *I*, mostraram que a fase inorgânica tem o importante papel de promover a adesão entre o filme e o substrato metálico, enquanto a fase orgânica permite a formação de filmes herméticos e hidrofóbicos que funcionam como barreira de proteção contra a corrosão [31].

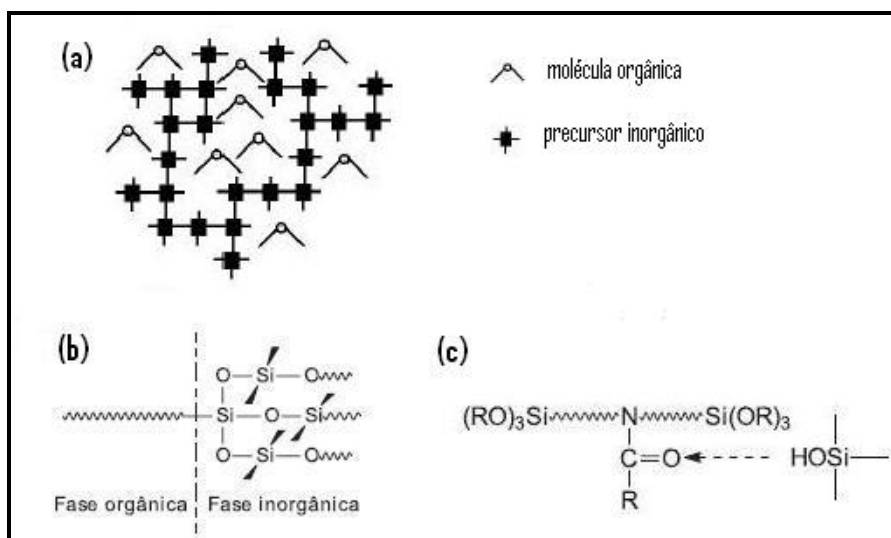


FIGURA 5 - Representação de híbridos orgânico-inorgânicos de (a) Classe I; (b) Classe II e (c) Classe III [adaptado de 26].

I.3.1 - HÍBRIDOS NÃO DOPADOS

Muitos outros trabalhos podem ser encontrados na literatura científica envolvendo os mais diversos tipos de ligas metálicas e as combinações híbridas mais variadas, como por exemplo, as contribuições de Pilz e Römich [32], que sintetizaram materiais a partir do 3-glicidoxipropil trimetoxi silano (GPTMS) modificado com diferentes silanos. Esses híbridos foram testados como revestimentos anticorrosivos em esculturas de bronze expostas ao ambiente, apresentando boa adesão e estabilidade.

Lamaka e colaboradores [33] desenvolveram um híbrido orgânico-inorgânico e aplicaram sobre uma liga de magnésio contendo 3% de Al e 1% de Zn. Dois tipos de sol híbrido foram preparados, sendo ambos obtidos em duas etapas: i) hidrólise ácida do GPTMS em 2-propanol, contendo nanopartículas de zircônia (Zr); e ii) hidrólise ácida do precursor tetrapropóxido de zircônio (TPOZ) em 2-propanol, na presença de um agente complexante. Uma mistura de 2:1, respectivamente entre i) e ii), resultava na composição final do híbrido. O diferencial entre os dois tipos está na adição do composto Tris(trimetilsilil) fosfato (tTMSPH), junto ao GPTMS, no caso do segundo sol. Ambos os filmes apresentaram boa aderência e estudos realizados por espectroscopia de impedância eletroquímica (EIS), para revestimentos obtidos

a partir do segundo sol mostraram que o filme confere boa proteção à corrosão por um período de duas semanas quando submetido à solução de NaCl 0,005 mol L⁻¹.

Zandi-Zand e colaboradores [20,34] estudaram a resistência à corrosão em ligas de alumínio revestidas por um híbrido obtido pela metodologia sol-gel a partir de GPTMS juntamente com um diol aromático, o bisfenol A (BPA), em um processo de catálise ácida em duas etapas. Foi demonstrada uma melhora significativa na proteção à corrosão em substratos de alumínio 1050, pela formação de uma barreira contra agentes corrosivos, tais como cloreto e oxigênio.

Outros trabalhos utilizando revestimentos híbridos orgânico-inorgânicos em ligas de alumínio podem ser encontrados na literatura, como os de Metroke e co-autores e Kachurina e colaboradores [20, 32, 35], que investigaram as propriedades anticorrosivas de silanos organicamente modificados (*Ormosil*) em substratos de Al 2024-T3.

Um trabalho diferenciado dos citados anteriormente foi o realizado por Liu e colaboradores [36], estudando o efeito da quantidade de tetraetoxi silano (TEOS) adicionado, por exemplo, ao GPTMS. As propriedades anticorrosivas deste revestimento foram testadas em substratos de alumínio 2024 e a quantidade de TEOS para os melhores resultados obtidos a partir de medidas de curvas de polarização variou entre 15-20%.

A proteção contra a corrosão em substratos de aço utilizando filmes obtidos pela rota sol-gel também tem sido bastante explorada. Uma variedade de composições incluindo híbridos do sistema metacrilato-siloxano e ZrO₂-PMMA, têm sido enumeradas por apresentar melhoras na resistência em ligas de aço inoxidável contra oxidação e corrosão sob condições ácidas e na presença de elevadas concentrações de íons Cl⁻ [37]. No estudo de revestimentos híbridos formados por ZrO₂-PMMA, Atik e colaboradores [38] analisaram como o tempo de duração e as condições de tratamento térmico dos filmes, depositados em substratos de aço, influenciava na corrosão metálica. Eles determinaram a taxa de corrosão para um filme contendo 63% em volume de PMMA. Os filmes tratados a 230 °C apresentaram os melhores resultados com as menores taxas de corrosão de uma liga de aço inoxidável AISI 316L, a partir de um revestimento usando híbridos de classe I, preparado

com sol de ZrO_2 e PMMA. Porém, a separação entre as fases e a consequente delaminação inviabilizou o uso do filme a longo prazo. A degradação do filme causada pela separação de fase pode ser inibida pela síntese de híbridos de classe II [31].

Lopez e colaboradores [39] desenvolveram uma técnica de revestimentos híbridos bicamadas sobre aço inoxidável AISI 316L, depositados por *dip-coating*. Basicamente o revestimento é formado por duas camadas distintas, com propriedades complementares, sendo a primeira, de maior aderência, composta de um sol híbrido de TEOS e metiltrietoxi silano (MTES) e a segunda, de maior caráter hidrofóbico, composta por outro sol híbrido a base de TEOS, 2-hidroxietil metacrilato (HEMA) e 3-metacriloxipropil trimetoxi silano (MPTS). Os resultados apresentados revelaram a formação de um filme espesso e poroso, formado por duas redes interligadas (uma orgânica e outra inorgânica). Testes de imersão foram realizados em fluido similar ao do corpo humano, a temperatura de 37 °C por períodos de 1, 10 e 30 dias e mostraram que o revestimento atua como barreira na difusão das espécies que agem no processo de corrosão. Em outro trabalho publicado por Lopez e colaboradores [40], os autores utilizaram da mesma metodologia de síntese e deposição do híbrido bicamadas, descrito anteriormente, adicionando partículas bioativas baseadas no sistema SiO_2 -CaO- P_2O_5 , ao sol formado por TEOS, HEMA e MPTS. Por se tratar de revestimentos aplicados a ligas metálicas com finalidades ortopédicas/odontológicas, como o aço AISI 316L, Lopez e colaboradores mostraram que os filmes híbridos contendo estas biopartículas auxiliam no processo de união entre o material metálico implantado e a estrutura óssea, evitando a rejeição e o surgimento de corrosão localizada.

Filmes híbridos contendo partículas de NaSi foram preparados por catálise básica a partir de TEOS, MTES e hidróxido de sódio (NaOH) por Castro e colaboradores [41]. A espessura dos filmes depositados em aço 304 variou entre 2 e 10 μm , dependendo da concentração do sol híbrido utilizado. Tratamento térmico a 500 °C por 30 minutos foi realizado. O comportamento dos revestimentos em condições ácidas (H_2SO_4 0,5 mol L^{-1} + KSCN 0,01 mol L^{-1}) e salinas (NaCl 3,56%) foi acompanhado por testes eletroquímicos e os resultados obtidos mostraram que apenas os filmes de maior espessura apresentaram boa proteção contra a corrosão.

Raicheff e colaboradores [42] sintetizaram via PSG, a temperatura ambiente, um híbrido a partir de viniltrióxido silano (VTMS), como precursor inorgânico e metacrilato de metila (MMA) ou metacrilato de hidroxietila (HEMA) como componente orgânico, em diferentes proporções. A presença de ligações químicas entre os componentes de natureza orgânica e inorgânica foi proposta. Filmes foram depositados em substratos de aço, os quais receberam tratamento térmico a 25 e 200 °C. Melhora significativa nas propriedades anticorrosivas frente à solução de Na_2SO_4 0,5 mol L⁻¹ foram alcançadas, conforme testes eletroquímicos realizados. Os pesquisadores relataram ainda que a boa adesão do revestimento deve-se a presença de ligações químicas formadas entre os elementos do filme e ferro da liga metálica.

I.3.2 - HÍBRIDOS DOPADOS

Para conferir um aumento no caráter passivante proporcionado pelos revestimentos aplicados a superfícies metálicas, algumas espécies capazes de atuar como inibidores de corrosão têm sido inseridas na matriz de alguns compostos híbridos. É conhecido da literatura científica que sais precursores de alguns íons metálicos quando adicionados em pequenas porcentagens a um filme híbrido são capazes de melhorar as propriedades anticorrosivas do revestimento. Compostos a base de cério III e cério IV, por exemplo, satisfazem as exigências fundamentais que se esperam encontrar nestes inibidores de corrosão, pelo fato de seus íons formarem óxidos/hidróxidos insolúveis e serem de baixa toxicidade, além do que, os sais de cério são de fácil aquisição e manuseio [43-48]. Portanto, há um crescente interesse por estes materiais e alguns trabalhos têm sido publicados nesta área, como o estudo realizado por Rosero-Navarro e colaboradores [49] que sintetizaram, via hidrólise ácida, um híbrido orgânico-inorgânico baseado no sistema metacrilato-siloxano, contendo partículas de sílica, o qual apresentou propriedades anticorrosivas ao ser depositado sobre uma liga de alumínio 2024, em meio NaCl 3,5%. A matriz híbrida obtida neste trabalho foi dopada com nitrato de cério ($\text{Ce}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$), resultando em uma razão molar Si/Ce = 95/5, ao final da síntese. Os autores relataram que a difusão de íons Ce^{3+} ocorre ao mesmo tempo em que há a formação de uma barreira física com

características anticorrosivas. Com base nos resultados apresentados os autores confirmaram a atuação dos íons cério como inibidores de corrosão.

Garcia-Heras e colaboradores [43] estudaram o efeito da concentração de íons Ce III em um filme híbrido a base de GPTMS e tetrametoxi silano (TMOS) na proteção a corrosão de substratos de zinco. O comportamento do revestimento foi acompanhado em função do tempo de exposição em solução aquosa de NaCl 0,6 mol L⁻¹ por EIS. A concentração ideal dos íons Ce³⁺ encontrada para as condições utilizadas neste trabalho variou entre 0,2 - 0,6% em massa. Segundo relato dos autores a presença dos íons cério proporcionou aumento na resistência a transferência de carga, ocasionando a diminuição na taxa de corrosão do sistema zinco/filme. E o efeito inibidor apresentado pelas espécies de Ce³⁺ se deve provavelmente a precipitação de Ce(OH)₃ nos poros do filme.

Pepe e colaboradores [50] estudaram a influência de íons Ce III e Ce IV inseridos em uma matriz híbrida à base de sílica. Filmes com espessura de 2,0 e 1,9 μm, quando utilizado Ce(NO₃)₃·6H₂O como precursor de Ce³⁺ e (NH₄)₂Ce(NO₃)₆ como fonte de Ce⁴⁺, respectivamente, foram depositados em aço AISI 304 e lâminas de vidro e imersos em solução de NaCl 3,5%. Os autores investigaram as propriedades dos filmes com o tempo de exposição em solução salina e propuseram um mecanismo envolvendo reações redox entre o Cr presente na liga de aço e os íons Ce, levando a formação de óxidos/hidróxidos insolúveis.

Suegama e colaboradores [51] realizaram um estudo sobre a influência dos íons Ce IV na polimerização de um organosilano, o Bis-1,2-[trietoxisilil]etano (BTSE), e a relação nas propriedades de barreira anticorrosiva aplicado sobre o aço carbono UNS 10100. A estrutura do BTSE, com e sem a presença de cério foi analisada. Vários ensaios eletroquímicos foram conduzidos em solução de NaCl 0,1 mol L⁻¹. Os resultados obtidos mostraram significativa melhora na proteção a corrosão no caso dos filmes contendo Ce⁴⁺, que segundo os autores, se deve a obtenção de um revestimento mais denso e reticulado. Foi proposto um mecanismo envolvendo a formação de espécies radicalares e a conseqüente redução dos íons Ce⁴⁺ para Ce³⁺, justificando a atuação do cério na reticulação do filme e como barreira na difusão de espécies corrosivas.

I.4 - OBJETIVOS

Neste contexto, este trabalho visa sintetizar compostos híbridos orgânico-inorgânicos pela rota sol-gel, estudar suas propriedades estruturais e investigar a resistência à corrosão dos filmes depositados por *dip-coating* em aço inoxidável AISI 316L em função da variação da fase inorgânica. E como alternativa para aumentar a eficiência do processo de passivação, estudar o efeito da incorporação de íons Ce IV na matriz híbrida.

A escolha do sistema em estudo neste trabalho se deve ao fato que até o presente momento são escassos os trabalhos reportados na literatura no que se refere à dopagem de híbridos orgânico-inorgânicos com íons Ce IV, bem como a sua aplicação como barreira anticorrosiva em substratos de aço AISI 316L.

CAPÍTULO II

Materiais e Métodos

II. PARTE EXPERIMENTAL

II.1 - PREPARAÇÃO DO HÍBRIDO

Todos os reagentes foram utilizados como recebidos e estão disponíveis comercialmente: tetraetoxi silano (TEOS, Aldrich), 3-metacriloxipropil trimetoxi silano (MPTS, Fluka), etanol (Mallinckrodt) e nitrato de cério e amônio (CAN, Mallinckrodt). O metacrilato de metila (MMA, Fluka) foi previamente destilado para remoção do inibidor de polimerização (hidroquinona) e possíveis impurezas. Peróxido de benzoíla (BPO, Reagen) foi recristalizado em solução etanólica.

A síntese dos híbridos orgânico-inorgânicos foi realizada via PSG, em duas etapas. A primeira etapa consistiu na preparação da fase inorgânica (siloxano) através de reações de hidrólise e policondensação de alcóxidos de silício. TEOS, MPTS, etanol e água acidificada (com HNO_3) a pH 1 foram misturados em um recipiente fechado sob agitação durante 1 h a 60 °C. Foram preparados híbridos com razões molares TEOS/MPTS igual a 0, 1 e 2 (chamados de P0, P1 e P2, respectivamente) com o objetivo de estudar a influência da fração da fase inorgânica sobre a estrutura final e na proteção a corrosão. As razões molares $\text{H}_2\text{O}/\text{Si} = 3,5$ e $\text{etanol}/\text{H}_2\text{O} = 0,5$ foram mantidas constantes.

A segunda etapa consistiu na preparação da fase orgânica. Em um outro recipiente fechado sob agitação à temperatura ambiente, MMA e BPO foram homogeneizados até a total dissolução do BPO. Razões molares fixas $\text{BPO}/\text{MMA} = 0,01$ e $\text{MMA}/\text{MPTS} = 2,0$ foram utilizadas.

Ao final, os conteúdos dos dois recipientes foram misturados, obtendo-se uma mistura homogênea e estável, sendo armazenada em geladeira.

O MPTS é um alcóxido modificado que possui um grupo metacrilato o qual atua como agente acoplador entre o componente orgânico PMMA (forma polimerizada do MMA) e o inorgânico TEOS. As estruturas moleculares do MMA, MPTS e TEOS são mostradas na Figura 6.

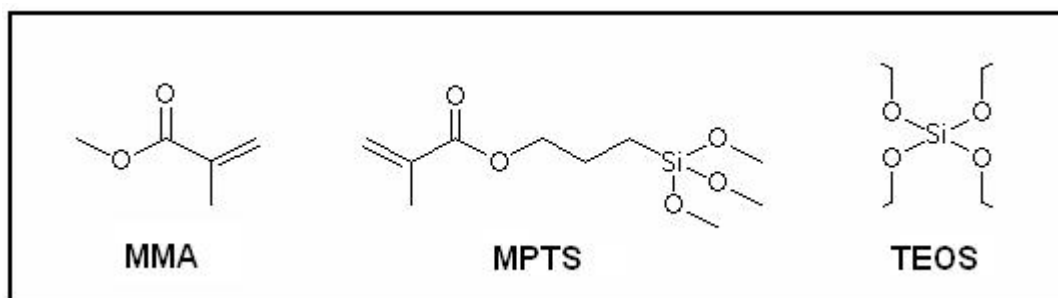


FIGURA 6 - Fórmulas estruturais dos compostos que foram utilizados na síntese do híbrido.

As amostras dopadas com Ce IV foram preparadas a partir de três alíquotas com 15 mL cada uma da amostra P2, sendo adicionadas posteriormente quantidades distintas de CAN de acordo com as seguintes razões molares Si/Ce: 99,8/0,2, 99/1 e 94/6 (chamadas Ce02, Ce1 e Ce6, respectivamente). Cada alíquota permaneceu a 40 °C, sob agitação, até dissolução completa do CAN. Ao final desta etapa foram obtidas amostras homogêneas e de coloração que variou entre amarelo claro (Ce02) a vermelho intenso (Ce6), sendo armazenadas em congelador.

II.2 – DEPOSIÇÃO DOS FILMES HÍBRIDOS

Corpos de prova (10 x 15 x 4 mm) de aço inoxidável AISI 316L de composição nominal em massa de: 17-20% (Cr), 10-12% (Ni), 2-3% (Mo), 0,03-0,08% (C), 0,03% (P), 0,75% (Si), 2,0% (Mn), 0,03% (S) e o restante de Fe, foram utilizados como substratos, fornecidos pelo Prof. Dr. Assis Vicente Benedetti do IQ/UNESP.

A superfície de cada peça foi polida com lixas d'água 320, 600 e 1200 nesta seqüência e suspensão de diamante com granulometria de 1,0 μm , sendo posteriormente lavada com acetona e isopropanol, nesta seqüência, em banho ultra-sônico por 10 minutos e seca sob fluxo de nitrogênio. Este procedimento possibilitou a obtenção de uma superfície “espelhada” e isenta de defeitos.

A deposição dos filmes híbridos no aço inoxidável AISI 316L foi realizada pelo processo *dip-coating* através de um equipamento Controlador

Microprocessado (Microquímica - MQCTL2000MP), a uma taxa constante de 14 cm min^{-1} , com imersão de 1 min e secagem ao ar por 10 min, a temperatura ambiente. Este procedimento foi realizado por três vezes para as amostras P0, P1 e P2 e uma vez para as amostras Ce02, Ce1 e Ce6. Em seguida, os substratos revestidos foram tratados a $55 \text{ }^{\circ}\text{C}$ por 24 h utilizando uma estufa com controlador eletrônico de temperatura. Este procedimento favorece a inicialização de reações radicalares que levam a polimerização dos grupos metacrilato. Posterior tratamento térmico dos substratos (cura) foi realizado durante 3 h a $160 \text{ }^{\circ}\text{C}$ a fim de promover um aumento do grau de polimerização, através da quebra de ligações C=C dos grupos metacrilato (monômeros não polimerizados) [52] e auxiliar na densificação do filme pelo aumento no grau de policondensação através da formação de ligações covalentes entre os grupos siloxanos [53-54]. Isto melhora as propriedades de barreira do revestimento, sendo fundamental na proteção a corrosão. Após este processo foram obtidos filmes homogêneos, transparentes e sem trincas.

Medidas realizadas por espectroscopia de fotoelétrons induzida por raios X (XPS) indicaram ausência de PMMA na composição final dos filmes, possivelmente relacionado à evaporação indesejada do monômero MMA não polimerizado, que pode ter ocorrido durante as etapas de deposição, secagem e tratamento térmico dos revestimentos. Há indicação de um filme híbrido a base de polisiloxano ligado covalentemente ao MPTS, o qual apresentou o grupamento orgânico polimerizado. Também foi verificado que a composição e a estrutura de todos híbridos em forma de filmes e monolitos são idênticas.

II.3 - ANÁLISE ESTRUTURAL E MORFOLÓGICA

A análise da evolução estrutural e estabilidade térmica dos híbridos, bem como os graus de policondensação da fase inorgânica e polimerização da fase orgânica foi monitorado por medidas de RMN, XPS, TG e DSC. A espessura dos filmes e a morfologia foram investigadas por perfilometria e, microscopia óptica e AFM, respectivamente. A adesão dos filmes sobre os corpos de aço também foi verificada.

II.4 - ENSAIOS DE CORROSÃO

A ação de agentes corrosivos sobre a superfície dos substratos não-revestidos e revestidos com os filmes híbridos foi investigada por XPS, EIS, curvas de polarização potenciodinâmica e monitoramento do potencial de circuito aberto E_{oc} . Foram utilizadas duas soluções distintas: i) solução aquosa de NaCl 3,5% e ii) solução aquosa de NaCl $0,05 \text{ mol L}^{-1}$ + H_2SO_4 $0,05 \text{ mol L}^{-1}$, em diferentes períodos de tempo, à temperatura ambiente. Após o período de exposição às amostras foram lavadas com água destilada, secas sob fluxo de nitrogênio e armazenadas em frascos, antes de serem analisadas.

II.5 - MÉTODOS DE CARACTERIZAÇÃO: PRINCÍPIOS E PARÂMETROS EXPERIMENTAIS

II.5.1 - ESPECTROSCOPIA DE FOTOELÉTRONS INDUZIDA POR RAIOS X (XPS)

A técnica é baseada no "efeito fotoelétrico-externo" no qual a radiação eletromagnética de raios X monoenergético (Al $K\alpha$, $h\nu = 1486,6 \text{ eV}$ Mg $K\alpha$ $h\nu = 1253,6 \text{ eV}$ ou energias específicas utilizando luz síncrotron), libera elétrons de um sólido. A energia cinética E_C dos elétrons detectados: $E_C = h\nu - E_B - \Phi_{WF}$ (Φ_{WF} , Função de trabalho em torno de 4 - 5 eV) é característica para cada elemento (Energia de ligação, E_B) o que permite a identificação de todos os elementos da tabela periódica com exceção do hidrogênio e do hélio. A partir da intensidade integrada dos picos espectrais, corrigidos por fatores da sensibilidade para ionização (seção de choque de determinado orbital) por raios X, o perfil da composição química das primeiras monocamadas atômicas do material (~3 nm) pode ser determinado com boa precisão (5 - 10%) em forma de concentrações absolutas e relativas (at. %). A análise dos espectros de XPS possibilita, pela medida de deslocamentos químicos (transferência de carga nas ligações heteropolares) dos picos de caroço, determinar o estado de oxidação dos elementos e a estrutura ao redor de diferentes elementos constituintes do material, inclusive do tipo de sítios que interagem por exemplo com o átomo dopante.

A superfície dos substratos, revestidos e sem revestimento, foi analisada por XPS antes e após os testes de corrosão por diferentes períodos de tempo,

visando avaliar a estrutura local do filme e das espécies formadas na superfície durante os ensaios. Foi utilizado o equipamento SPECS UNI-SPECS UHV Analysis System adquirido recentemente pelo Programa de Equipamentos Multiusuários da FAPESP (Processo nº 2004/09326-7). Para excitação dos fotoelétrons foi utilizada a radiação Mg K α ($h\nu = 1253,6$ eV). Os espectros de alta resolução foram medidos com energia de passo de 10 eV. O fundo inelástico dos picos de fotoemissão de C 1s, O 1s, Fe 2p, Cr 2p, Mn 2p, Mo 3d and Si 2p foi subtraído utilizando o método de Shirley. O efeito de carregamento foi corrigido através do ajuste de pico de C 1s de hidrocarbonetos, com energia de ligação de 285,0 eV. A composição da superfície foi determinada a partir da razão das áreas relativas dos picos corrigidos pelos fatores de sensibilidade dos elementos correspondentes. Os espectros foram deconvoluídos utilizando funções do tipo Voigtiana, com combinações Gaussianas e Lorentzianas. A largura à meia altura variou entre 1.6 e 2.0 eV e o erro da posição dos picos foi de ± 0.1 eV.

II.5.2 - RESSONÂNCIA MAGNÉTICA NUCLEAR (RMN)

A técnica aproveita a propriedade de alguns núcleos de apresentarem momentos magnéticos (e conseqüentemente *spin*) não nulos. Se um núcleo é submetido a um campo magnético forte, o seu momento magnético, μ , tende a se alinhar com o campo, o que é acompanhado de mudanças energéticas, cujos desdobramentos podem ser detectados quando ocorre a absorção de energia, que é o fenômeno de ressonância. Fazendo uma varredura na frequência da radiação eletromagnética aparecerão transições de spin em frequências definidas (ressonâncias) que dependem do ambiente químico do determinado átomo. Estas ressonâncias podem ser também obtidas variando o campo magnético [55].

As análises de RMN de ^{13}C e ^{29}Si no estado sólido foram realizadas nas amostras híbridas com um espectrômetro Varian Inova operando a 300 MHz e 7,05T, utilizando frequências de Larmor de 59,59 Hz e 75,42 Hz para ^{29}Si e ^{13}C respectivamente. Os espectros foram obtidos da transformada de Fourier seguindo um pulso de excitação única $\pi/2$ com tempo de relaxação de 2 s.

Durante a obtenção do espectro, Tetrametil silano (TMS) foi utilizado como padrão externo do próton. A incerteza das medidas é inferior a 0,2 ppm.

II.5.3 - ANÁLISE TERMOGRAVIMÉTRICA (TG)

Em um ensaio termogravimétrico a variação da massa da amostra (perda ou ganho) é determinada em função da temperatura e/ou tempo, enquanto a amostra é submetida a uma programação controlada de temperatura, mediante uma termobalança, a qual deve permitir a análise sob variadas condições experimentais (diferentes atmosferas gasosas, massa de amostra e razões de aquecimento distintas, etc). Esta técnica possibilita conhecer as alterações que o aquecimento pode provocar na massa das substâncias, permitindo estabelecer a faixa de temperatura em que elas adquirem composição química, fixa, definida e constante, a temperatura em que começam a decompor, acompanhar o andamento de reações de desidratação, oxidação, combustão, decomposição, etc [55].

As curvas TG dos híbridos foram obtidas utilizando-se um equipamento TA Instruments SDT Q600. As condições utilizadas nos experimentos foram: atmosfera de nitrogênio com fluxo contínuo de 70 mL min⁻¹, massa da amostra de 7 mg e razão de aquecimento de 10 °C min⁻¹. A temperatura inicial foi de 25 °C e a temperatura final de 600 °C. Utilizou-se cadinho de alumina.

II.5.4 - CALORIMETRIA EXPLORATÓRIA DIFERENCIAL (DSC)

É uma técnica derivada da análise térmica diferencial (DTA). A propriedade física medida também é a diferença de temperatura entre a amostra (A) e o material de referência (R) ($\Delta T = T_A - T_R$), enquanto ambos são submetidos a uma programação rigorosamente controlada de temperatura. Amostra e referência são colocadas em cápsulas idênticas, posicionadas sobre um disco termoelétrico e aquecidas por uma única fonte de calor. O calor é transferido para as cápsulas de amostra e referência por meio do disco, com o fluxo de calor diferencial entre ambas as cápsulas sendo controlado por meio de termopares conectados ao disco, uma vez que ΔT , em um dado momento, é

proporcional à variação de entalpia, à capacidade calorífica e à resistência térmica total ao fluxo calórico [55].

Amostras dos híbridos foram submetidas a análises por DSC usando um equipamento TA Instruments modelo Q100. As medidas foram realizadas nas seguintes condições: atmosfera de nitrogênio com fluxo contínuo de 70 mL min⁻¹ e razão de aquecimento de 10 °C min⁻¹. A temperatura inicial foi de 25 °C e a temperatura final de 250 °C. Como referência usou-se cadinho de alumínio vazio. Os cadinhos permaneceram hermeticamente fechados durante as análises.

II.5.5 – PERFILOMETRIA

A perfilometria permite realizar medidas de espessura de filmes através da diferença entre os níveis de uma superfície (filme) em relação de uma linha base (substrato) através do movimento de varredura de uma ponteira com uma ponta de diamante. A ponteira se move na horizontal sobre a superfície de um substrato, ocorrendo um deslocamento da ponteira na vertical, em resposta as características da superfície (degrau entre o substrato e o filme). Esse deslocamento na vertical é monitorado pelo transformador diferencial variável linear (LVDT) e o sinal elétrico na sua saída é amplificado, digitalizado, processado e mostrado em um monitor de vídeo [56].

A espessura das amostras foi obtida com um perfilômetro Taylor Hobson Precision (Form Talysurf Series 2 modelo SV-C525) com o software TalyMap Expert versão 3.1.8.

II.5.6 - TESTE DE ADESÃO

No teste de adesão *Crosshatch and Tape Pull Test* da norma ASTM D-3359 o revestimento é riscado com um estilete formando 10 riscos verticais e 10 riscos horizontais formando 100 quadrados de 1 x 1 mm. Em seguida uma fita adesiva especial (3M) é aplicada e pressionada sobre a superfície do filme. Após 3 minutos a fita é removida em direção paralela ao substrato. A adesão do filme é avaliada a partir da quantidade de quadrados delaminados do filme e

encontrados na fita. Uma excelente adesão pode ser constatada quando nenhuma parte do filme é encontrado na fita.

A adesão dos filmes depositados sobre os substratos de aço AISI 316L foi determinada de acordo com a norma ASTM D-3359.

II.5.7 - POTENCIAL DE CIRCUITO ABERTO (E_{oc})

Consiste na leitura do potencial do eletrodo de trabalho em circuito aberto, isto é, sem qualquer perturbação externa de corrente ou potencial. O potencial é medido em função de um eletrodo de referência com potencial estável. Desta forma é possível relacionar a variação do potencial de eletrodo desde a sua imersão no eletrólito até um tempo muito grande com os diversos fenômenos que estão ocorrendo na superfície do eletrodo. Além disso, o potencial de estabilização serve de ponto de partida para se programar vários outros experimentos. Para uma interface metal|solução tem-se a equação de Nernst simplificada:

$$E = E^0 + \frac{RT}{nF} \ln(\gamma_{+n} [M^{+n}]) \quad (6)$$

onde: E (V) é o potencial medido;

E^0 (V) é o potencial padrão do eletrodo quando a atividade é unitária;

R (8,314 J K⁻¹ mol⁻¹) é a constante dos gases;

T (K) a temperatura absoluta;

n o número de mols de elétrons/mol de substâncias na reação;

F (96500 C) é a constante de Faraday;

γ_{+n} o coeficiente de atividade; e

$[M^{+n}]$ é a concentração dos íons metálicos.

E é determinado pela atividade de íons metálicos na dupla camada elétrica e o coeficiente de atividade γ_{+n} . Assim qualquer mudança nestes parâmetros influenciará diretamente o potencial medido [57].

As medidas de potencial de circuito aberto em função do tempo foram feitas em um Potenciostato/Galvanostato da GAMRY INSTRUMENTS, modelo

FAS2 FEMTOSTAT. Os experimentos de E_{oc} foram realizados em solução NaCl 3,5%.

II.5.8 - CURVAS DE POLARIZAÇÃO

Quando um material, por exemplo, um metal entra em contato com uma solução eletrolítica (formando assim um eletrodo), sem qualquer conexão com instrumentos externos, o potencial medido em relação a um eletrodo de referência ao atingir o estado estacionário é chamado potencial de equilíbrio (E_{eq}). Um eletrodo que se encontra no E_{eq} tem corrente anódica e catódica na interface correspondente a vários processos. Entretanto o somatório das correntes dos processos de oxidação é igual à somatória das correntes dos processos de redução, não existindo corrente líquida. Se o eletrodo for polarizado, ou seja, impondo-se um potencial diferente do E_{eq} , por exemplo, para valores mais positivos que E_{eq} , então a corrente anódica predominará às custas da corrente catódica. E se ao eletrodo forem impostos potenciais menores que E_{eq} , haverá predominância da corrente catódica. A medida da corrente líquida que aparece em ambos os casos em função da modulação do potencial, sob condições controladas, fornece a curva de polarização [57].

A resistência à corrosão de amostras de aço com e sem revestimentos foram avaliadas por medidas eletroquímicas realizadas em soluções aquosas de NaCl 3,5% e de NaCl 0,05 mol L⁻¹ + H₂SO₄ 0,05 mol L⁻¹, a 25 °C com 80 mL de cada solução. Como eletrodo de referência foi utilizado o eletrodo de Ag|AgCl|KCl_(sat) inserido dentro de um capilar de Luggin e como eletrodo auxiliar foi utilizado uma rede de platina com 3,0 cm de diâmetro e altura de 3,0 cm. A área do eletrodo de trabalho exposta à solução foi de 1 cm². As curvas de polarização foram obtidas usando um intervalo de -150 a ~700 mV em relação E_{oc} a uma taxa de 0,167 mV s⁻¹, usando um Potenciostato/Galvanostato da GAMRY INSTRUMENTS, modelo FAS2 FEMTOSTAT.

II.5.9 - ESPECTROSCOPIA DE IMPEDÂNCIA ELETROQUÍMICA (EIS)

É uma técnica amplamente utilizada nos estudos de corrosão, principalmente por permitir a avaliação de uma interface eletroquímica *in situ*. A aplicação da técnica consiste em impor uma pequena excitação de sinal senoidal, geralmente de 5 a 20 mV de amplitude e analisar a relaxação por meio da resposta de corrente fornecida a uma interface eletroquímica. Observa-se que esta excitação causa o mínimo de perturbação no sistema, não deslocando excessivamente o sistema de seu estado de equilíbrio ou estado estacionário. A partir da corrente alternada medida obtemos a impedância. Com os dados de EIS, o sistema pode ser ajustado como um circuito elétrico que contém capacitores, indutores e resistores, onde cada um desses elementos representam diferentes fenômenos eletroquímicos que ocorrem na célula eletroquímica. Assim é possível, por exemplo, determinar a resistência do eletrólito ou a capacitância de dupla camada em um eletrodo de trabalho [57-58].

As medidas de EIS foram realizadas a 25 °C utilizando-se 80 mL de uma solução aquosa neutra de NaCl 3,5%, aplicando uma perturbação senoidal de potencial de 10 mV (rms) após verificado o valor de E_{oc} por 10 min., o qual permaneceu estável durante este tempo. A frequência variou entre 300 kHz a 1 mHz, utilizando um potenciostato da GAMRY INSTRUMENTS, modelo FAS2 FEMTOSTAT.

Nas medidas de EIS, a amostra foi fixada na parte inferior da célula eletroquímica e vedada por um anel de silicone que expõe à solução uma área de 1 cm². Como eletrodo de referência foi utilizado o eletrodo de Ag|AgCl|KCl_(sat) conectado a solução de trabalho através de um capilar de Luggin e o eletrodo auxiliar foi uma rede de platina de 3,0 cm de diâmetro e altura de 3,0 cm, posicionado ao redor do eletrodo de trabalho. Para minimizar os efeitos de deslocamento de fase em altas frequências e ruídos em baixas frequências foi adicionado um capacitor de 0,1 µF conectado entre o eletrodo de referência e a um quarto eletrodo de platina de 1 mm de diâmetro.

II.5.10 - MICROSCOPIA ÓPTICA

A função do microscópio é produzir uma imagem ampliada do objeto contendo a informação estrutural pretendida e que pode ser percebida pelo sistema olho-cérebro. Para a percepção correta da estrutura de um objeto é essencial, também, que esta produza variações de intensidade luminosa ou de cor na imagem, as únicas características da luz que a visão humana é sensível. No microscópio óptico é explorada a interação que ocorre entre a luz e os objetos [55].

A superfície dos filmes antes e após os ensaios de corrosão foram observados por microscopia óptica utilizando um estereomicroscópio NIKON Eclipse TS100.

II.5.11 - MICROSCOPIA DE FORÇA ATÔMICA (AFM)

A AFM trabalha de forma semelhante às agulhas dos antigos toca-discos. No lugar da agulha, encontra-se o cantilever, que consiste de uma haste flexível em cuja parte inferior é crescida uma ponta com dimensão de poucos nanômetros. Para percorrer a amostra de forma a obter uma imagem, é utilizado um sistema de posicionamento capaz de realizar movimentos nas três direções com precisão de angstroms (Å). Durante a varredura, forças de atração ou repulsão, que variam em função da distância entre o cantiliver e a amostra podem atuar. Para o modo contato intermitente, a agulha do cantilever vibra em alta frequência, sobre a amostra, tocando-a suavemente durante a varredura [55]. As medidas de AFM permitiram examinar as características morfológicas dos filmes em escala nanométrica antes dos ensaios de corrosão. Para tanto foi utilizado o equipamento Agilent 5500 series, com ponta de silício de 10 nm operando em frequência característica de 315 KHz no modo contato intermitente.

CAPÍTULO III

Resultados e Discussão

Propriedades Estruturais

III. RESULTADOS E DISCUSSÃO: PROPRIEDADES ESTRUTURAIS

III.1 - HÍBRIDOS NÃO DOPADOS

A síntese dos híbridos realizada via PSG em duas etapas resultou nas amostras P0, P1 e P2, conforme descrito na seção anterior. As propriedades estruturais e morfológicas foram analisadas e os resultados são apresentados neste capítulo. Os experimentos foram feitos em duplicata e apresentaram boa reprodutibilidade.

Medidas de RMN de ^{29}Si e de ^{13}C foram realizadas para monitorar os graus de policondensação da fase inorgânica e de polimerização da fase orgânica, respectivamente.

A Figura 7 mostra o espectro de RMN para ^{29}Si de xerogéis das amostras híbridas preparadas com diferentes quantidades de TEOS (P0, P1 e P2). Excetuando a amostra P0 (sem adição de TEOS), o espectro de ^{29}Si (Fig. 1) apresenta cinco sinais de ressonância à aproximadamente -59, -65, -92, -102 e -109 ppm, os quais correspondem às espécies T^2 ($-\text{CH}_2\text{Si}(\text{OSi})_2(\text{OR})$), T^3 ($-\text{CH}_2\text{Si}(\text{OSi})_3$), Q^2 ($\text{Si}(\text{OSi})_2(\text{OR})_2$), Q^3 ($\text{Si}(\text{OSi})_3(\text{OR})$) e Q^4 ($\text{Si}(\text{OSi})_4$), respectivamente ($R=\text{CH}_3$ ou CH_2CH_3) [59-61]. A notação Q^J ($J \leq 4$) é usada para representar o número de conexões que cada átomo de silício faz em ponte através de um oxigênio com um silício vizinho. Para silanos contendo um único grupo não hidrolisado (ligação Si-C), a notação T^J ($J \leq 3$), como exemplificado na Figura 8.

A ausência de espécies T^0 ($-\text{CH}_2\text{Si}(\text{OR})_3$) e Q^0 ($\text{Si}(\text{OR})_4$) está de acordo com o mecanismo de condensação tipo cluster-cluster, característico para condições de síntese extremamente ácidas [62]. A falta de espécies T^1 indica a ausência de contribuições de interligações do siloxano dimérico ($-(\text{CH}_2)_3\text{Si}(\text{OSi})(\text{OR})_2$, com R representando CH_2CH_3 ou H). Por outro lado, a preponderante contribuição de espécies T^3 , observado para os híbridos P1 e P2, indicam uma maior presença de interligações ramificadas de siloxano na estrutura da rede amorfa. Além disso, a abundância da espécie T^3 em relação a T^2 , com a adição de TEOS, resulta em um aumento do grau de policondensação da rede inorgânica. Esta característica pode ser explicada pela heterocondensação entre espécies hidrolisadas derivadas dos precursores TEOS e MPTS.

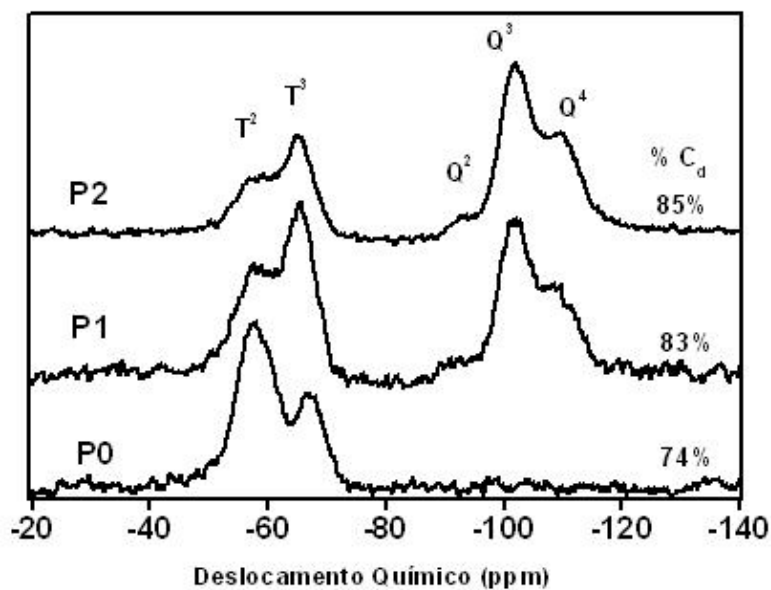


FIGURA 7 - Espectros de RMN de ^{29}Si para os híbridos P0, P1 e P2.

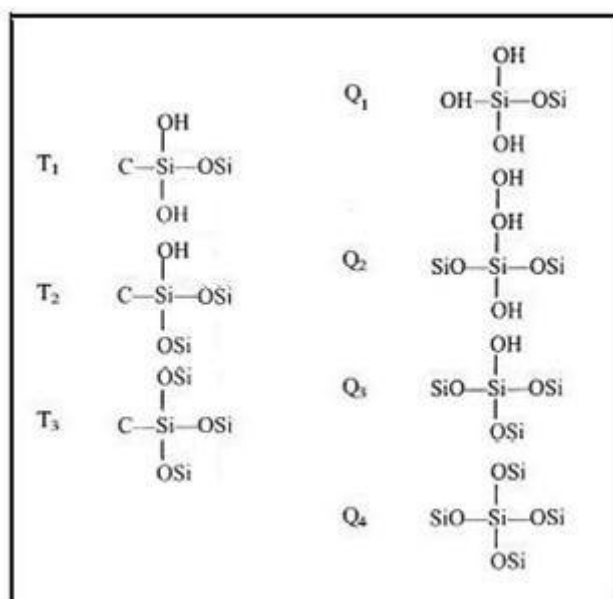


FIGURA 8 - Representação genérica das estruturas para os diferentes grupos T^j e Q^j [63].

Nenhuma espécie Q^j foi encontrada no espectro de RMN para a amostra P0 (sem adição de TEOS), confirmando que Q^j e T^j espécies são dos precursores TEOS e MPTS respectivamente. A proporção das espécies Q^j e T^j presentes nas amostras do híbrido foram extraídas de um espectro através do uso de um programa de deconvolução de picos baseado nas áreas sob os

picos de cada espécie. Como esperado, a razão da intensidade das espécies Q/T foi determinada sendo igual a 0, 1 e 2, seguindo as proporções dos precursores TEOS/MPTS. O grau de policondensação (%C_D) da fase inorgânica presente nas amostras dos híbridos P0, P1 e P2 foi calculada a partir da proporção de cada espécie Q^j e T^j de acordo com a Equação 7 [64]:

$$\%C_D = [(T^1 + 2T^2 + 3T^3)/3 + (Q^1 + 2Q^2 + 3Q^3 + 4Q^4)/4] \times 100 \quad (7)$$

A partir da Equação 7, os graus de policondensação obtidos para P0, P1 e P2 foram calculados como 74±1%, 83±1% e 85±1%, respectivamente.

De acordo com o espectro de RMN para ²⁹Si (Fig. 7), a contribuição predominante das espécies T² e T³ indicam uma maior quantidade de interligações de siloxanos que implica na formação de estruturas híbridas ramificadas, devido a heterocondensação entre as espécies hidrolisadas derivadas dos precursores TEOS e MPTS.

A Figura 10 mostra o espectro de RMN para ¹³C de xerogéis das amostras híbridas preparadas com diferentes quantidades de TEOS (P0, P1 e P2). A polimerização dos grupos metacrilato é evidenciada pela ausência dos picos dos átomos de carbono vinílicos (a) e (b) e pela presença dos picos de carbono quaternário (b'), grupos alifáticos -CH₂- (a') e ao deslocamento do pico correspondente a ligação C=O de 168 (c) para 176 ppm (c') devido à perda na conjugação dos grupos C=C-C=O, conforme apresentado no esquema abaixo (Fig. 9):

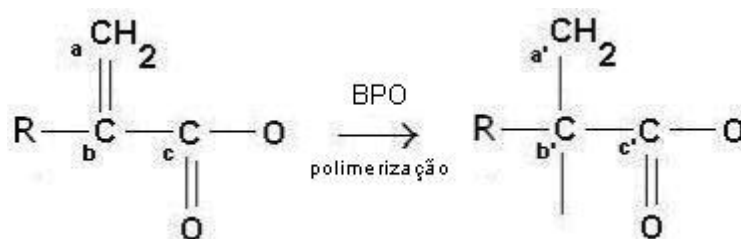


FIGURA 9 - Ilustração das posições (a), (b) e (c) e (a'), (b') e (c') para o grupo metacrilato não polimerizado e polimerizado, respectivamente.

Além do alto grau de policondensação da fase inorgânica, a fase orgânica, composta basicamente pelos grupos metacrilato polimerizados do

MPTS, também apresenta elevado grau de polimerização como é confirmado pelo espectro de RMN do ^{13}C (Fig. 10). Isto se deve a ausência de sinal a 125 ppm associado a ligações $\text{C}=\text{C}$ (a) e a presença dos sinais (b'), (c') e (a') que correspondem respectivamente ao átomo de carbono alifático, ao pico a 176 ppm referente aos grupos $\text{C}=\text{O}$ ligados ao carbono alifático e aos grupos CH_2 a 22 ppm [52]. A ausência de sinais a 125 ppm (a) e 137 ppm (b) associados com o átomo de carbono vinílico ($\text{C}=\text{C}$) e o não aparecimento do sinal correspondente a (c) evidencia a ausência de estruturas de grupos não polimerizados.

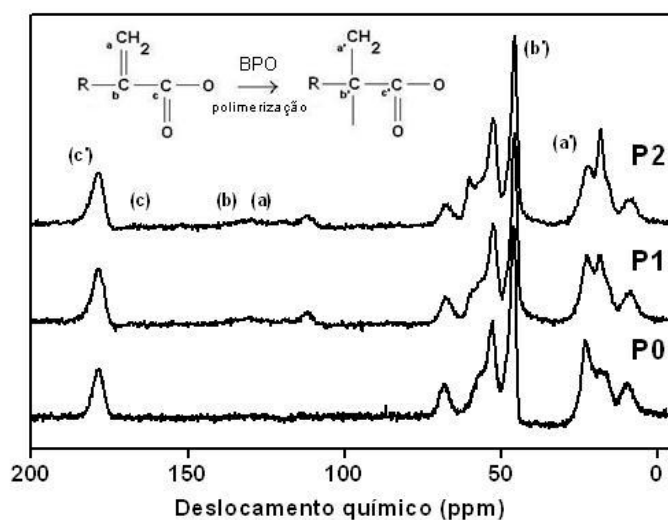


FIGURA 10 - Espectros de RMN de ^{13}C para os híbridos P0, P1 e P2.

A Figura 11 mostra as curvas de calorimetria exploratória diferencial para as amostras P0, P1 e P2. O primeiro evento (endotérmico) em torno de 90 °C diz respeito à perda de água adsorvida das amostras. A ausência de picos exotérmicos em torno de 150 °C, atribuídos aos carbonos vinílicos não polimerizados, confere as amostras P0, P1 e P2 alto grau de polimerização em sua fase orgânica. Este resultado é consistente com o espectro de RMN do ^{13}C para as mesmas amostras, onde não se observa a presença do pico a 125 ppm, o pico (a) na Figura 10.

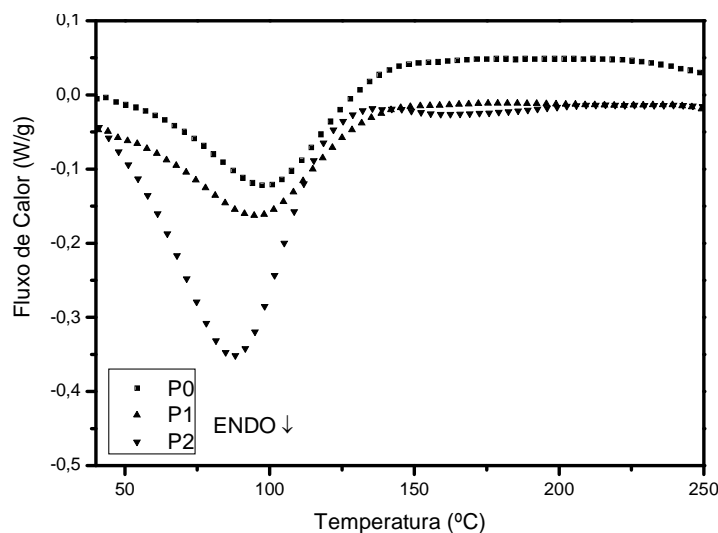


FIGURA 11 - Curvas de DSC para os híbridos P0, P1 e P2.

A Figura 12 mostra as curvas de TG e DTG (primeira derivada da curva TG) das amostras híbridas P0, P1 e P2 sob fluxo de nitrogênio. As curvas evidenciam a existência de três etapas de degradação. De acordo com o estudo de Kashiwagi [65], as duas primeiras etapas (Td1, e Td2) correspondem à degradação de segmentos polimerizados do híbrido. O evento Td1 observado em torno de 275 °C corresponde à cisão de grupos vinil terminais e o evento Td2 se refere à cisão randômica dentro da cadeia polimérica, indicando a degradação da fase orgânica. A terceira etapa de degradação (Td3) superior a 400 °C pode ser atribuída à desidratação de grupos silanóis correspondentes às espécies Q² e Q³ presentes na rede de SiO₂ [66]. Estes resultados indicam que os híbridos preparados neste trabalho possuem elevada estabilidade térmica, sendo de aproximadamente 415 °C para P2, bem maior que do tradicional homopolímero PMMA com aproximadamente 325 °C. Este efeito pode ser interpretado pela presença das espécies inorgânicas [67]. O alto grau de policondensação do híbrido P2, relacionado com as ligações Si-O-Si, aumenta a temperatura de degradação do híbrido e assim desloca a perda de massa para temperaturas ligeiramente maiores, sugerindo a formação de uma rede híbrida com maior extensão em sílica de acordo com o aumento da quantidade de TEOS na síntese, sem afetar o processo de polimerização orgânica dos grupos metacrilato do MPTS.

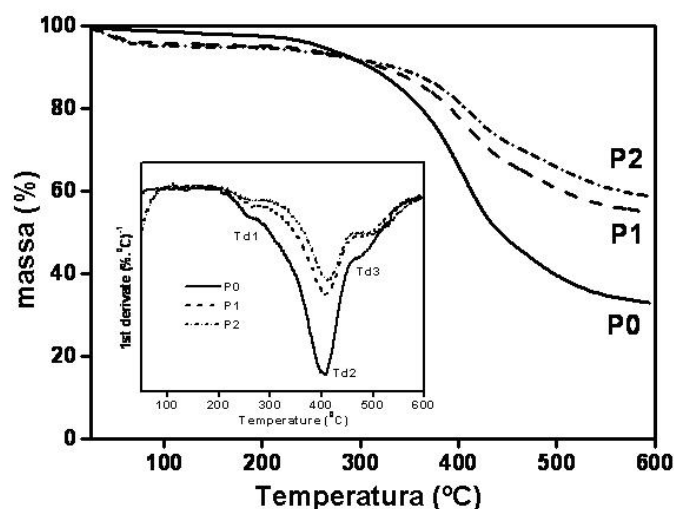


FIGURA 12 - Curvas de TGA e DTG para os híbridos P0, P1 e P2.

A espectroscopia de fotoelétrons induzida por raios X foi utilizada para obter informações adicionais sobre a estrutura local das ligações e a composição dos filmes híbridos. A Tabela 5 mostra a composição elementar (% atômico) dos híbridos P0, P1 e P2 depositados na forma de filmes sobre aço 316L antes dos testes de corrosão e também para a amostra P2 após 18 dias imersa em solução salina NaCl 3,5%. Estão incluídos também os valores das concentrações nominais calculadas para as amostras com diferentes razões molares TEOS/MPTS.

TABELA 5 - Comparação entre a composição nominal e as concentrações obtidas por XPS dos filmes híbridos depositado em aço 316L preparados com razão TEOS/MPTS = 0 (P0), 1 (P1) e 2 (P2) e o filme P2 após 18 dias em solução de NaCl 3,5%.

Elemento	P0 nominal (at.%)	P0 XPS	P1 nominal (at.%)	P1 XPS	P2 nominal	P2 XPS (at.%)	P2 XPS 18 d
Carbono (C1s)	50.0	50.6*	38.9	40.5	31.8	34.1	36.3
C-H		28.2		21.8		19.0	19.9
C-O		14.9		13.0		10.4	10.9
O-C=O		7.5		5.7		4.7	5.1
Oxigênio (O1s)	35.7	36.7	44.4	42.4	50.0	47.6	46.0
O-Si, O=C		29.4		37.1		43.1	42.4
O-C=O		7.3		5.3		4.5	4.6
Silício (Si2p)	14.3	12.7	16.7	17.1	18.2	18.3	17.7
Si-O							

* Erro experimental: $\pm 5\%$

A evolução estrutural das amostras com o aumento da proporção TEOS/MPTS pode ser avaliada a partir da análise dos espectros ajustados de alta resolução C 1s, O 1s e Si 2p mostrados na Figura 13, utilizando intensidades em contagem por segundo, e dos valores de concentração dos componentes estruturais atribuídos na Tabela 5. O espectro para o C 1s mostra que todos os híbridos apresentam três componentes estruturais diferentes correspondendo aos grupos do hidrocarboneto (C-H a 285,0 eV), éter (C-O a 286,6 eV) e carboxila (O-C=O a 289,1 eV) com uma razão constante de intensidade de C-H : C-O : O-C=O = 4 : 2 : 1, que se refere aos sete tipos de ligações dos átomos de carbono da parte orgânica do MPTS. Os valores listados na Tabela 5 confirmam que as razões das concentrações correspondentes permanecem constantes, indicando a manutenção da unidade estrutural após do aumento na quantidade de TEOS.

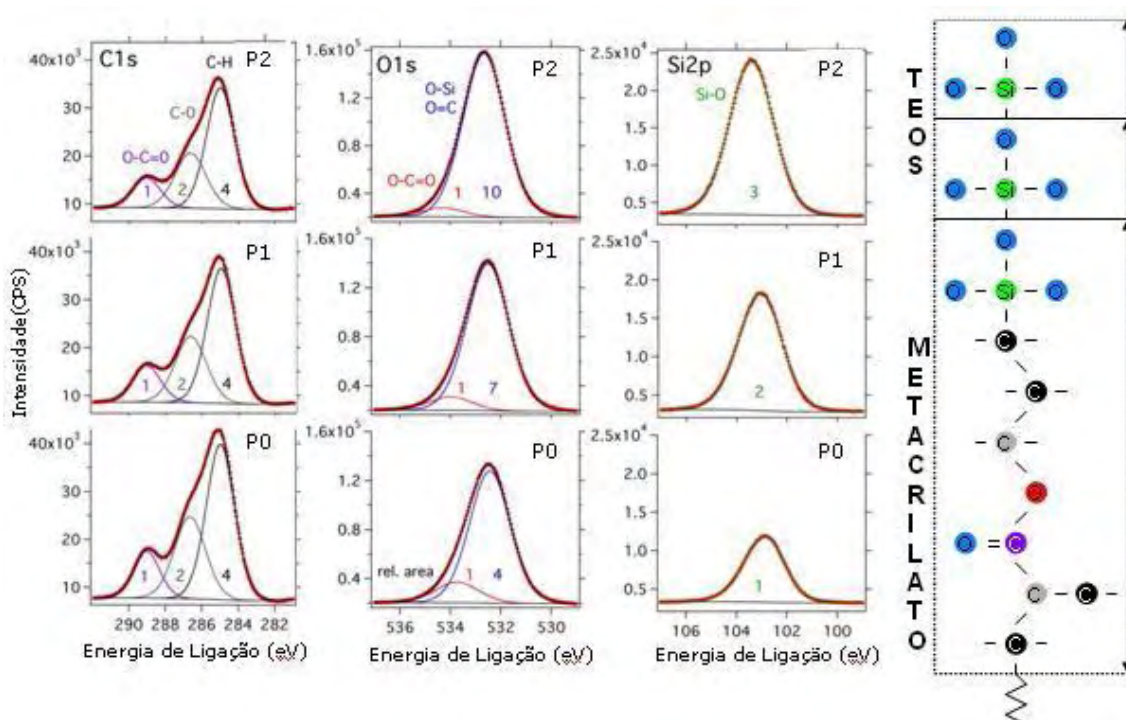


FIGURA 13 - Espectro de XPS para C1s, O1s e Si2p para os híbridos P0, P1 e P2.

O espectro para o O 1s mostra dois componentes, o pico principal relacionado com a carbonila e grupos Si-O está localizado a 532,6 eV, já o pico menor se refere ao grupo carboxila a 534,0 eV. A evolução destas componentes apresentadas na Figura 13 e Tabela 5 mostram que o aumento da fração inorgânica na estrutura do híbrido, com adição de TEOS na síntese,

aumenta a intensidade do pico O 1s devido a crescente razão entre os grupos O-Si/O=C e O-Si/O-C=O aumentando na sequência 1 : 4 , 1 : 7 e 1 :10 para P0, P1 e P2, respectivamente.

Para o espectro de Si 2p dois efeitos relacionados à ligação Si-O foram observados após a adição de TEOS. O primeiro efeito é devido ao aumento da contribuição das espécies Q³ e Q⁴ em relação de T² e T³, o pico se desloca de 102,8 eV para 103,5 eV, uma energia de ligação esperada para SiO₂, e segundo, a intensidade do pico aumenta em acordo com o aumento da proporção da sílica.

Os resultados obtidos por XPS, relacionados com a evolução estrutural e a composição com aumento da fração siloxano nos híbridos, concordam com as concentrações nominais e com os grupos estruturais esperados, os quais foram também identificados por RMN. Os dados mostram a síntese controlada de diferentes redes híbridas com definida fração da fase orgânica e inorgânica, permitindo assim estabelecer uma direta relação entre as propriedades estruturais e a resistência contra corrosão dos revestimentos. Para obter uma consistente interpretação dos resultados obtidos por XPS e RMN, medidas separadas de XPS foram realizadas nas amostras utilizadas nas medidas de RMN. Foi verificado que a composição e a estrutura de todos híbridos em forma de filmes e monolitos são idênticas.

A Figura 14 mostra uma imagem da superfície do filme híbrido P2 obtida por AFM em modo de contato intermitente. É interessante notar que a rugosidade superficial é extremamente baixa, inferior a 1 nm ($R_{rms} = 0,4$ nm), uma característica esta que se estende por todo o filme. As características morfológicas apresentadas pelo filme P2 também foram observadas para os filmes P0 e P1.

Outro aspecto importante dos filmes P0, P1 e P2 preparados neste trabalho é a excelente adesão sobre o substrato de aço, como notado para o revestimento P2 através do teste de aderência realizado segundo a norma ASTM D-3359, descrita em detalhes na parte experimental. Isto se deve a ligação covalente estabelecida através da heterocondensação entre as espécies hidrolisadas derivadas dos precursores TEOS e MPTS polimerizado, permitindo uma maior adesão do filme ao substrato metálico, resultando na formação de filmes espessos [68], como mostrado na Tabela 6.

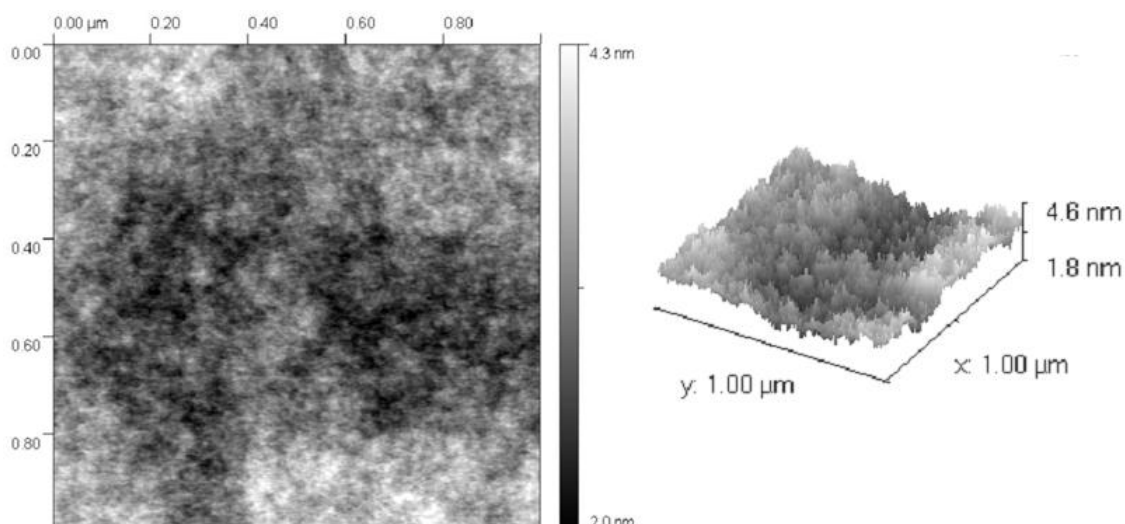


FIGURA 14 - Imagem topográfica obtida por AFM para o filme híbrido P2.

TABELA 6 - Espessura dos filmes P0, P1 e P2 depositados sobre aço AISI 316L por dip-coating, cada qual com 3 depósitos.

Filme	P0	P1	P2
Espessura (μm)	1,7	1,8	1,9

De acordo com os resultados apresentados neste capítulo a amostra P2 foi escolhida como a melhor candidata à proteção à corrosão do aço AISI 316L, sendo também utilizada nos ensaios de dopagem com íons de Ce IV.

III.2 - HÍBRIDOS DOPADOS

As amostras dopadas foram preparadas a partir de três alíquotas com 15 mL cada do sol precursor da amostra P2, cujas razões molares Si/Ce foram estabelecidas sendo: 99,8/0,2, 99/1 e 94/6, resultando nas amostras Ce02, Ce1 e Ce6, respectivamente. A incorporação de íons Ce IV ao término da síntese teve como objetivo aumentar a eficiência do processo de passivação alcançado pelo filme híbrido P2, o qual apresentou os resultados mais promissores dentre os híbridos não dopados (conforme será detalhado no Capítulo 4). A Figura 15 mostra o espectro de RMN para ^{29}Si de xerogéis das amostras híbridas dopadas preparadas com diferentes quantidades de CAN $((\text{NH}_4)_2\text{Ce}(\text{NO}_3)_6)$ em comparação com híbrido P2.

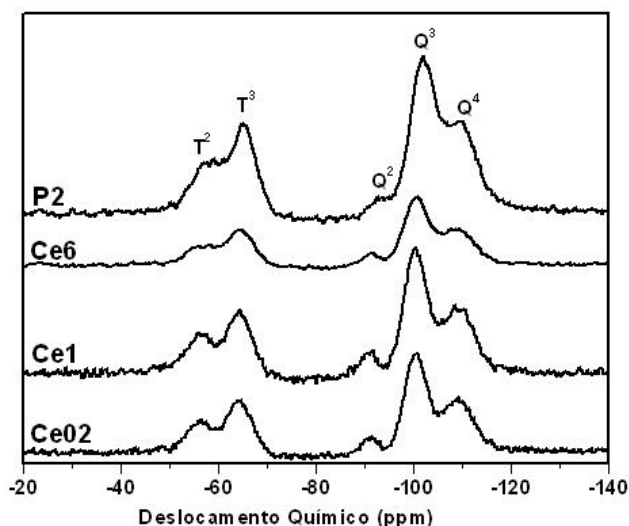


FIGURA 15 - Espectros de RMN de ^{29}Si para o híbrido não dopado P2 e para os híbridos dopados Ce02, Ce1 e Ce6.

O espectro de ^{29}Si (Fig. 15) das amostras dopadas apresenta cinco sinais de ressonância à aproximadamente -59, -65, -92, -102 e -109 ppm, os quais correspondem às espécies T^2 , T^3 , Q^2 , Q^3 e Q^4 , respectivamente. Isto indica que a incorporação dos íons Ce IV não ocasionou mudança significativa nos grupos estruturais previamente formados em P2, permanecendo a contribuição preponderante das espécies T^3 e Q^3 .

Os filmes preparados a partir das amostras dopadas Ce02, Ce1 e Ce6 foram aplicados sobre substratos de aço AISI 316L com apenas um mergulho, pois a viscosidade do sol se tornava cada vez maior com o aumento na quantidade de CAN adicionada a fim de obter as razões molares Si/Ce estabelecidas previamente (Capítulo 2). A espessura para cada filme foi medida e os valores são apresentados na Tabela 7. O aumento na concentração de cério da solução precursora resultou na obtenção de filmes mais espessos devido a maior viscosidade.

TABELA 7 - Espessura dos filmes Ce02, Ce1 e Ce6 depositados sobre aço AISI 316L por dip-coating, cada qual com 1 depósito.

Filme	Ce02	Ce1	Ce6
Espessura (μm)	1,1	1,3	2,5

A Figura 16 mostra o espectro de XPS de alta resolução de Ce 3d para o pó de CAN usado na dopagem dos filmes. Os picos sinalizados com a letra “u” correspondem ao pico spin-orbita Ce 3d_{3/2} e os picos sinalizados com a letra “v” correspondem ao Ce 3d_{5/2}, sendo que a todas as discussões apresentadas sobre as Figuras 16 e 17 fazem referência aos picos Ce 3d_{5/2} (“v”). A complexidade do espectro se deve a presença de picos satélites (*shake-up* e *shake-down*) além do deslocamento químico entre as fases de Ce IV e Ce III. A fase Ce IV com pico principal (v) possui dois satélites (v2 e v3) e a fase Ce III (v1) um *shake-down* (v0). Apesar de se tratar do sal de nitrato e amônio de Ce IV utilizado para dopagem, a razão das intensidade dos picos de Ce IV e Ce III indica apenas uma concentração de 71% de Ce IV (Fig. 16). Entretanto, uma possível redução de Ce induzida no vácuo pelo feixe de raios X não pode ser excluída.

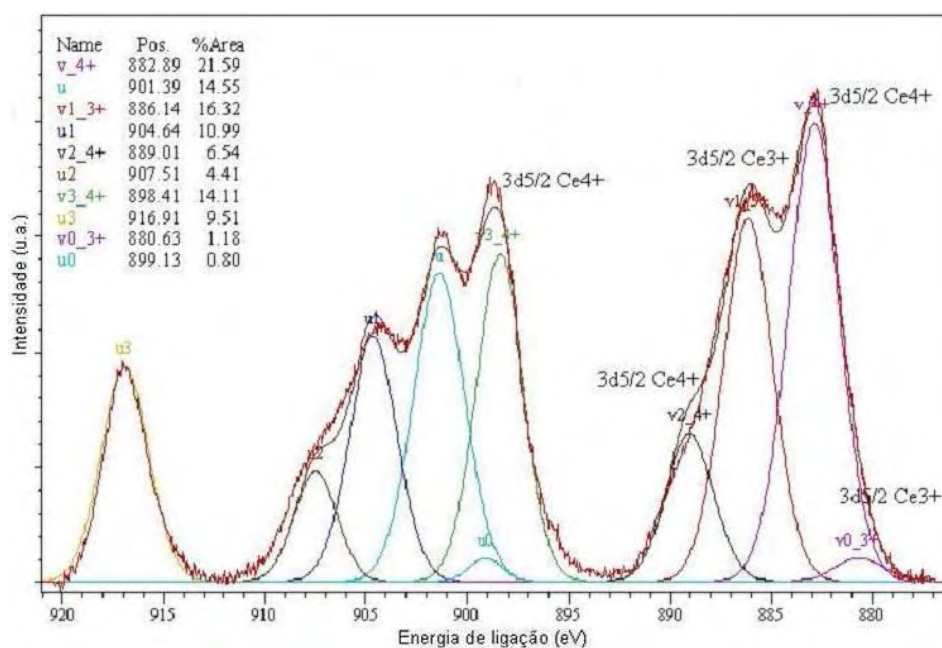


FIGURA 16 - Espectro de alta resolução para o elemento Ce 3d_{3/2} e Ce 3d_{5/2}, obtido a partir do CAN.

A Figura 17 mostra o espectro de XPS de alta resolução para Ce 3d obtido para as amostras (a) Ce6, (b) Ce1 e (c) Ce02, sendo (a) e (b) antes e (c) após 27 dias de exposição em NaCl 3,5%.

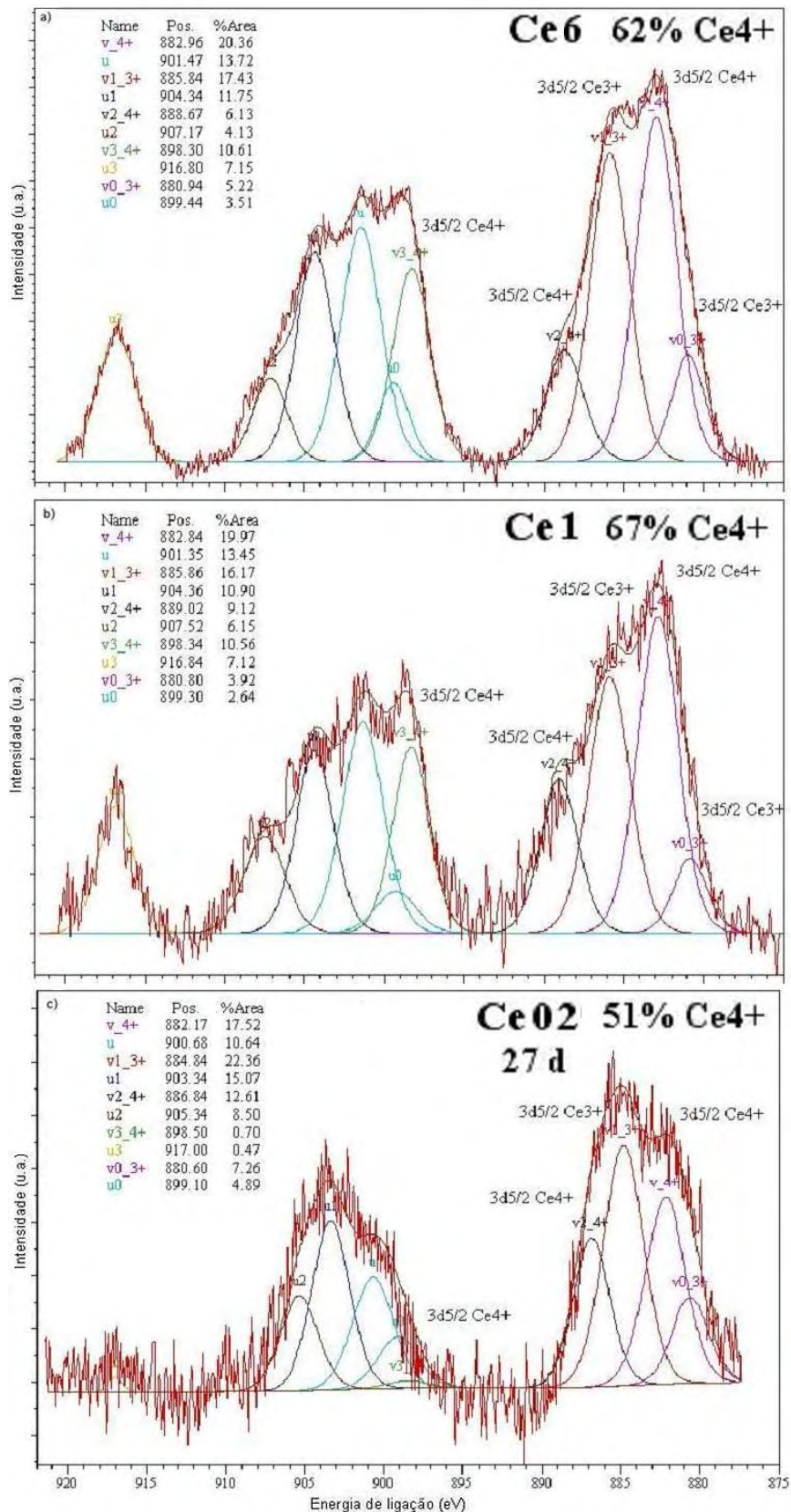


FIGURA 17 - Espectro de alta resolução para o elemento Ce $3d_{3/2}$ e Ce $3d_{5/2}$, obtido para as amostras (a) Ce6, (b) Ce1 e (c) Ce02.

Após a dopagem do sol, deposição do filme e tratamento térmico conforme Capítulo 2, a concentração de Ce IV detectado nos filmes Ce6 e Ce 1 foi de 62% e 67%, respectivamente. No que diz respeito ao filme Ce02, de menor concentração em íons cério, só foi possível identificar a presença do cério após 27 dias de exposição em NaCl 3,5%, quando a quantidade na superfície foi suficiente para ser medida por XPS, cujo limite de detecção para Ce é em torno de 0,1% at. O aparecimento de cério no filme Ce02 após 27 dias de exposição refere-se à segregação parcial destas espécies na superfície, sendo que a fração detectada de Ce IV foi 49%. É interessante notar que o sal CAN utilizado para dopar as amostras apresentou teor inicial de Ce IV em 71%, indicando que transformações ocorreram com estas espécies dentro da matriz híbrida que as acomodou. Esta queda em 22% na quantidade de íons Ce^{4+} se deve provavelmente ao fato destas espécies apresentar forte caráter oxidante, podendo provocar alterações na estrutura híbrida através de reações radiculares de polimerização de grupos orgânicos insaturados e condensação de grupos SiOH [51].

A presença de componentes no espectro de nitrogênio N 1s (não mostrado) correspondendo aos grupos NO_3^- (407,5 eV) e NH_4^+ (402,3 eV) indicam que no caso das amostras dopadas com altas concentrações (Ce6 e Ce1), o cério encontra-se na estrutura híbrida de forma muito semelhante a apresentada no sal CAN, isto é, com o elemento coordenado pelos grupos nitrato e amônio. Conseqüentemente, não existem evidências da inclusão direta de Ce na rede híbrida para as amostras Ce6 e Ce1.

No que diz respeito a composição elementar das amostras, a matriz híbrida P2 quando dopada com os íons Ce IV, sem exposição ao meio salino, não apresentou alterações muito significativas a partir das observações feitas por XPS cujos dados são apresentados na Tabela 8.

TABELA 8 - Comparação da concentração atômica dos elementos C, Si, O e Ce nas amostras P2, Ce6, Ce1, Ce02 antes e Ce02 após 27 dias em NaCl 3,5%.

Elemento	P2 (at.%) antes	Ce6 (at.%) antes	Ce1(at.%) antes	Ce02 (at.%) antes	Ce02 (at.%) 27d NaCl 3,5%
Carbono (C 1s)	34,1	35,1	36,5	37,0	46,4
Silício (Si 2p)	18,3	17,0	18,1	17,9	18,3
Oxigênio (O 1s)	47,6	47,2	45,2	45,1	35,1
Cério (Ce 3d)	-	0,7	0,2	*-	0,2

* abaixo do limite de detecção

De acordo com os dados da Tabela 8 é possível analisar que os valores de concentração da amostra P2 estão muito próximos se comparados os híbridos dopados Ce1 e Ce02. Há uma pequena variação nos valores do híbrido dopado Ce6, porém próximos ao erro experimental do método ($\pm 5\%$), não sendo tão significantes. Ao comparar o revestimento P2 com o filme dopado Ce02 após 27 dias de exposição em NaCl 3,5% é possível observar aumento na quantidade de carbono e diminuição na quantidade de oxigênio, além da segregação de cério na superfície, com os valores de silício permanecendo praticamente inalterados. O aumento na quantidade de carbono ocorre principalmente na componente de hidrocarbonetos indicando uma contaminação da superfície durante o teste de corrosão. Por outro lado, o aparecimento de uma nova componente do pico Si 2p a 102,7 eV, atribuída ao óxido de silício não estequiométrico (SiO_x), pode explicar a redução do conteúdo de oxigênio e assim da razão entre Si e O.

CAPÍTULO IV

Resultados e Discussão

Análise de Processos Corrosivos

IV. RESULTADOS E DISCUSSÃO: ANÁLISE DE PROCESSOS CORROSIVOS

IV.1 - HÍBRIDOS NÃO DOPADOS

Em termos da viabilidade dos revestimentos híbridos para aplicações anticorrosivas, considera-se essencial que a estrutura apresente um alto grau de polimerização e de conectividade entre as cadeias poliméricas e os grupos terminais de siloxano. Além da inibição da separação de fases e da degradação, as interligações e ramificações do siloxano resultam na formação de uma densa rede híbrida que limita o acesso do eletrólito a interface do metal, formando assim uma efetiva barreira de difusão contra o ataque corrosivo. No caso dos revestimentos híbridos estudados neste trabalho, o alto grau de polimerização da parte orgânica do MPTS e a formação de uma estrutura ramificada pelas interligações entre os grupos siloxanos (formados pelas reações de hidrólise e policondensação) estão diretamente ligados às propriedades anticorrosivas destes revestimentos.

Mesmo tendo sido verificado pelas análises realizadas por XPS que o teor de fase orgânica presente nos revestimentos aplicados aos substratos de aço AISI 316L não condiz com o previsto inicialmente, isto é, a ausência de cadeias de PMMA ligado às estruturas de siloxano, foi possível observar que os filmes híbridos desenvolvidos neste trabalho, com destaque à amostra P2, apresentam resultados promissores e atuam de maneira eficiente como barreira de difusão, melhorando as propriedades anticorrosivas do aço AISI 316L. Isto pode ser verificado de acordo com os resultados obtidos após exposição em meios agressivos por XPS, EIS e curvas potenciodinâmicas de polarização que serão apresentados neste capítulo. Os experimentos foram feitos também em duplicata e apresentaram boa reprodutibilidade.

Os dados da Tabela 5 mostram que após 18 dias de exposição em NaCl 3,5% a composição do híbrido P2 não sofre alterações significativas. Além de uma pequena quantidade de nitrogênio ($N1s$ a $E_B = 400,0$ eV) como impureza nenhum outro elemento foi detectado. Provavelmente devido à contaminantes na superfície do filme, a quantidade de carbono sofreu ligeiro aumento, entretanto, a razão entre O e Si permaneceu inalterada (2,6), indicando a preservação da estrutura do filme. Considerando o fato de que após 18 dias de

exposição do híbrido P2 também nenhuma mudança significativa na forma dos espectros Si 2p, O 1s e C 1s foi encontrada, apenas os espectros sem tratamento em NaCl 3,5% foram incluídos na Figura 13, mostrada na seção anterior. A alta resistência à corrosão do filme P2 se deve a presença de uma camada altamente compacta e ramificada, a qual sela de forma praticamente hermética a superfície do aço por longos períodos de tempo em meio agressivo. Produtos de corrosão indicando o início de degradação do filme P2 foram observados somente com 32 dias de exposição em solução de NaCl 3,5%, como mostrado no detalhe da Figura 18c, pelo aparecimento do pico de Fe 2p.

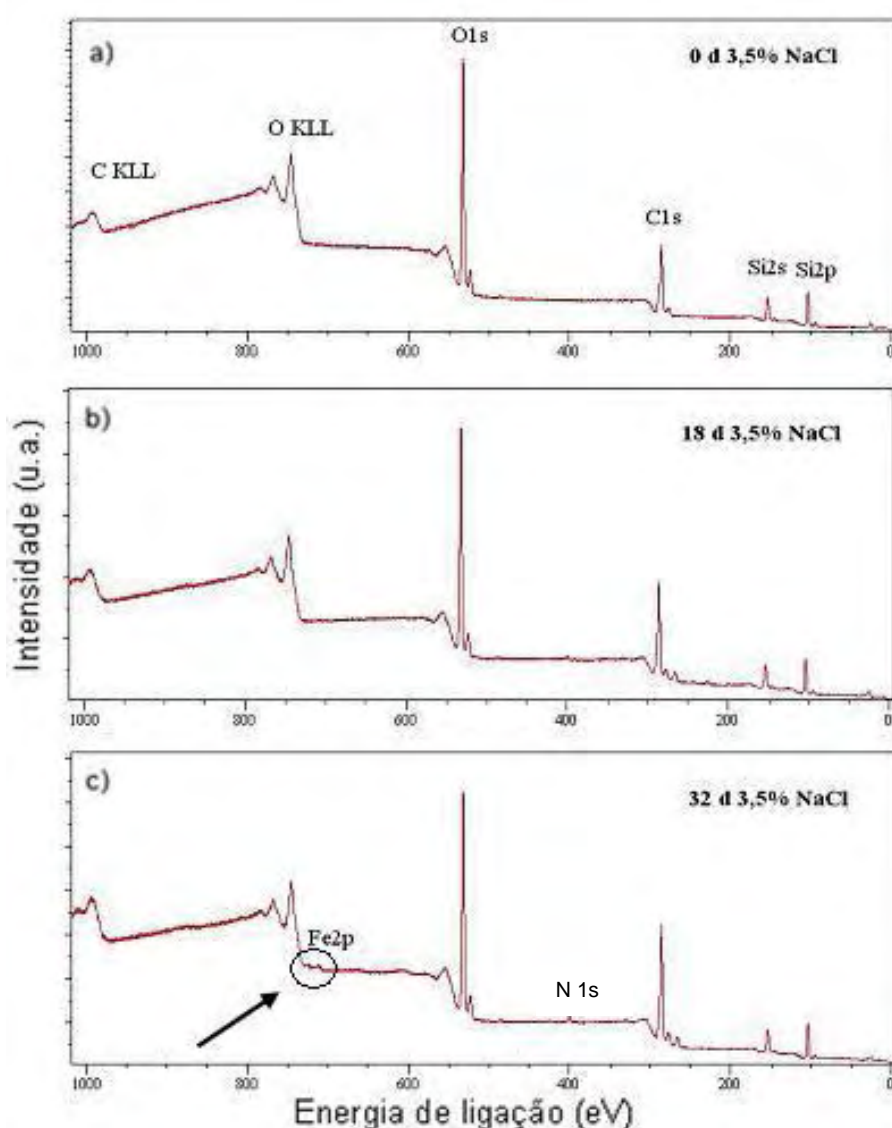


FIGURA 18 - Espectro de XPS para o filme P2 exposto em NaCl 3,5% em diferentes intervalos de tempo (a) antes, (b) 18 dias e (c) 32 dias.

Para os filmes P0 e P1 foram identificados produtos de corrosão que resultaram em espectros de comportamento semelhante ao ocorrido para P2 (Fig. 18 (c)) quando expostos em solução de NaCl 3,5% por 11 e 16 dias, respectivamente.

A composição elementar superficial das amostras de aço sem revestimento foram determinados por XPS antes e depois da imersão por um período de 5, 18 e 36 dias em solução aquosa de NaCl 3,5%, sendo que para 36 dias de exposição também foi realizada a medida com ângulo de detecção de 30°. A mudança do ângulo α de 90° para 30° entre o plano da amostra e a direção da entrada do analisador resulta em uma redução da profundidade de detecção, d , em acordo com a equação $d = 3\lambda \text{ sen}\alpha$ (com livre caminho médio dos fotoelétrons λ), de aproximadamente 3,0 nm para 1,5 nm, aumentando assim a sensibilidade superficial da técnica.

A concentração dos elementos detectados na superfície do aço é comparada na Tabela 9 com os valores nominais do volume (*bulk*). Os valores obtidos para a superfície do aço polido após a exclusão do oxigênio e do carbono adventício são comparáveis com aqueles do aço 316L. Dentro do erro experimental do método ($\pm 5\%$), maior desvio é observado para as quantidades de Ni e Cr. Como esperado, a região superficial do aço é modificada pelo contato com o meio agressivo formando uma fina camada passivante. A evolução temporal após 5, 18 e 36 dias de corrosão evidencia uma redução do teor de Fe (-45%) e um forte aumento de Cr (125%). Como será mostrado mais para frente nos espectros de XPS de alta resolução, os óxidos formados sofrem modificações durante o contato com a solução salina. Neste contexto as medidas com ângulo de detecção de 30° confirmaram a formação da camada passiva de óxido/hidróxido de cromo com uma espessura inferior a 2 nm. A observada redução de Ni e Fe na superfície é consistente com observações prévias [69]. Enxofre e fósforo não foram detectados e o teor de manganês permanece abaixo do limite de detecção (< 0,5%).

TABELA 9 - Comparação da concentração nominal e experimental obtida por XPS para o aço 316L polido e após de exposição de 5, 18 e 36 dias em solução de NaCl 3.5%.

Elemento	Aço nominal	Aço polido	Aço 5d	Aço 18d	Aço 36d	Aço 36d, ângulo 30°
			(at.. %)			
Fe	63,8	63,9	54,6	36,4	35,3	32,0
Cr	19,5	24,9	35,7	52,2	56,1	61,2
Ni	10,3	3,5	2,6	4,2	3,6	1,2
Mo	2,0	2,2	2,4	3,1	2,8	3,1
Mn	2,0	2,6	0,5	-*	-	-
Si	2,2	2,8	4,2	4,1	2,2	2,5
P, S	<0,3	-*	-	-	-	-

*abaixo do limite de detecção

O espectro de alta resolução utilizado para detectar as modificações estruturais da superfície do aço não revestido antes e depois de 36 dias do teste de corrosão, utilizando o ângulo de detecção de 90° e 30°, é mostrado nas Figuras 19, 20 e 21 para os elementos Fe ($2p_{3/2}$), Cr ($2p_{3/2}$) e O (1s) respectivamente. Usando as energias de ligação bem conhecidas para os diferentes estados de oxidação do ferro e cromo nota-se que a diminuição da concentração de Fe se relaciona ao aumento da fase metálica (707,0 eV) e com a diminuição da fase Fe^{2+} (711,2 eV) (Fig. 19). Um comportamento diferente foi verificado no caso do cromo, onde uma elevação na sua concentração é acompanhada da redução da fase Cr_2O_3 (576,3 eV) e um aumento de $Cr(OH)_3$ a energia de ligação de 577,2 eV (Fig.20). O enriquecimento por hidróxidos após o teste de corrosão foi identificado no espectro de alta resolução do O 1s. A Figura 21 mostra uma componente distinta (O^{2-}) a 530,2 eV e um forte aumento de espécies do tipo hidróxidos a 531,5 eV após 36 dias de exposição. O enriquecimento da camada passiva de Cr_2O_3 por grupos hidróxidos tem sido evidenciado por meio da redução do ângulo de detecção de 90° para 30°, diminuindo assim a profundidade de análise do XPS pela metade (Fig. 21c).

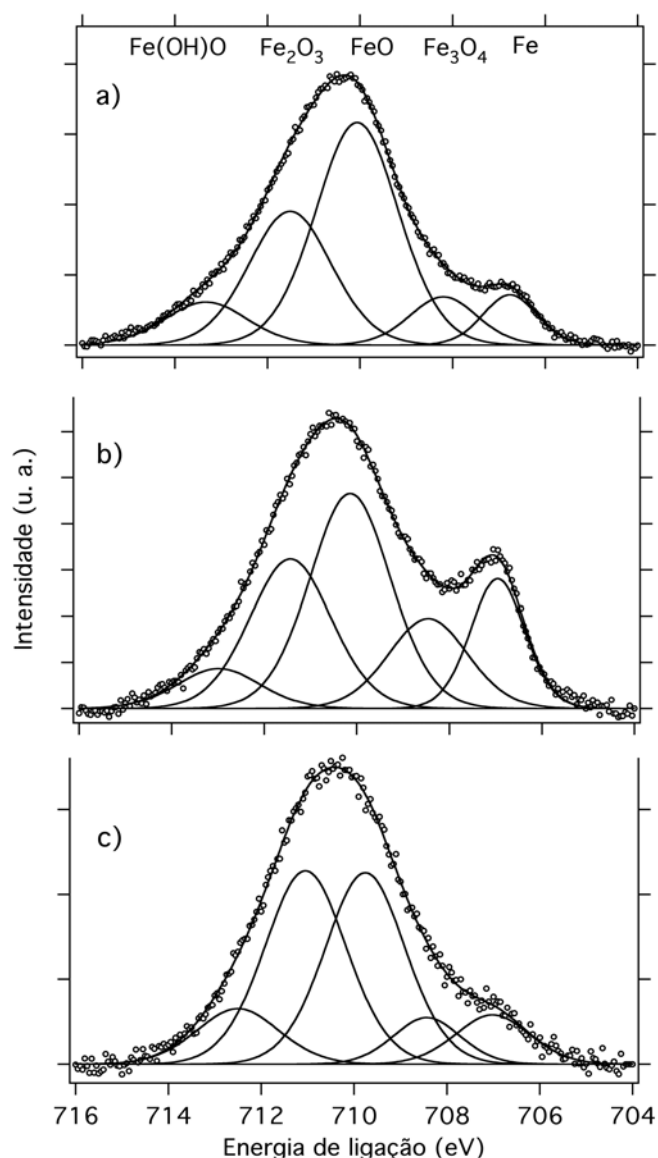


FIGURA 19 - Espectro de XPS para Fe 2p da superfície do aço 316L (a) antes (90°), (b) após 36 dias (90°) e (c) após 36 dias (30°) de exposição em solução salina NaCl 3,5%.

As componentes do espectro O 1s observados a altas energias de ligação estão relacionados aos grupos éter, carbonila e carbono adventício, também evidenciado no espectro de alta resolução do C 1s (não mostrado). A evolução da estrutura do Ni 2p, mostrando haver uma concentração muito baixa na superfície, é similar ao Fe, formando uma fase metálica pura (852.8 eV) quando exposto em NaCl 3,5% (não mostrado). O espectro de alta resolução para Mo 3d mostra um complexo contendo fases Mo, MoO₂, Mo₄O₁₁ e MoO₃, que permanece praticamente inalterado após os testes de corrosão (não

mostrado).

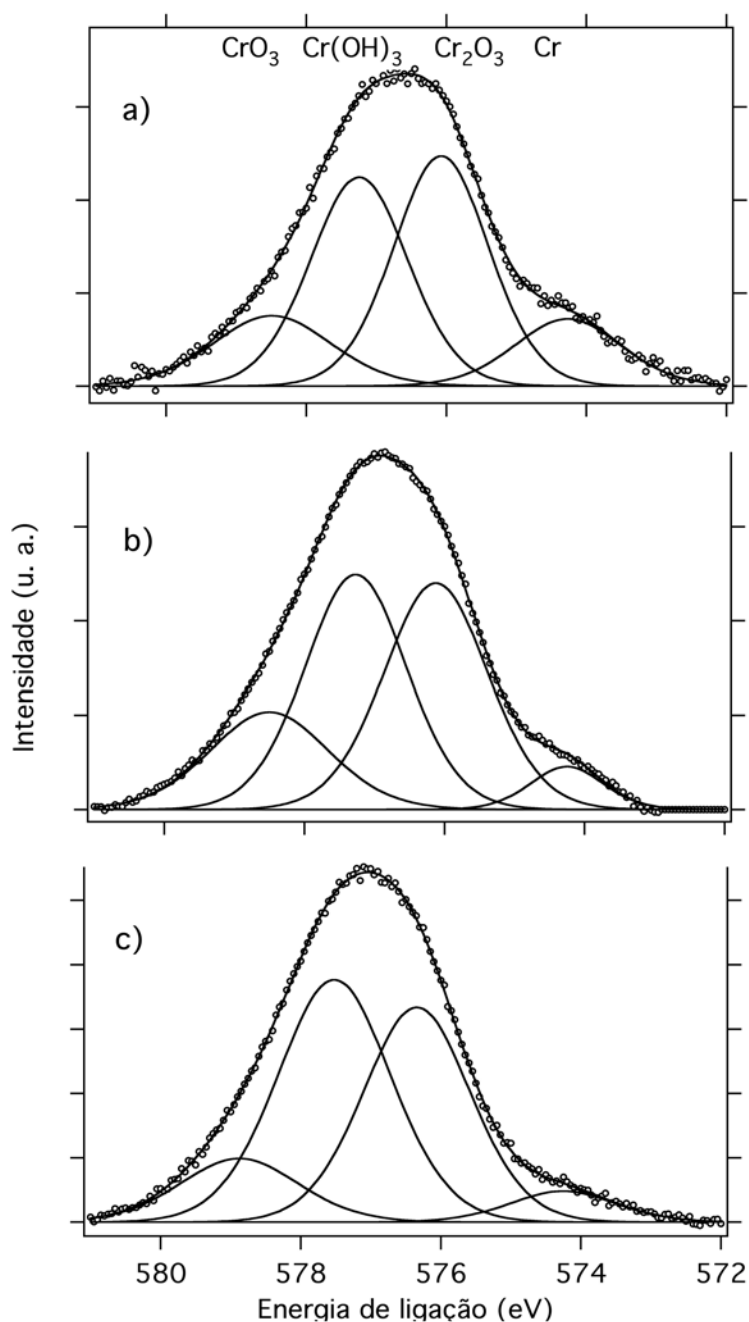


FIGURA 20 - Espectro de XPS para Cr 2p da superfície do aço 316L (a) antes (90°), (b) após 36 dias (90°) e (c) após 36 dias (30°) de exposição em solução salina NaCl 3,5%.

Considerando a profundidade detectada por XPS de aproximadamente 3 nm, utilizando o ângulo de detecção de 90°, um aumento na intensidade das componentes metálicas de Fe (Fig. 19 b) e Ni após 36 dias de exposição está

relacionada a detecção parcial do *bulk* do aço abaixo da fina camada passiva. Medidas realizadas a ângulo de 30° com profundidade analisada de aproximadamente 1,5 nm, têm mostrado que as componentes de Fe⁰ e Ni⁰ quase desaparecem confirmando apenas a presença de uma camada passiva formada principalmente de óxidos e hidróxidos de Cr como pode ser confirmado nas Figuras 19c e 20c. Estas conclusões estão de acordo com o trabalho de Turnbull e colaboradores que estudaram o comportamento de corrosão do aço inoxidável 316L em soluções de ácido acético e observaram um enriquecimento de óxido de cromo na superfície do aço juntamente com a redução do Fe em torno de 50% da concentração no bulk para as amostras expostas [70]. A partir da evolução da componente Ni⁰ na superfície usando a medida em função da profundidade, foi verificada a presença de um filme fino de óxido (~2nm) no aço 316L. Embora os processos de corrosão de muitos tipos de aço tem sido amplamente estudados, inclusive em outros meios agressivos, muitos detalhes sobre o mecanismo de corrosão e passivação não são completamente compreendidos. Este fato motiva estudos futuros envolvendo testes de corrosão e a busca por revestimentos que ofereçam proteção eficiente às superfícies de aço.

Na Figura 22 estão apresentadas as curvas de potencial de circuito aberto para o aço AISI 316L e para os filmes híbridos P0, P1 e P2 em solução de NaCl 3,5%. Para tempo de imersão de 2 horas, 1, 3, 5 e 10 dias, as amostras revestidas apresentam seus valores de Eoc mais positivo em relação ao aço não revestido. Estes valores foram coletados nos momentos anteriores as medidas de EIS, que serão mostradas adiante. Após o período de 10 dias os valores de Eoc para P0 e P2 praticamente coincidem, sendo 0,097 e 0,099 V, no entanto, P1 apresenta 0,072 V e o aço 0,033V.

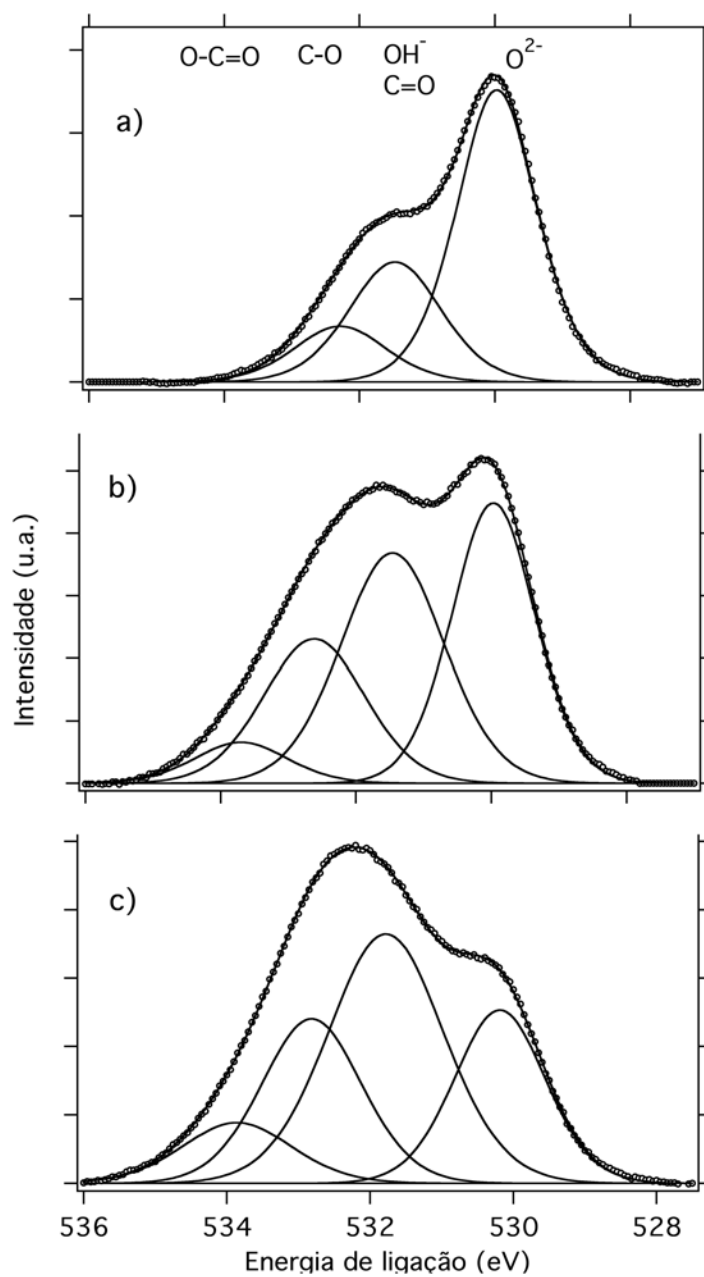


FIGURA 21 - Espectro de XPS para O 1s da superfície do aço 316L (a) antes (90°), (b) após 36 dias (90°) e (c) após 36 dias (30°) de exposição em solução salina NaCl 3,5%.

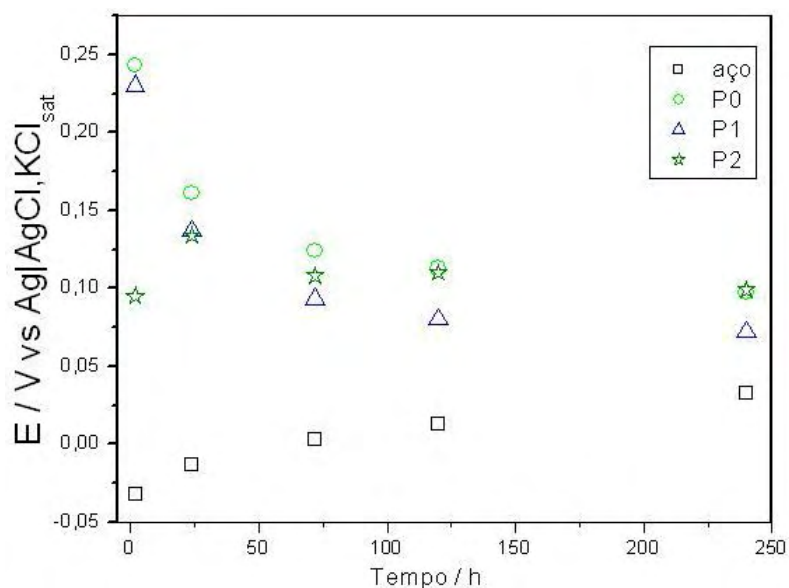


FIGURA 22 - Monitoramento de E_{OC} com o tempo para aço não revestido e revestido com os híbridos P0, P1 e P2 em solução de NaCl 3,5%.

Diagramas de EIS para o aço AISI 316L não revestido em diferentes intervalos de tempo (1 - 18 dias), são mostrados na Figura 23 em (a), (b) e (c) solução de NaCl 3,5% (denominado sal) e (d), (e) e (f) em solução de NaCl $0,05 \text{ mol L}^{-1} + \text{H}_2\text{SO}_4 0,05 \text{ mol L}^{-1}$ (denominado sal/ácido).

Na região de baixas freqüências, principalmente abaixo de 10 mHz (Fig. 23c), a modificação da camada passiva pode ser observada evidenciando a resposta do substrato. Em ambos meios agressivos, sal e sal/ácido observam-se claramente uma única constante de tempo e o módulo de impedância aumenta durante o tempo em curso do experimento ($10^{5,5}$ para $10^{6,5} \Omega$) (Fig. 23b e 23e), exceto para a solução sal/ácido, que apresenta um pequeno decréscimo no sexto dia (Fig. 23d). O aumento da impedância total com o tempo pode estar associado ao aumento na espessura do filme passivo de óxidos metálicos, composto principalmente de óxidos e de hidróxidos de cromo e ferro, como mostrado nos resultados de XPS (Fig. 19 e 20). A pequena diminuição nos valores de impedância em baixas freqüências após 6 dias de exposição em meio sal/ácido sugere a deterioração do filme passivo devido a sua parcial dissolução. Desta forma, a constante de tempo pode ser relacionada com a resposta do filme passivo, também sugerido pelo gráfico de Bode ângulo de fase ($-\phi$ em função do $\log f$) o qual mostra um ângulo de fase por volta de 80° com um máximo entre 0,1 e 100 Hz.

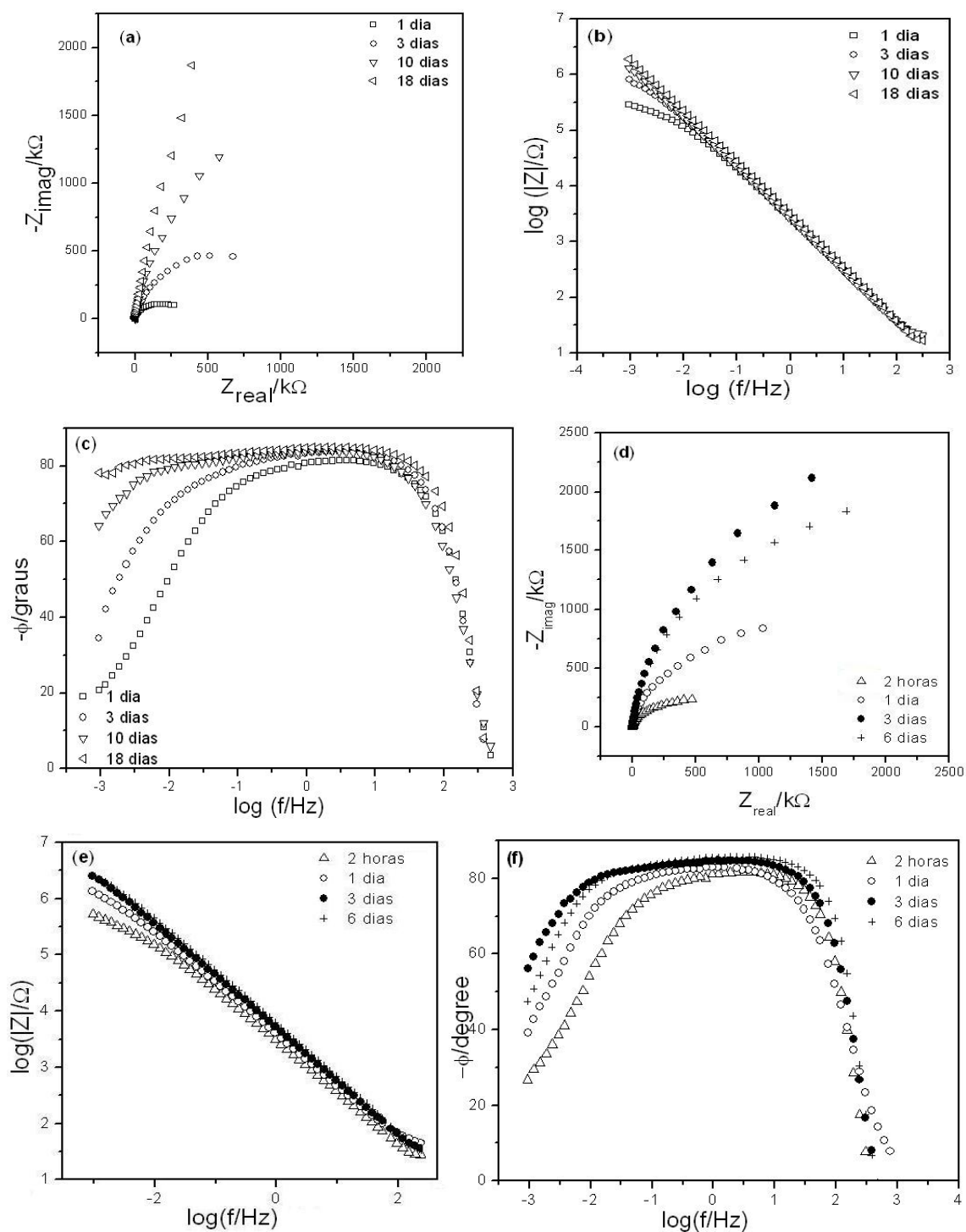


FIGURA 23 - Diagramas de impedância experimental com o tempo para o aço não revestido em solução de NaCl 3,5% (sal) (a) Nyquist, (b) Módulo de Bode e (c) $-\phi$ em função do $\log f$ e em solução de NaCl 0,05 mol L⁻¹ + H₂SO₄ 0,05 mol L⁻¹ (sal/ácido) (d) Nyquist, (e) Módulo de Bode e (f) $-\phi$ em função do $\log f$.

Os diagramas de impedância, com o potencial de circuito aberto estável, para o aço AISI 316L e para os filmes híbridos P0, P1 e P2 obtidos após 1, 5 e

10 dias em solução de NaCl 3,5% são apresentados na Figura 24. Mais detalhes do desempenho da amostra P2 depositada sobre o aço AISI 316L são mostrados nos diagramas de impedância da Figura 25 para 1, 6, 12 e 18 dias de imersão.

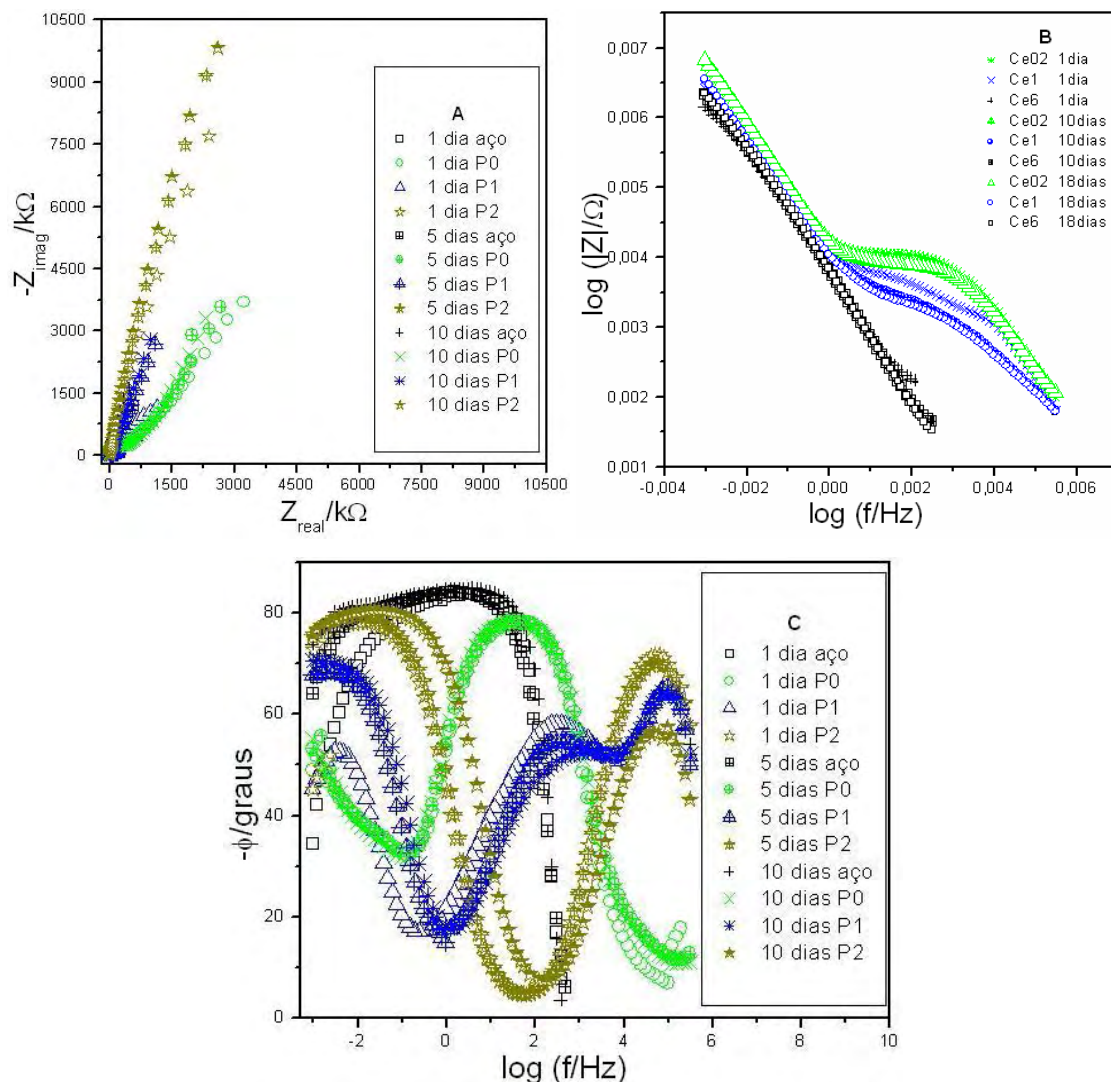


FIGURA 24 - Diagramas de impedância experimental com o tempo (a) Nyquist, (b) Módulo de Bode e (c) $-\phi$ em função do $\log f$, para aço e aço revestido com os híbridos P0, P1 e P2 em solução de NaCl 3,5%.

No gráfico de Nyquist (Fig. 24a) observa-se que a impedância total para cada amostra permanece praticamente inalterada no intervalo de tempo analisado, não sendo possível visualizar as curvas para o aço não revestido, pelo fato de apresentarem valores de impedância muito baixos. A amostra P2 apresenta os maiores valores de impedância total ($10^7 \Omega$), fato observado

também de acordo com o diagrama de Bode $\log|Z|$ (Fig. 24b), o qual indica os valores de impedância total para P2 maiores que para o aço não revestido em pelo menos uma ordem de grandeza. No gráfico de Bode ângulo de fase (ϕ) (Fig. 24c e 25c) é possível observar a presença de 2 constantes de tempo bem definidas para o filme P2. A primeira (altas frequências) relacionada com o revestimento e a segunda (baixas frequências) referente à resistência de transferência de carga na interface metal/revestimento. Com o aumento do tempo de imersão a primeira constante de tempo permanece bem definida, apresentando pequena redução do valor da fase e a segunda constante desloca-se sutilmente para frequências mais altas. O comportamento da fase indica que existe uma infiltração do eletrólito no revestimento (alta frequência), mas por outro lado a integridade da camada passiva na interface revestimento/aço permanece preservada (baixa frequência). No caso do filme P0 observa-se uma única constante de tempo, a qual não sofre qualquer deslocamento no intervalo de tempo analisado. P1 apresenta 3 constantes de tempo. A partir dos resultados obtidos o desempenho dos revestimentos híbridos contra corrosão segue a seguinte ordem: $P2 > P1 > P0$.

Os resultados dos diagramas de EIS para os revestimentos híbridos (Fig. 25) concordam com os resultados apresentados anteriormente por XPS, pois com 18 dias de imersão em solução NaCl 3,5% o filme mantém sua composição e propriedades praticamente inalteradas, resultando em uma barreira efetiva que impede a corrosão neste meio. Isto se deve à formação de uma densa rede híbrida que limita o acesso do eletrólito a interface do metal, devido à formação de uma estrutura ramificada pelas interligações entre os grupos siloxanos e também ao alto grau de polimerização da fase orgânica.

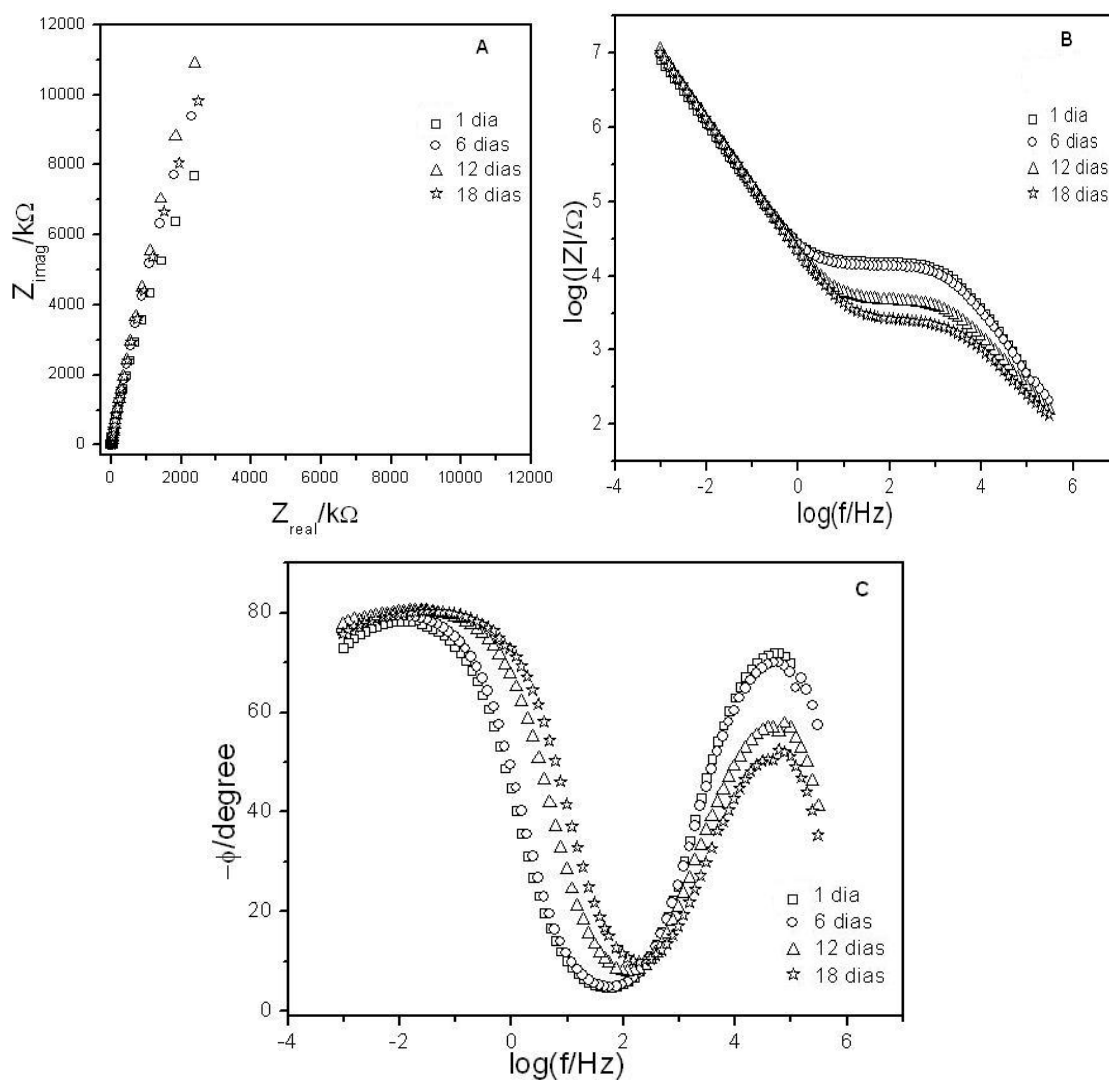


FIGURA 25 - Diagramas de impedância experimental com o tempo (a) Nyquist e (b) Módulo de Bode e (c) $-\phi$ em função do $\log f$, para filme P2 em solução de NaCl 3,5%.

A Figura 26 mostra imagem de microscopia óptica para a superfície do filme P2 após 18 e 32 dias de exposição em NaCl 3,5%. O filme permanece preservado após 18 dias, contudo, após 32 dias traços de Fe foram detectados por XPS na superfície do filme híbrido. A análise por microscopia óptica revela zonas de delaminação na superfície da amostra, indicando a degradação do filme exposto ao meio agressivo.

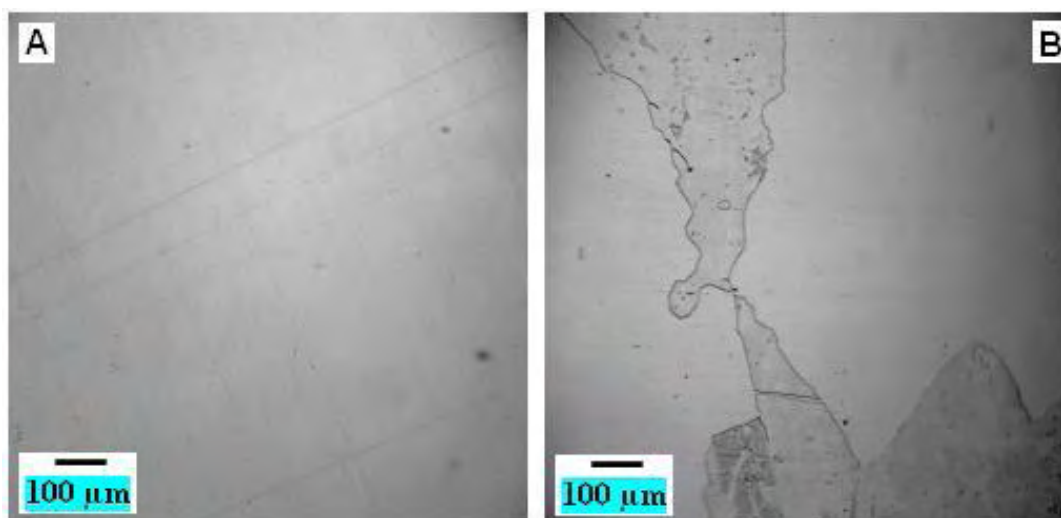


FIGURA 26 - Imagem de microscopia óptica da superfície do filme P2 após (A) 18 dias e (B) 32 dias de exposição em solução de NaCl 3,5%.

As propriedades anticorrosivas do híbrido P2 também foram investigadas em uma mistura contendo NaCl $0,05 \text{ mol L}^{-1}$ juntamente com H_2SO_4 $0,05 \text{ mol L}^{-1}$. A Figura 27 apresenta os diagramas de EIS comparando o comportamento do revestimento P2 em meio NaCl $0,05 \text{ mol L}^{-1}$ + H_2SO_4 $0,05 \text{ mol L}^{-1}$ (denominado sal/ácido) com os resultados obtidos para o ensaio realizado em NaCl 3,5% (denominado sal) no período de 3, 10 e 18 dias.

Mesmo com o filme P2 apresentando menor resistência contra a corrosão quando exposto ao meio sal/ácido, é possível notar que a amostra não perde completamente suas características no período máximo de exposição, porém seus valores de impedância total são menores que os obtidos para o teste em meio NaCl 3,5% (Fig. 27 e 27b). Isto indica, como esperado, que o meio acidificado é mais agressivo mesmo sendo baixa a concentração de cloreto de sódio. Assim como visto anteriormente no gráfico de Bode ângulo de fase (ϕ) quando exposto em NaCl 3,5%, para P2 em meio sal/ácido (Fig. 27c), é possível observar a presença de 2 constantes de tempo bem definidas, sendo que a localizada a valores de alta frequência tem seu valor máximo deslocado de 10 KHz para 50 KHz, com ângulo de fase diminuindo de 80° para 64° enquanto que o máximo da constante de tempo localizada a valores de baixa frequência se desloca de 2 mHz (72°) para 25 mHz (80°). Para P2 em meio NaCl 3,5%, no gráfico de Bode ângulo de fase (ϕ) (Fig. 27c), o valor máximo da

constante de tempo localizado na região de altas frequências situa-se em torno de 50 KHz com ângulo de fase diminuindo de 75° a 50° e a constante de tempo localizada a baixas frequências está por volta de 3 a 30 mHz com ângulo de fase de 80° em todos os períodos de exposição analisados. Comparando a evolução do comportamento de P2 nos dois meios com o tempo de exposição, observa-se um deslocamento das duas constantes de tempo no meio sal/ácido para as frequências maiores (não alteradas) do híbrido no meio salino. Em ambos os casos observa-se também uma redução do ângulo de fase nas altas frequências. Já para baixas frequências a redução da fase ocorre apenas no meio sal/ácido.

Adotando a interpretação usual empregada para metais revestidos, a constante de tempo a altas frequências é atribuída às propriedades do revestimento híbrido (capacidade do filme em paralelo com resistência dos poros do filme preenchidos com o eletrólito) e a constante de tempo a baixas frequências se relaciona às propriedades da camada passiva (capacitância da camada passiva em paralelo com sua resistência) presente na superfície do aço inoxidável, a qual se desloca para valores de menores frequências (Fig. 23f). Este filme óxido/hidróxido passivo pode se formar naturalmente e também resultar da reação com a água, que penetra o revestimento com o tempo de imersão. Com o aumento no tempo de exposição para ambas as soluções, sal ou sal/ácido, a diminuição no módulo de impedância e do ângulo de fase na região de alta frequência indicam a degradação gradual do filme P2. Na solução sal/ácido o deslocamento da constante de tempo e de fase nas baixas frequências indica um processo de oxidação na interface aço/revestimento que sugere uma ação mais agressiva do meio na degradação do revestimento híbrido.

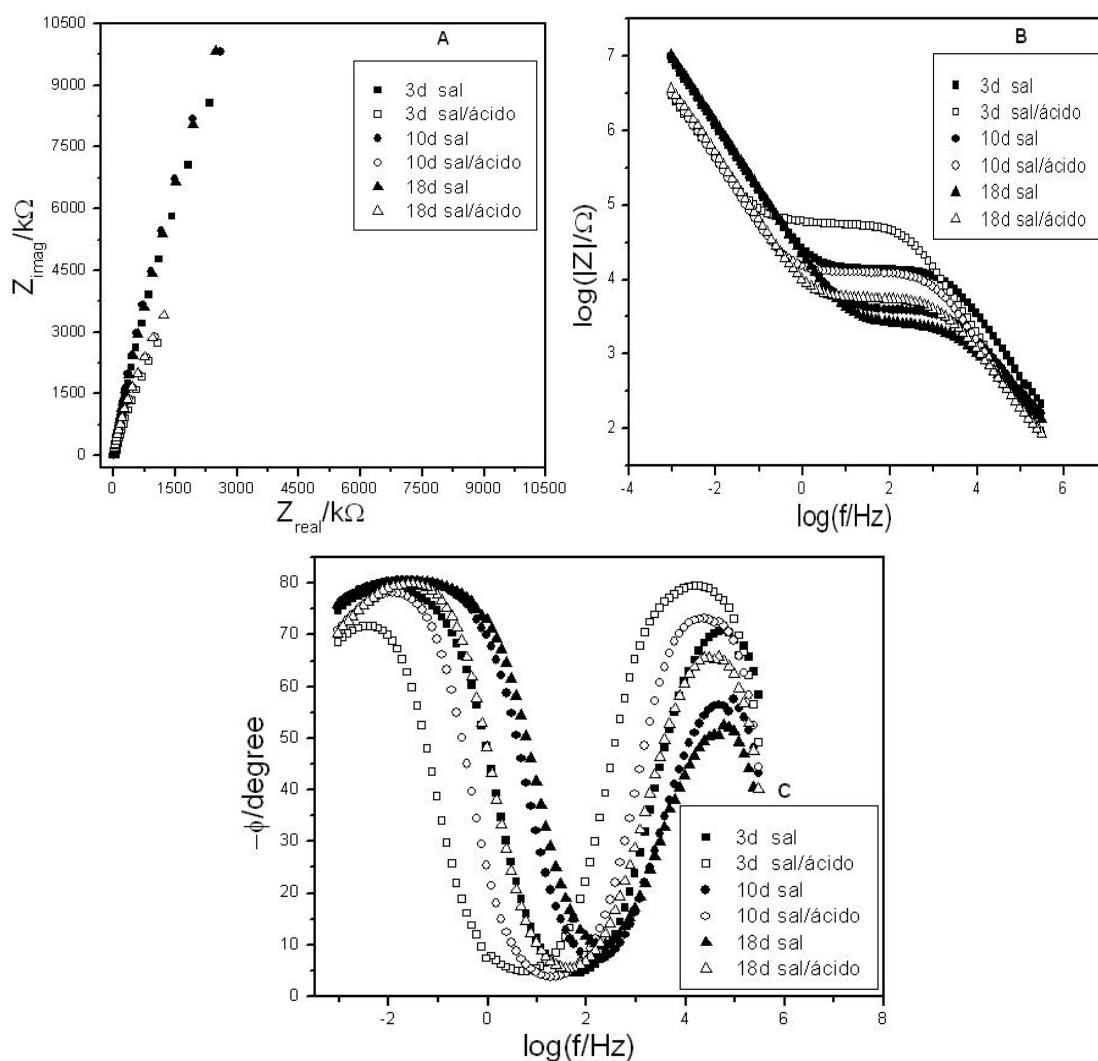


FIGURA 27 - Diagramas de impedância experimental com o tempo (a) Nyquist (b) Módulo de Bode e (c) $-\phi$ em função do $\log f$, para filme P2 em solução de NaCl 3,5% (sal) e NaCl 0,05 mol L⁻¹ + H₂SO₄ 0,05 mol L⁻¹ (sal/ácido).

Curvas de polarização potenciodinâmicas para o aço AISI 316L e para os filmes híbridos P0, P1 e P2 em solução de NaCl 3,5% e em solução de NaCl 0,05 mol L⁻¹ + H₂SO₄ 0,05 mol L⁻¹ foram obtidas e são apresentadas na Figura 28.

Os potenciais de corrosão (E_{corr}) foram diretamente estimados a partir das clássicas curvas E (V) vs. $\log(I/A)$ e os valores de corrente de corrosão não foram extraídos. Isto se deve ao fato que não foi possível utilizar a equação de Stern-Geary (8) [71-72], pois nem todas as condições exigidas foram observadas no sistema estudado.

$$R_p = \frac{b_a |b_c|}{2,3(b_a + |b_c|)i_{corr}} \quad (8)$$

onde: R_p é a resistência de polarização em $\Omega \text{ cm}^2$;
 b_a é o coeficiente angular da reta ajustada ao ramo anódico da curva de polarização em V década^{-1} ;
 $|b_c|$ é o módulo do coeficiente angular da reta ajustada ao ramo catódico da curva de polarização em V década^{-1} ; e
 i_{corr} é a corrente de corrosão em A cm^{-2} .

com:

$$b_a = \frac{2,3.R.T}{\alpha_a.n.F} \quad (9) \quad \text{e} \quad b_c = \frac{-2,3.R.T}{\alpha_c.n.F} \quad (10)$$

para: R, T, n e F apresentando seus significados usuais e α_a e α_c são os coeficientes de transferência de carga anódico e catódico, respectivamente.

A relação de Stern-Geary só pode ser aplicada para superfícies com corrosão generalizada, quando as condições necessárias para deduzir a equação de Butler-Volmer são válidas. Isto significa que a resistência à polarização deveria ser igual à resistência de transferência de carga da reação de corrosão [73]. Entretanto, a resistência à polarização pode incluir a resistência de difusão, de adsorção, resistência ôhmica e outras resistências, por este fato as condições exigidas para aplicação da equação de Stern-Geary não foram cumpridas. Desta forma, a discussão dos mecanismos de corrosão baseados nas curvas de polarização não são de interesse neste trabalho, por esta razão, as curvas de polarização foram qualitativamente avaliadas e utilizadas somente para comparar os revestimentos preparados com diferentes formulações.

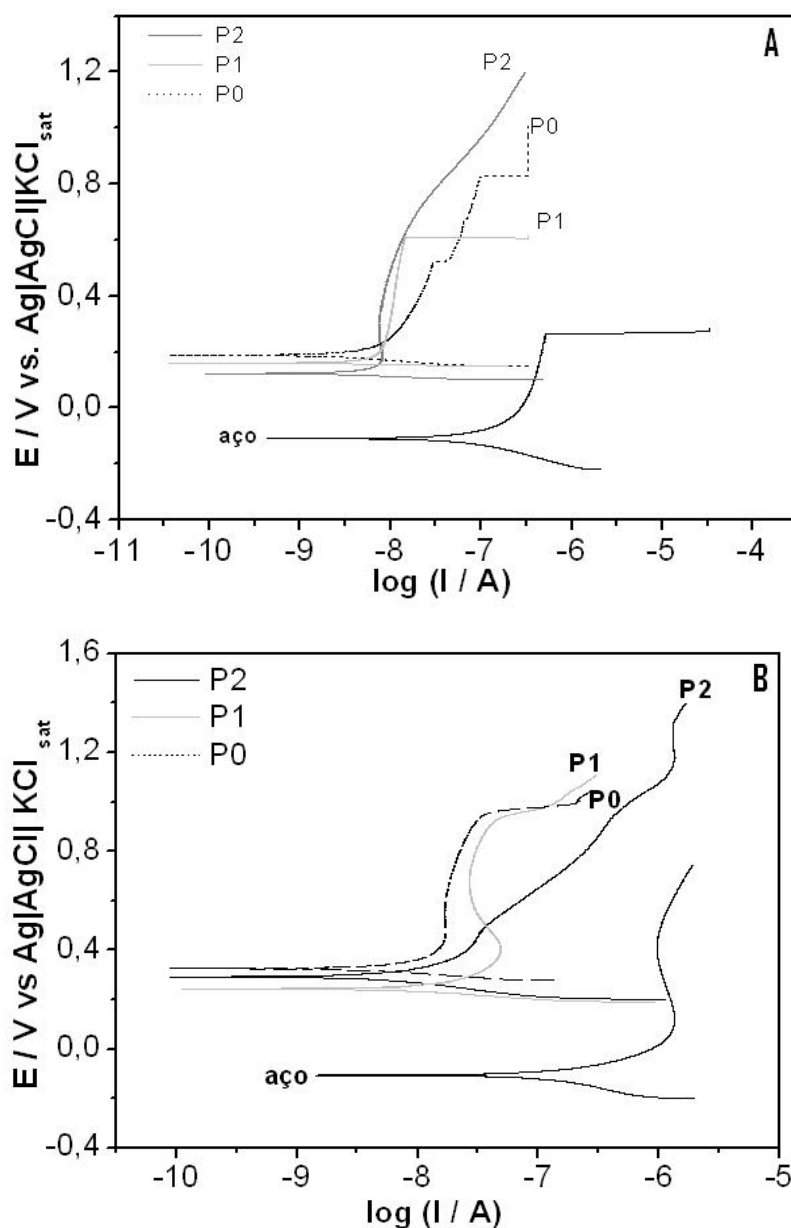


FIGURA 28 - Curvas de polarização para aço não revestido e revestido com os híbridos P0, P1 e P2 em (a) solução de NaCl 3,5% e (b) solução de NaCl 0,05 mol L⁻¹ + H₂SO₄ 0,05 mol L⁻¹.

Em solução de NaCl 3,5% (Fig. 28a) os valores do potencial de corrosão foram determinados conforme Tabela 10. Com a adição de TEOS os valores do potencial de corrosão diminuem lentamente na ordem P0 > P1 > P2 >> aço, sugerindo que a diminuição no caráter orgânico e assim a menor hidrofobicidade do filme leva uma queda sutil no valor do potencial de corrosão.

O aço não revestido e as amostras P0 e P1 apresentam no sobrepotencial anódico um comportamento que pode estar associado ao rompimento do filme,

o que não foi observado para a amostra P2 até mesmo com valores de potencial a 1,20 V (sobrepotencial de + 1,10 V). O filme P1 apresentou rompimento típico a +0,61 V/Ag|AgCl|KCl_{sat} e no caso de P0 observa-se dois estágios de potencial a +0,52 e +0,83 V, que são acompanhados de um aumento na corrente, exibindo comportamento de rompimento do filme. O aço não revestido também apresentou a quebra da camada passiva a +0,26 V com densidade de corrente por volta de 10^{-6} A cm⁻². Tanto o aço não revestido quanto as amostras P0 e P1 apresentaram valores maiores de corrente que a amostra P2 para o intervalo de potencial anódico, indicando que P2 é mais resistente a corrosão em meio NaCl 3,5% e, nestas condições, a densidade de corrente correspondente a cada potencial aumenta na seguinte ordem: P2 < P0 < P1 << aço. Estes resultados indicam uma diminuição significativa na taxa de corrosão no caso do aço protegido pelos revestimentos se comparado ao aço não revestido.

TABELA 10 - Potenciais de corrosão estimados para o aço não revestido e revestido com os filmes híbridos P0, P1 e P2 em solução de NaCl 3,5%.

Filme	Aço	P0	P1	P2
E _{corr} (V)	-0,113	+0,190	+0,158	+0,123

Em solução de NaCl 0,05 mol L⁻¹ + H₂SO₄ 0,05 mol L⁻¹ (Fig. 28b) as curvas apresentaram valores de corrente mais elevados, indicando que o meio acidificado é mais agressivo mesmo com uma baixa concentração de cloreto de sódio. As amostras P0 e P1 mostram claramente uma quebra de potencial por volta de +0,94 V com densidade de corrente de 10^{-7} A cm⁻². P0 exibe menores valores de corrente se comparado aos demais filmes, enquanto não se observa nenhuma quebra de potencial para a amostra P2, porém esta apresenta os valores de densidade de corrente maiores que as outras amostras. O valor dos potenciais de corrosão foram estimado conforme Tabela 11.

TABELA 11 - Potenciais de corrosão estimados para o aço não revestido e revestido com os filmes híbridos P0, P1 e P2 em solução NaCl 0,05 mol L⁻¹ + H₂SO₄ 0,05 mol L⁻¹.

Filme	Aço	P0	P1	P2
E _{corr} (V)	-0,397	+0,330	+0,247	+0,292

A Figura 29 mostra micrografias ópticas para os filmes (A) P2 antes da polarização potenciodinâmica e (B) P2, (C) P0 e (D) P1 após a polarização potenciodinâmica em solução NaCl 3,5%. Na Fig. 29a observa-se a superfície do aço revestido sem defeitos e sugere que a mesma foi bem revestida com o filme. Após o término da polarização anódica foi possível observar para todas as amostras corrosão por pites de diferentes tamanhos, contudo com o aumento do potencial final na ordem P1 < P0 < P2 sugere que o filme P2 apresenta a melhor performance contra a corrosão neste meio agressivo.

Como esperado, os dados eletroquímicos, principalmente as curvas anódicas de polarização refletiram as propriedades estruturais dos filmes, tendo a amostra P2 apresentado superior performance contra a corrosão, a qual mostrou menor densidade de corrente sem aparente rompimento do filme principalmente quando exposta à solução de NaCl 3,5%. A melhor proteção contra a corrosão do filme P2 se relaciona às propriedades estruturais de uma rede orgânica-inorgânica altamente densa e ramificada que se relaciona a uma menor taxa de difusão do eletrólito através do revestimento e restringe o substrato de eventuais ataques corrosivos. Além disso, a presença do componente inorgânico covalentemente ligado no híbrido resultou no incremento da adesão entre o filme e o substrato metálico, levando a preparação de filmes espessos [68]. Consequentemente, maior valor de impedância e menor valor de densidade de corrente foram detectados para o filme P2, tornando o substrato de aço menos suscetível à corrosão localizada devido a processos de delaminação. Corrosão localizada foi observada para todos os filmes, porém P2 requer maiores valores de potencial para produzir pites.

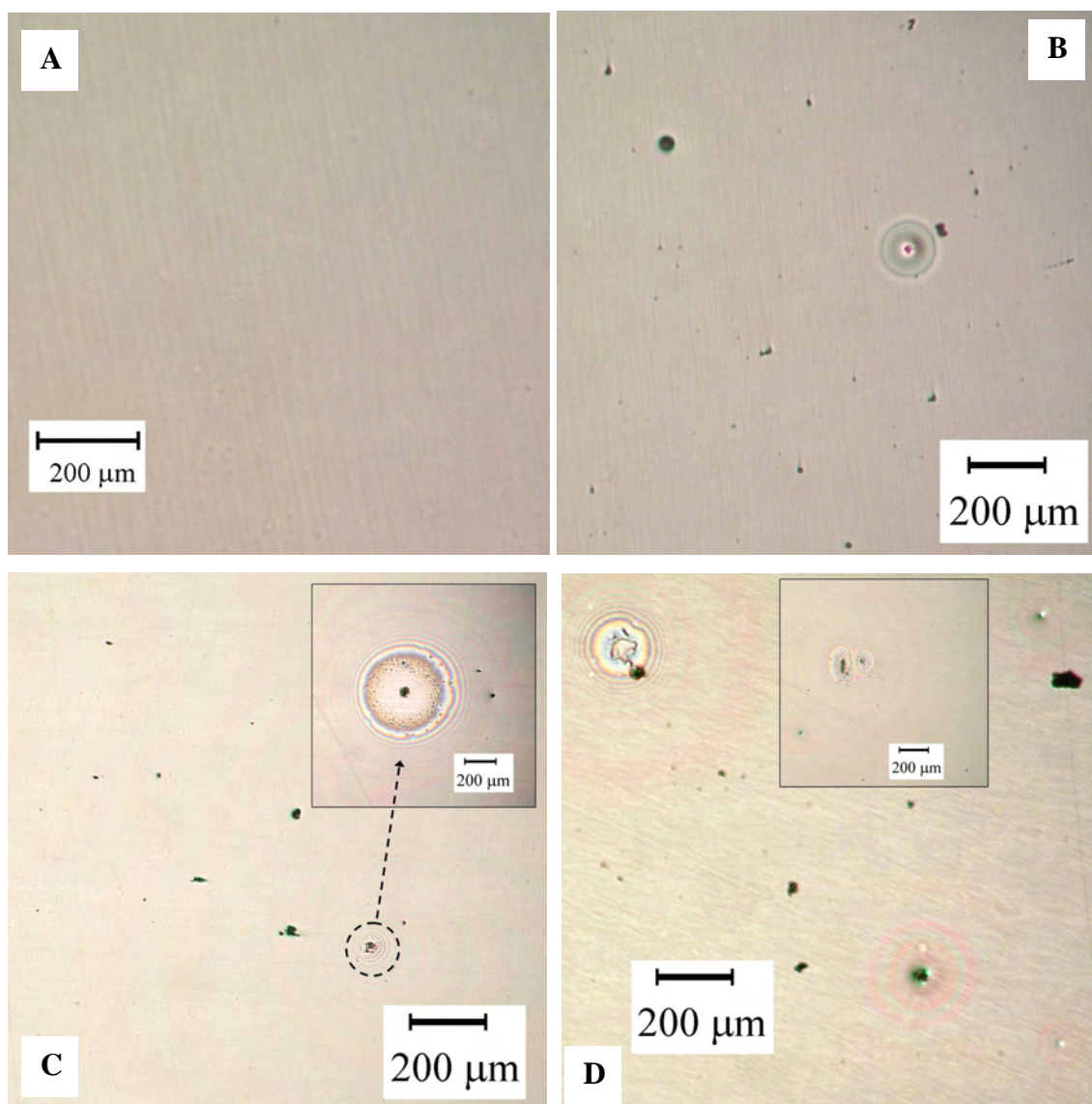


FIGURA 29 - Imagem de microscopia óptica da superfície dos filmes (a) P2 antes da polarização potenciodinâmica em solução NaCl 3,5% e (b) P2, (c) P0 e (d) P1 após a polarização potenciodinâmica em solução NaCl 3,5%.

Os resultados obtidos a partir dos ensaios de EIS indicaram que o filme híbrido P2 oferece uma proteção adicional ao aço inoxidável aumento a impedância do aço não revestido tanto em meio NaCl 3,5% quanto em meio NaCl 0,05 mol L⁻¹ + H₂SO₄ 0,05 mol L⁻¹. A formação de uma camada passiva de óxido/hidróxido de cromo, observado por XPS, é responsável pelo incremento no valor de impedância do aço não revestido principalmente no primeiro dia de imersão, sendo que a acidez do meio pode deteriorar esta camada passiva por longos períodos de imersão. Desta forma ambos, o filme

P2 e o possível filme óxido formado naturalmente ou formado pela penetração do eletrólito sob o filme P2 são responsáveis pela proteção contra a corrosão do aço inoxidável AISI 316L.

IV.2 - HÍBRIDOS DOPADOS

Na Figura 30 é apresentada a curva de potencial de circuito aberto E_{oc} , do filme híbrido não dopado P2 e para os filmes híbridos dopados Ce02, Ce1 e Ce6 em solução de NaCl 3,5%. Para tempo de imersão de 2 horas, 1, 3, 5, 10, 15 e 18 dias, as amostras Ce1 e Ce6 apresentam seus valores de E_{oc} mais positivo em relação a P2 e Ce02, cujos valores praticamente coincidem para a primeira medida com 2 horas de exposição. No que diz respeito aos filmes dopados, quanto maior a concentração de Ce IV, maior é o valor de para E_{oc} no intervalo de tempo analisado. Os valores de E_{oc} foram coletados nos momentos anteriores as medidas de EIS.

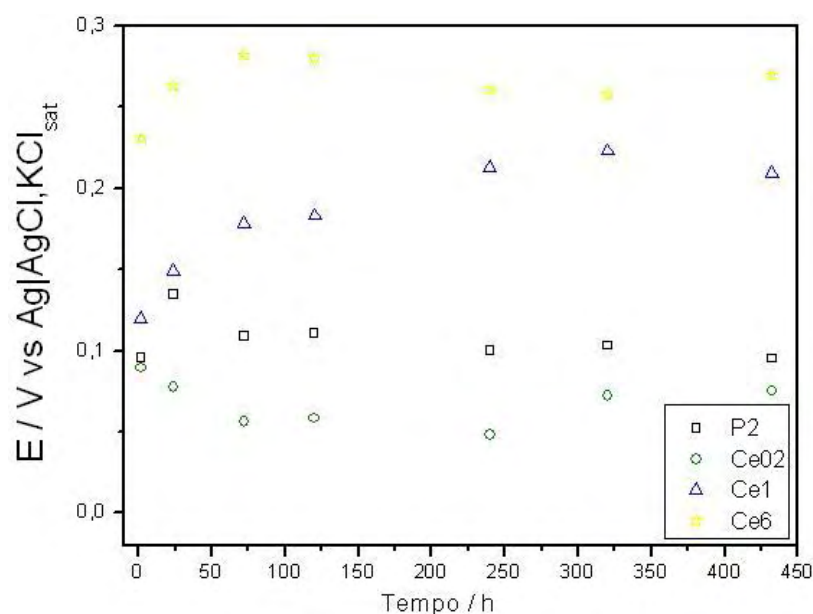


FIGURA 30 - Monitoramento de E_{oc} com o tempo para os filmes híbridos dopados Ce02, Ce1 e Ce6 e não dopado P2 em solução de NaCl 3,5%.

A partir das medidas eletroquímicas das amostras Ce02, Ce1 e Ce6 foi possível analisar o efeito do íon Ce IV como agente dopante da matriz híbrida P2 no que diz respeito às propriedades anticorrosivas dos revestimentos aplicados por *dip-coating* sobre aço AISI 316L.

A Figura 31 mostra os diagramas de EIS para aço revestido com os filmes Ce02, Ce1 e Ce6. No gráfico de Nyquist (Fig. 33a) destaca-se o revestimento Ce02, cujos valores de impedância total são maiores quando comparado com Ce1 e Ce6, fato que também pode ser notado no diagrama de Bode $\log|Z|$, onde Ce02 destaca-se em relação a Ce6 nos valores totais de impedância em aproximadamente uma ordem de grandeza após 18 dias de exposição. No gráfico de Bode ângulo de fase (ϕ) (Fig. 33c) é possível observar a presença de 2 constantes de tempo bem definidas, sendo a primeira (altas frequências) atribuída ao revestimento e a segunda (baixas frequências) atribuída à resistência de transferência de carga entre o substrato e o eletrólito da interface revestimento/aço. Para o filme Ce6 a primeira constante só foi observada para os dados coletados com 1 dia de exposição e a segunda constante de tempo se desloca para frequências mais altas, apresentando-se mais alargada, similar ao comportamento do aço, indicando a penetração do eletrólito e conseqüentemente a rápida degradação do filme com o aumento no intervalo de tempo. Para o filme Ce02 as variações nas duas constantes de tempo são muito discretas, principalmente no que se refere a constante localizada a baixas frequências, fazendo deste o revestimento de melhor desempenho entre os dopados. Para Ce1, com o passar do tempo, o máximo da constante localizada a altas frequências apresenta uma redução do caráter capacitivo resultando em considerável queda da fase de 73° (1 dia) para 48° (18 dias), indicando a degradação do filme, enquanto que o máximo da constante localizada a baixas frequências aumenta de 73° (1 dia) para 78° (18 dias) sem apresentar deslocamento aparente em direção a valores de alta frequência.

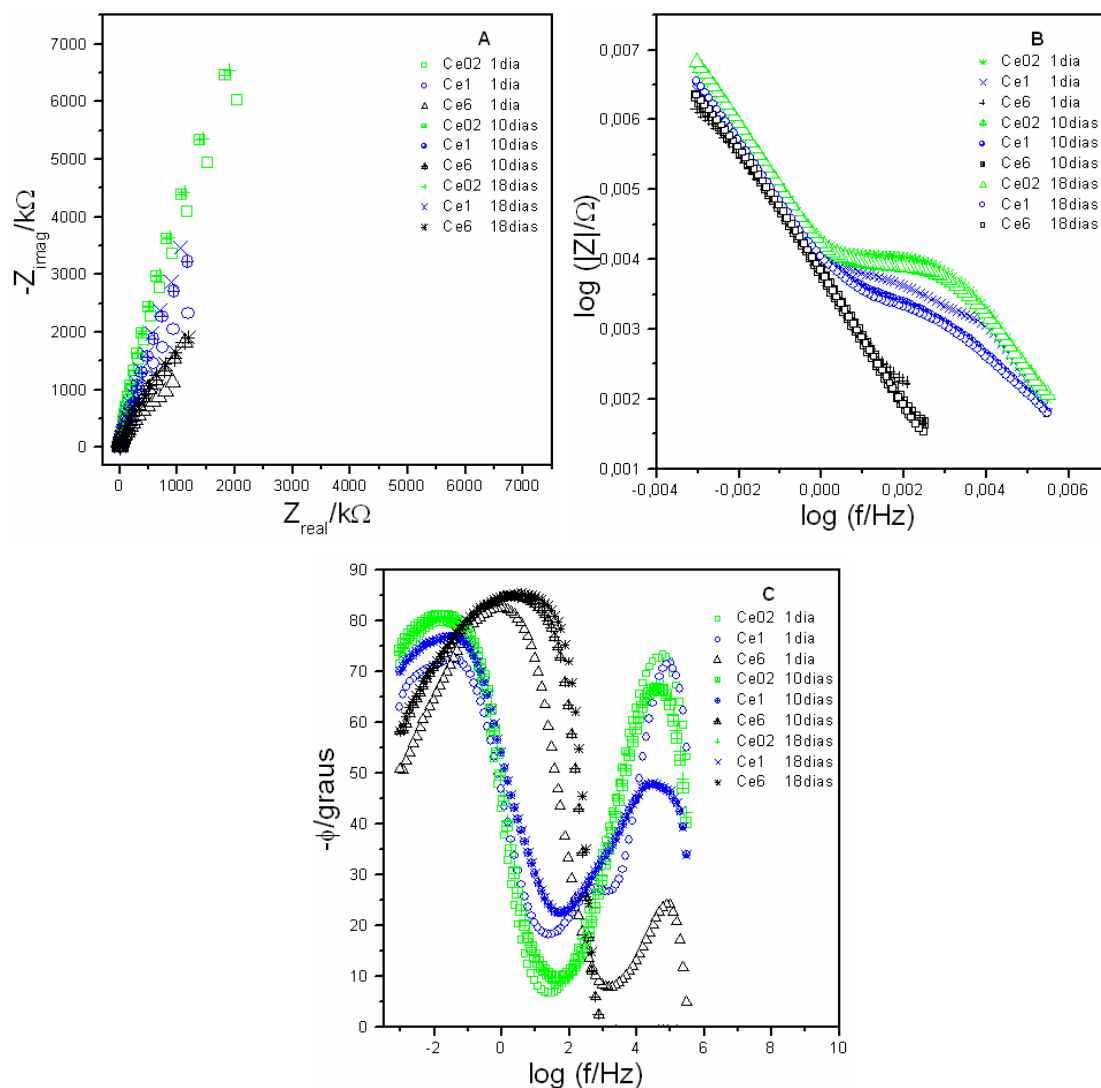


FIGURA 31 - Diagramas de impedância experimental com o tempo (a) Nyquist (b) Módulo de Bode e (c) $-\phi$ em função do $\log f$, para os híbridos dopados CeO2, Ce1 e Ce6 em solução de NaCl 3,5%.

Para que fosse possível estabelecer melhor parâmetro de comparação entre o filme P2 (com 3 depósitos) e CeO2, uma amostra CeO2 obtida com 3 imersões foi preparada e denominada CeO2 3dip. A Figura 32 mostra os diagramas de EIS das amostras P2, CeO2 1dip, CeO2 3dip e do substrato de aço não revestido para tempo de exposição de 18 dias em NaCl 3,5%. Nestas condições os resultados dos diagramas de Nyquist praticamente equiparam-se entre os 3 revestimentos. Entretanto, de acordo com os gráficos de Bode (Fig. 32b) e Bode ângulo de fase (Fig. 32c) é possível notar que as amostras

dopadas apresentam melhor desempenho que P2, com destaque para CeO₂ 3dip.

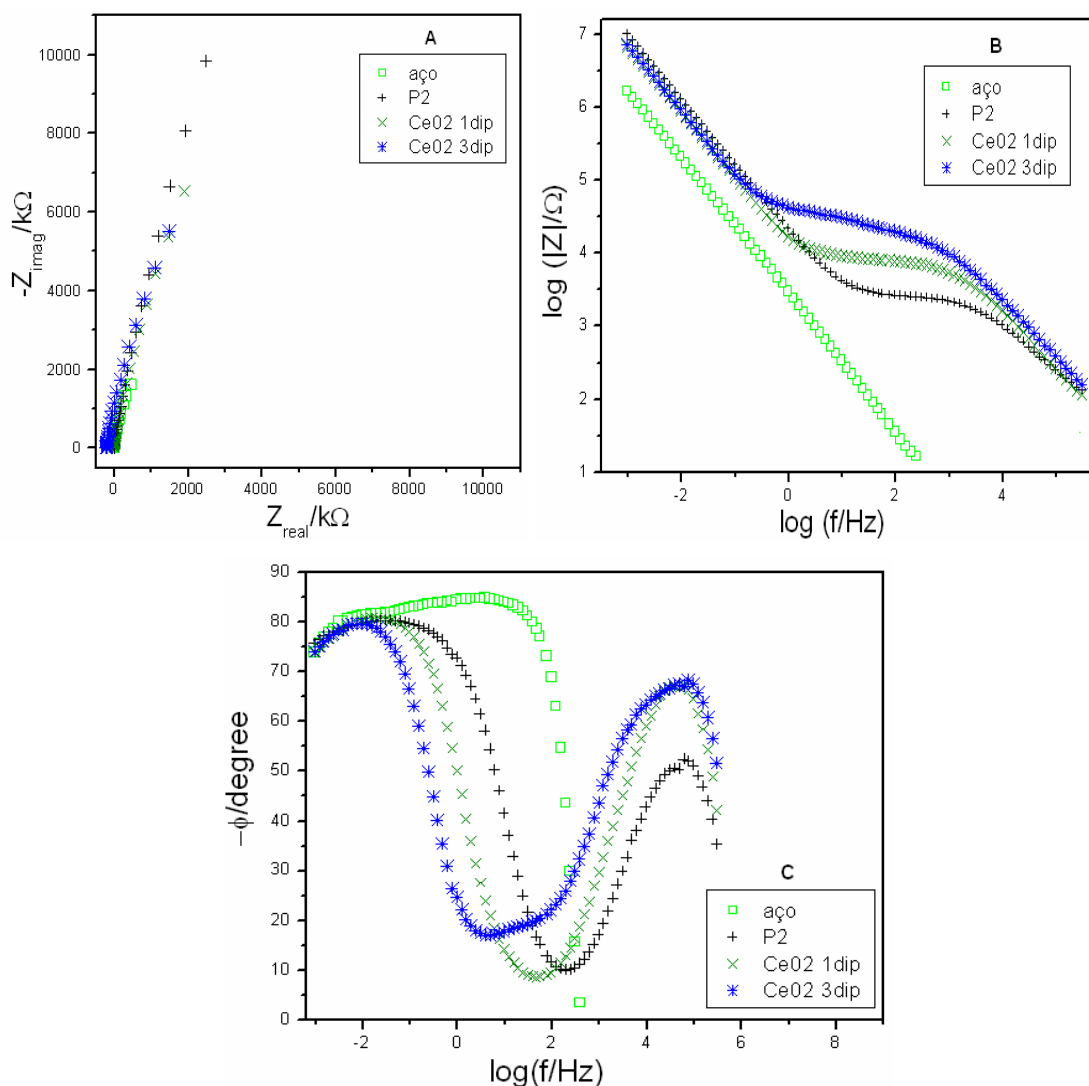


FIGURA 32 - Diagramas de impedância experimental com 18 dias de exposição em solução de NaCl 3,5% para o aço não revestido e para P2, CeO₂ 1dip e CeO₂ 3dip (a) Nyquist (b) Módulo de Bode e (c) $-\phi$ em função do $\log f$.

De acordo com a Fig. 32c, analisando os valores das duas constantes de tempo apresentadas para os substratos de aço revestidos, nota-se que o máximo da constante de tempo localizada a altas freqüências para a amostra CeO₂ 3dip (69°) é bem maior que para a amostra P2 (53°), indicando melhor resistência à corrosão para o filme dopado CeO₂ 3dip em relação ao filme não dopado P2, no meio agressivo em questão. No que se refere a constante localizada a baixas freqüências é possível observar que P2 apresenta-se mais

alargada e com maior deslocamento no sentido de valores de maior frequência se comparado com CeO₂ 3dip, indicando a oxidação do aço na interface e assim a degradação mais acentuada da amostra P2 que CeO₂ 3dip nas mesmas condições de análise.

Para uma avaliação qualitativa do processo corrosivo foram medidas também as curvas de polarização para os filmes híbridos dopados CeO₂, Ce1 e Ce6. Os resultados são comparados com aço não revestido e com o híbrido P2 na Figura 33 para exposição em NaCl 3,5%.

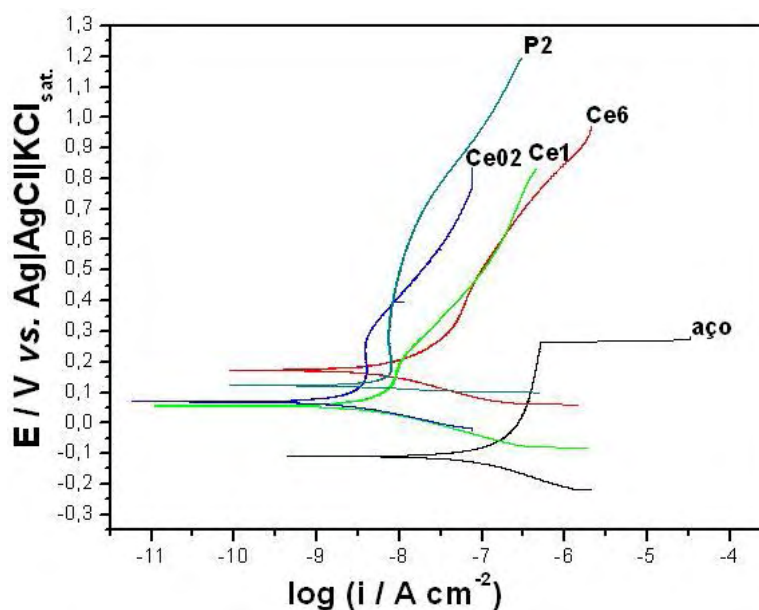


FIGURA 33 - Curvas de polarização para o aço não revestido e revestido com os filmes CeO₂, Ce1, Ce6 e P2 em NaCl 3,5%.

Assim como discutido quando foram apresentadas as curvas de polarização para os filmes híbridos não dopados, a interpretação dos mecanismos de corrosão baseados nas curvas de polarização para os filmes dopados não são de interesse neste trabalho, por esta razão, as curvas de polarização foram qualitativamente analisadas e utilizadas somente para comparar os revestimentos preparados com diferentes formulações.

De acordo com os resultados apresentados na Fig. 33 observa-se que apenas o aço não revestido apresenta rompimento da camada passiva, com valor em torno de 0,26 V. Analisando as curvas E (V) vs. log (I / A) para um valor fixo do potencial de 0,3 V, é possível observar os valores da densidade de

corrente nesta seqüência: Ce02 > P2 > Ce1 > Ce6 >> aço. No entanto, para valores de sobrepotencial acima de 0,4 V a amostra P2 apresenta menores valores de densidade de corrente que as dopadas, na seguinte seqüência: P2 > Ce02 > Ce1 > Ce6 >> aço. Desta forma, os resultados indicam que em certas condições o filme híbrido dopado Ce02 pode fornecer uma maior proteção contra a corrosão do aço AISI 316L que o filme híbrido não dopado P2, indicando que os íons Ce IV podem promover uma estrutura com caráter mais resistivo.

Resultados obtidos por XPS para o filme dopado Ce02 também indicaram melhor desempenho que P2 contra corrosão em solução de NaCl 3,5%. A Figura 34 apresenta o espectro total de XPS para o aço AISI 316L revestido com o filme Ce02 exposto em solução de NaCl 3,5% em diferentes períodos (0 - 32 dias).

É interessante notar que nas mesmas condições de análise que P2 (Fig. 18) o filme Ce02 não apresentou produtos de corrosão (pico de Fe $2p_{3/2}$) como mostrado no detalhe da Fig. 34 após 32 dias de exposição em NaCl 3,5%. Há apenas o surgimento de picos bem súteis que correspondem a presença de cério (segregação) e de impurezas na superfície de flúor. Para os filmes Ce6 e Ce1 foram identificados produtos de corrosão quando os mesmos foram expostos em solução de NaCl 3,5% após 1 e 5 dias, respectivamente. A presença de íons cério como dopantes em altos teores na matriz híbrida (filmes Ce6 e Ce1) acabaram por acelerar o processo de degradação do filme quando exposto em meio altamente concentrado em íons cloreto. Isto se deve a introdução de elevadas quantidades do sal de cério na estrutura do híbrido que prejudica principalmente a adesão dos filmes. Estes resultados indicam que apenas para o filme dopado Ce02 o efeito de barreira contra difusão de espécies corrosivas foi otimizado se comparado ao filme P2. Pepe e colaboradores [50] propuseram que ambas espécies Ce^{3+} e Ce^{4+} , as quais estão presentes na estrutura híbrida da amostra Ce02 (Fig. 17c), apresentam alta reatividade com o oxigênio, sendo a força motriz para a migração do cério através do revestimento para reagir com os grupos OH^- , conforme Equações 11-14, presentes nas regiões do filme que apresentam defeitos.

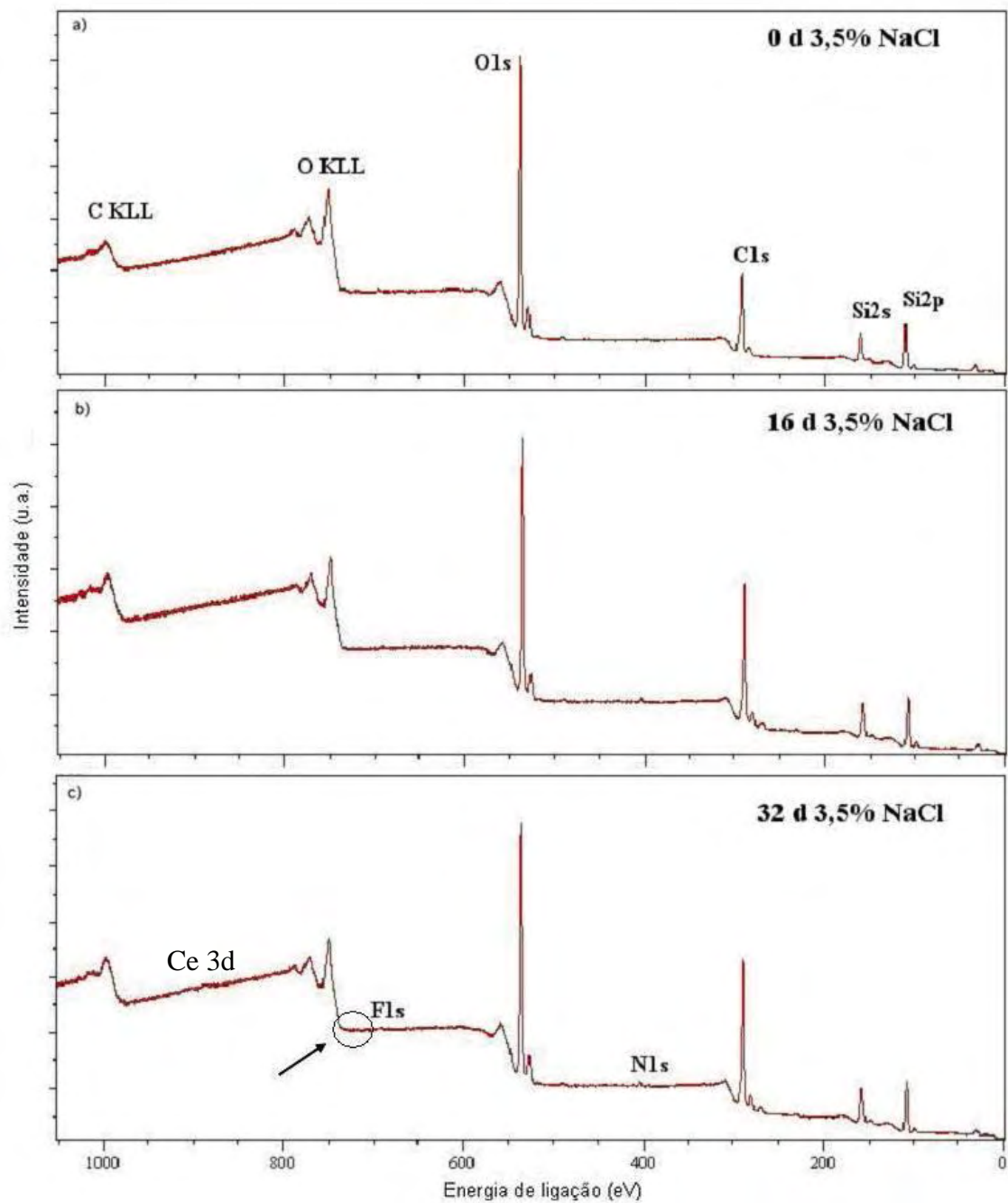
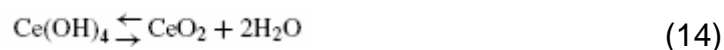
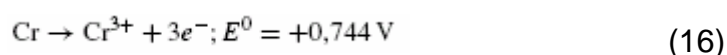
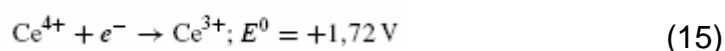


FIGURA 34 - Espectro de XPS para o filme CeO₂ exposto em NaCl 3,5% em diferentes intervalos de tempo (a) antes, (b) 16 dias e (c) 32 dias.



Entretanto, os íons Ce^{4+} podem ser reduzidos a Ce^{3+} na presença de Cr, o qual volta a ser oxidado a Cr^{3+} , conforme Equações 15 e 16:



Os íons Ce^{3+} e Cr^{3+} recentemente formados podem reagir com grupos hidroxilas para formar óxidos/hidróxidos de Ce e Cr que podem atuar de forma efetiva como barreira de difusão contra espécies relacionadas aos processos de corrosão.

De modo geral, os dados eletroquímicos e de XPS mostraram que a incorporação de íons Ce IV em baixas concentrações na matriz híbrida foi eficiente, resultando em melhor desempenho da amostra dopada com a menor concentração de cério (razão molar Si/Ce = 99,8/0,2). O efeito destes íons foi observado frente a amostra P2 indicando que o caráter passivante do filme dopado (CeO_2) foi melhorado pela presença destas espécies metálicas, as quais segundo Suegama e colaboradores [51] modificam as propriedades do filme, acentuando suas características através da formação de uma rede de siloxano mais reticulada, resultando em um revestimento mais denso. Assim as propriedades de barreira contra corrosão foram melhoradas em NaCl 3,5% como constatado neste trabalho.

CAPÍTULO V

Conclusões

V. CONCLUSÕES

Revestimentos híbridos orgânico-inorgânicos livres de defeitos, de boa aderência e alta estabilidade térmica foram depositados sobre o aço AISI 316L, sendo preparados via catálise ácida pela hidrólise e policondensação de uma mistura entre TEOS e MPTS com razão molar TEOS/MPTS igual a 0, 1 e 2, seguida da polimerização radicalar dos grupos metacrilato do MPTS. Resultados de RMN e XPS mostraram que o grau de policondensação aumenta com o aumento na razão TEOS/MPTS, enquanto a extensão orgânica polimerizada permanece inalterada com o incremento na quantidade de TEOS. A eficiência da proteção contra a corrosão do revestimento se relaciona a estrutura altamente ramificada de siloxano formada na rede híbrida e ao elevado grau de polimerização da parte orgânica. Altos valores de impedância e baixos valores de densidade de corrente foram observados para o aço revestido com o híbrido de razão molar TEOS/MPTS igual a 2 (P2). A obtenção de uma curva de polarização anódica contínua a altos valores de potencial, sem apresentar quebra aparente em solução de NaCl 3,5%, é um indicativo da boa performance desta amostra contra a corrosão. Para esta amostra, não foram observadas por XPS mudanças induzidas pela corrosão por um período superior a 3 semanas em solução de NaCl 3,5%. O incremento da policondensação total da rede inorgânica resultou na formação de um revestimento híbrido denso que atua de forma eficiente como barreira de difusão, protegendo o aço AISI 316L contra a corrosão principalmente em meio contendo altas concentrações de íons cloretos.

A partir do híbrido de razão molar TEOS/MPTS foi igual 2, foram preparados e depositados sobre os substratos de aço AISI 316L revestimentos híbridos dopados com íons Ce IV. De modo geral, os ensaios eletroquímicos e análises por XPS mostraram melhor desempenho da amostra dopada com baixa concentração de cério (razão molar Si/Ce = 99,8/0,2), indicando que o caráter passivante do filme dopado, frente ao híbrido P2 em solução de NaCl 3,5%, foi otimizado pela presença destas espécies metálicas, as quais podem oferecer ao filme um caráter mais resistivo.

CAPÍTULO VI

Perspectivas

VI. PERSPECTIVAS

- ❖ aperfeiçoar a atual rota sintética buscando a obtenção de PMMA na estrutura final do material híbrido;
- ❖ investigar a resistência contra corrosão dos revestimentos híbridos expostos a meios agressivos distintos em temperatura e pH;
- ❖ realizar estudo estrutural sistemático sobre as amostras dopadas com Ce IV;
- ❖ examinar o comportamento anticorrosivo das amostras dopadas com outras concentrações de Ce IV;
- ❖ estudar sistematicamente a inserção de íons Ce IV em outros momentos da síntese;
- ❖ analisar o efeito de íons Ce III ou outras espécies metálicas como dopantes.

REFERÊNCIAS

- 1 CALLISTER JUNIOR, W. D. **Ciência e engenharia de materiais, uma introdução**. Rio de Janeiro: LTC, 2002.
- 2 METROKE, T. L. et al. Effect of solvent dilution on corrosion protective properties of Ormosil coatings on 2024-T3 aluminum alloy. **Progress in Organic Coatings**, v. 51, n. 1, p. 36-46, 2004.
- 3 RECLARU, L. et al. Corrosion behavior of a welded stainless steel orthopedic implant. **Biomaterials**, v. 22, n. 3, p. 269-279, 2001.
- 4 BERNARDI, E. et al. The atmospheric corrosion of quaternary bronzes: the leaching action of acid rain. **Corrosion Science**, n. 1, v. 51, p. 159-170, 2009.
- 5 WU, Y. L. et al. Microstructure and properties of a new super-high-strength Al-Zn-Mg-Cu alloy C912. **Materials & Design**, v. 18, n. 4-6, p. 211-215, 1997.
- 6 KACHURINA, O. et al. Technique for the removal of organic-inorganic hybrid coatings from 2024-T3 aluminum alloy. **Progress in Organic Coatings**, v. 47, n. 1, p. 55-60, 2003.
- 7 DEMESTRE, J. M. et al. **Aceros inoxidables resistencia a la corrosión**. Barcelona: Enginyeria i Desenvolupament de Materials, 2001.
- 8 TEBECHERANI, C. T. **Acabamentos em aços inox**. Disponível em: <http://www.acesita.com.br/download/apostila_aco_inox_acabamentos.pdf>. Acesso em: 05 mar. 2009.
- 9 SEDRIKS, A. J. **Corrosion of stainless steels**. New York: Wiley, 1996.
- 10 SAMPAIO, M. R. M. A tecnologia de fabricação e utilização do aço inoxidável. **Fármacos & Medicamentos**, v. 39, p. 58-59, 2006.
- 11 BRASIL, F. B. J. et al. Placas de aço inoxidável 316L aplicadas no reparo de fratura experimental diafisária do rádio e ulna de cães. **Arquivo Brasileiro de Medicina Veterinária e Zootecnia**, v. 53, n.1, p. 37-43, 2001.

12 GALLARDO, J. et al. Bioactive and protective sol-gel coatings on metals for orthopaedic prostheses. **Journal of Sol-Gel Science and Technology**, v. 21, n. 1-2, p. 65-74, 2001.

13 DENNY, A. J. **Principles and prevention of corrosion**. New Jersey: Prentice Hall, 1996.

14 GENTIL, V. **Corrosão**. Rio de Janeiro: Livros Técnicos e Científicos, 1996.

15 MERÇON, F. et al. Corrosão: um exemplo usual de fenômeno químico. **Química Nova na Escola**, v. 1, n.19, p. 11-14, 2004.

16 NUNES, L. P.; LOBO, A. C. O. **Pintura industrial na proteção anticorrosiva**. Rio de Janeiro: Livros Técnicos e Científicos, 1990.

17 DIAS, J. C. N. et al. **Estudo da ocorrência da corrosão em aços inoxidáveis AISI 316l e 444 utilizados na indústria petroquímica**. In: CONFERÊNCIA SOBRE TECNOLOGIA DE EQUIPAMENTOS, 6., 2002, Salvador. **Resumos...** Salvador: CONBRASCORR, 2002.

18 SOBRAL, A. V. C. **Caracterização eletroquímica e metalográfica de materiais sinterizados e nitretados**. 1996. 105 f. Dissertação (Mestrado em Química)- Instituto de Química, Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis, 1996.

19 RYAN, M. P. et al. Why stainless steel corrodes. **Nature**, v. 415, n. 14, p. 770-774, 2002.

20 ZANDI-ZAND, R. et al. Silica based organic–inorganic hybrid nanocomposite coatings for corrosion protection. **Progress in Organic Coatings**, v. 53, n. 4, p. 286-291, 2005.

21 DE SANCTIS, O. et al. Protective glass coatings on metallic substrates. **Journal of Non-Crystalline Solids**, v. 121, n. 1-3, p. 338-343, May 1990.

22 BRINKER, C. J.; SCHERER, G. W. **Sol-gel science, the physics and chemistry of sol-gel processing**. New York: Academic Press, 1990.

23. SANCHEZ, C. et al. Optical properties of functional hybrid organic-inorganic nanocomposites. **Advanced Materials**, v. 15, n. 23, p. 1969-1994, 2003.

24 JUDEINSTEIN, P. et al. Hybrid organic-inorganic materials: a land of multidisciplinary. **Journal of Materials Chemistry**, v. 6, n. 4, p. 511-525, 1996.

25 SARMENTO, V. H. V. **Estrutura e propriedades de materiais híbridos síloxano-PMMA preparados pelo processo sol-gel**. 2005. 168 f. Tese (Doutorado em Química)- Instituto de Química, Universidade Estadual Paulista, Araraquara, 2005.

26 JOSE, N. M. et al. Materiais híbridos orgânico-inorgânicos: preparação e algumas aplicações. **Química Nova**, v. 28, n. 2, p. 281-288, 2005.

27 AIROLDI, C. et al. Alcóxidos como precursores na síntese de novos materiais através do processo sol-gel. **Química Nova**, v. 27, n. 1, p. 84-88, 2004.

28 SCHOTTNER, G. G. Hybrid sol-gel-derived polymers: applications of multifunctional materials. **Chemistry of Materials**, v. 13, n. 10, p. 3422-3435, 2001.

29 SANCHEZ, C. et al. Design of hybrid organic-inorganic materials synthesized via sol-gel chemistry. **New Journal of Chemistry**, v. 18, n. 10, p. 1007-1047, 1994.

30 SANHUEZA, C. S. S. **Preparação e estudo de filmes finos híbridos sílica-PMMA para proteção contra corrosão em vidros de borossilicato**. 2000. 35 f. Monografia (Bacharelado em Química)- Instituto de Química, Universidade Estadual Paulista, Araraquara, 2000.

31 MESSADDEQ, S. H. et al. Microstructure and corrosion resistance of inorganic-organic (ZrO₂-PMMA) hybrid coating on stainless steel. **Journal of Non-Crystalline Solids**, v. 247, n. 1-3, p. 164-170, 1999.

32 PILZ, M. et al. Sol-gel derived coatings for outdoor bronze conservation. **Journal of Sol-Gel Science and Technology**, v. 8, n. 1-3, p. 1071-1075, 1997.

33 LAMAKA, S. V. et al. Novel hybrid sol-gel coatings for corrosion protection of AZ31B magnesium alloy. **Electrochimica Acta**, v. 53, n. 14, p. 4773-4783, 2008.

34 ZANDI-ZAND, R. et al. Organic-inorganic hybrid coatings for corrosion protection of 1050 aluminum alloy. **Journal of Non-Crystalline Solids**, v. 351, n. 14-15, p. 1307-1311, 2005.

35 METROKE, T. L. et al. Passivation of metal alloys using sol-gel-derived materials - a review. **Progress in Organic Coatings**, v. 41, n. 4, p. 233-238, 2001.

36 LIU, Y. et al. Corrosion resistance properties of organic-inorganic hybrid coatings on 2024 aluminum alloy. **Applied Surface Science**, v. 246, n. 1-3, p. 82-89, 2005.

37 METROKE, T. L. et al. Spectroscopic and corrosion resistance characterization of GLYMO-TEOS Ormosil coatings for aluminum alloy corrosion inhibition. **Progress in Organic Coatings**, v. 44, n. 4, p. 295-305, 2002.

38 ATIK, M. et al. Ormocer (ZrO₂-PMMA) Films for stainless steel corrosion protection. **Journal of Sol-Gel Science and Technology**, v. 8, n. 1-3 p. 517-522, 1997.

39 LOPEZ, D. A. et al. Multilayer silica-methacrylate hybrid coatings prepared by sol-gel on stainless steel 316L: electrochemical evaluation. **Surface & Coatings Technology**, v. 202, n. 10, p. 2194-2201, 2008.

40 BALLARRE, J. et al. Electrochemical evaluation of multilayer silica-methacrylate hybrid sol-gel coatings containing bioactive particles on surgical grade stainless steel. **Surface & Coatings Technology**, v. 203, n. 1-2, p. 80-86, 2008.

41 CASTRO, Y. et al. Electrochemical behaviour of silica basic hybrid coatings deposited on stainless steel by dipping and EPD. **Electrochimica Acta**, v. 53, n. 20, p. 6008-6017, 2008.

42 RAICHEFF, R. G. et al. Electrochemical corrosion behaviour of silica hybrid sol-gel coatings. **Bulgarian Chemical Communications**, v. 40, n. 3, p. 295-299, 2008.

43 GARCIA-HERAS, M. et al. Preparation and electrochemical study of cerium-silica sol-gel thin films. **Journal Alloys and Compounds**, v. 380, n. 1-2, p. 219-224, 2004.

44 BETHENCOURT, M. et al. Lanthanide compounds as environmentally-friendly corrosion inhibitors of aluminium alloys: a review. **Corrosion Science**, v. 40, n. 11, p. 1803-1819, 1998.

45 TRABELSI, W. et al. 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, n. 4, p. 276-284, 2005.

46 ALDYKIEWICZ, A. J. Jr. et al. Studies of the formation of cerium-rich protective films using X-ray absorption near-edge spectroscopy and rotating disk electrode methods. **Journal of Electrochemical Society**, v. 143, n. 1, p. 147-154, 1996.

47 ARENAS, M. A. et al. Growth mechanisms of cerium layers on galvanised steel. **Electrochimica Acta**, v. 48, n. 24, p. 3693-3698, 2003.

48 PEPE, A. et al. Preparation and characterization of cerium doped silica sol-gel coatings on glass and aluminum substrates. **Journal of Non-Crystalline Solids**, v. 348, p. 162-171, 2004.

49 ROSERO-NAVARRO, N. C. et al. Effects of Ce-containing sol-gel coatings reinforced with SiO₂ nanoparticles on the protection of AA2024. **Corrosion Science**, v. 50, n. 5, p. 1283-1291, 2008.

50 PEPE, A. et al. Cerium hybrid silica coatings on stainless steel AISI 304 substrate. **Journal of Sol-Gel Science and Technology**, v. 39, n. 2, p. 131-138, 2006.

51 SUEGAMA, P. H. et al. Influence of cerium (IV) ions on the mechanism of organosilane polymerization and on the improvement of its barrier properties. **Electrochimica Acta**, v. 54, n. 9, p. 2655-2662, 2009.

52 TADANAGA, K. et al. Near and mid-infrared spectroscopy of sol-gel derived ormosil films for photonics from tetramethoxysilane and trimethoxysilylpropylmethacrylate. **Journal of Sol-Gel Science and Technology**, v. 19, n. 1-3, p. 687-690, 2000.

53 CABRAL, A. et al. Analytical characterisation and corrosion behaviour evaluation of Bis-[Triethoxysilylpropyl]tetrasulfide coatings on aluminium alloys. **Corrosion Science**, v. 47, n. 3, p. 869-881, 2005.

54 CORREA, P. S. **Comportamento corrosivo da liga de magnésio AZ91 revestida com filmes de metiltrietoxi silano e íons cério**. 2008. 99 f. Dissertação (Mestrado em Química)- Instituto de Química, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, 2008.

55 CANEVAROLO JUNIOR, S. V. **Técnicas de caracterização de polímeros**. São Paulo: Artliber, 2003.

56 MONTANARI, B. **Filmes finos preparados a partir da matriz vítrea a base de WO₃. Propriedades e aplicações**. 2005. 110 f. Dissertação (Mestrado em Química)- Instituto de Química, Universidade Estadual Paulista, Araraquara, 2005.

57 SILVA, G. C. **Comportamento eletroquímico do crômio em soluções contendo íons cloreto**. 2000. 224 f. Tese (Doutorado em Química)-Instituto de Química, Universidade Estadual Paulista, Araraquara, 2000.

58 BOCKRIS, J. O. et al. **Modern electrochemistry: fundamentals of electrodicts**. New York : Plenum Press, 1923.

59 SARMENTO, V. H. V. et al. Evolution of rheological properties and local structure during gelation of siloxane-polymethylmethacrylate hybrid materials. **Journal of Sol-Gel Science and Technology**, v. 37, n. 3, p. 179-184, 2006.

60 FEDRIZZI, L. et al. The use of electrochemical techniques to study the corrosion behaviour of organic coatings on steel pretreated with sol-gel zirconia films. **Electrochimica Acta**, v. 46, p. 3715-3724, 2001.

61 SARAVANAMUTTU, K. et al. Photoinduced structural relaxation and densification in sol-gel-derived nanocomposite thin films: implications for integrated optics device fabrication. **Journal of Chemistry Revue Canadienne de Chimie**, v. 76, n. 11, p. 1717-1729, 1998.

62 CHOU, T. P. et al. Sol-gel-derived hybrid coatings for corrosion protection. **Journal of Sol-Gel Science and Technology**, v. 26, n. 1-3, p. 321-327, 2003.

63 SASSI, Z. et al. Spectroscopic study of TMOS-TMSM-MMA gels - Previously identification of the networks inside the hybrid material. **Vibrational Spectroscopy**, v. 28, n. 2, p. 299-318, 2002.

64 HAN, Y. H. et al. Sol-gel-derived organic-inorganic hybrid materials. **Journal of Non-Crystalline Solids**, v. 353, n. 3, p. 313-320, 2007.

65 KASHIWAGI, T. et al. Thermal and flammability properties of a silica-poly(methylmethacrylate) nanocomposite. **Journal of Applied Polymer Science**, v. 89, n. 8, p. 2072-2078, 2003.

66 YEH, J. M. et al. Anticorrosively enhanced PMMA-SiO₂ hybrid coatings prepared from the sol-gel approach with MSMA as the coupling agent. **Surface & Coatings Technology**, v. 201, n. 3-4, p. 1788-1795, 2006.

67 BALLARRE, J. et al. Electrochemical evaluation of multilayer silica-metacrylate hybrid sol-gel coatings containing bioactive particles on surgical grade stainless steel. **Surface & Coatings Technology**, v. 203, n. 1-2, p. 80-86, 2008.

68 ZHELUDKEVICH, M. L. et al. Sol-gel coatings for corrosion protection of metals. **Journal of Materials Chemistry**, v. 15, p. 5099-5111, 2005.

69 OLEFJORD, I. et al. Surface-composition of stainless-steels during anodic-dissolution and passivation studied by ESCA. **Journal of Electrochemical Society**, v. 132, n. 12, p. 2854-2861, 1985.

70 TURNBULL, A. et al. Corrosion and electrochemical behaviour of 316L stainless steel in acetic acid solutions. **Corrosion Science**, v. 45, n. 5, p. 1051-1072, 2003.

71 STERN, M. et al. Electrochemical polarization I. a theoretical analysis of the shape of polarization curves. **Journal of Electrochemical Society**, v. 104, n. 1, p. 56-63, 1957.

72 BRETT, C. M. A.; BRETT, A. M. O. **Eletroquímica: princípios, métodos e aplicações**. Coimbra: Almedina, 1996.

73 FELIU, V. et al. Equivalent circuit for modelling the steel-concrete interface.II.Complications in applying the Stern-Geary equation to corrosion rate determinations. **Corrosion Science**, v. 40, n. 6, p. 995-1006, 1998.