

Universidade Estadual Paulista

“Júlio de Mesquita Filho”

UNESP

Instituto de Química - IQ

**“ESTUDO ELETROQUÍMICO DE FILMES HÍBRIDOS SILOXANO – PMMA COMO
PRÉ-TRATAMENTOS PROTETORES CONTRA CORROSÃO PARA AÇO
ESTANHADO”**

Fabíola Munhoz Di Loreto da Cruz

Tese de Doutorado

Assis Vicente Benedetti (Orientador)

Patrícia Hatsue Suegama (Co-orientador)

Araraquara

2013

FABÍOLA MUNHOZ DI LORETO DA CRUZ

ESTUDO ELETROQUÍMICO DE FILMES HÍBRIDOS SILOXANO – PMMA COMO
PRÉ-TRATAMENTOS PROTETORES CONTRA CORROSÃO PARA AÇO
ESTANHADO

Tese apresentada ao Instituto de Química,
Universidade Estadual Paulista como parte dos
requisitos para obtenção do título de Doutor em
Química.

Orientador: Prof. Dr. Assis Vicente Benedetti
Co-orientador: Profa. Dra. Patrícia Hatsue Suegama

Araraquara
2013


FABÍOLA MUNHOZ DI LORETO DA CRUZ


Tese apresentada ao Instituto de Química, Universidade Estadual Paulista, como parte dos requisitos para obtenção do título de Doutora em Química.

Araraquara, 28 de fevereiro de 2013.

BANCA EXAMINADORA


Prof. Dr. Assis Vicente Benedetti (Orientador)
Instituto de Química – UNESP, Araraquara - SP


Prof. Dr. Hercílio Gomes de Melo
Escola Politécnica – USP, São Paulo - SP


Profª Drª Isolda Costa
Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares – IPEN, São Paulo - SP


Profª Drª Adalgisa Rodrigues de Andrade
Faculdade de Ciências e Letras – USP, Ribeirão Preto - SP


Prof. Dr. Roberto Zenhei Nakazato
Faculdade de Engenharia – UNESP, Guaratinguetá - SP

Fabiola Munhoz Di Loreto da Cruz

Nascimento: 03/12/1982

Nacionalidade: Brasileira

Naturalidade: São Paulo - SP

Estado Civil: Solteira

Filiação: Jorge Henrique da Cruz e Lúcia Beraldina Di Loreto da Cruz

Endereço: Av. Alberto Toloj, n. 185, ap. 14 bl. 4, Araraquara – SP

E-mail: fabiola.di.loreto@gmail.com

Formação Acadêmica

Doutorado em Química

Curso de Doutorado em Química, área de concentração: Físico-Química. Instituto de Química – UNESP – Campus de Araraquara – SP. Concluído em Fevereiro de 2013.

Mestrado em Química

Curso de Mestrado em Química, área de concentração: Química Geral e Inorgânica. Instituto de Química – UNESP – Campus de Araraquara – SP. Concluído em Agosto de 2003.

Bacharel em Química Tecnológica

Curso de Bacharelado em Química Tecnológica. Instituto de Química – UNESP – Campus de Araraquara – SP. Concluído em Dezembro de 2005.

Ensino Médio

Centro Educacional Convívio– São Pedro – SP. Concluído em Dezembro de 2000.

Ensino Fundamental

Centro Educacional Convívio– São Pedro – SP. Concluído em Dezembro de 1997.

Atividades acadêmicas relevantes

- Estágio de doutorado sanduiche na Universidade de Udine – Itália (Università Degli Studi di Udine – Italia) no período de 01/03/2012 a 21/07/2012, sob orientação do Prof. Dr. Lorenzo Fedrizzi e Prof. Dr. Francesco Andreatta.
- Bolsista-didático auxiliando nas atividades pertinentes à disciplina de Físico-Química Experimental dos cursos de Licenciatura em Química, sob responsabilidade do Prof. Dr. Cecilio Sadao Fugivara e Físico-Química para o curso de Farmácia Bioquímica, sob responsabilidade do Prof. Dr. Miguel Jafelicci Júnior, durante o 2º semestre de 2009 totalizando 8 horas de atividades semanais.
- Estagiário docente auxiliando nas atividades pertinentes à disciplina de Físico-Química Experimental do curso Licenciatura em Química, disciplina sob responsabilidade do Prof. Dr. Cecilio Sadao Fugivara, no 2º semestre de 2010, totalizando 8 horas de atividades semanais.

Trabalhos publicados e/ou submetidos a periódicos indexados

CRUZ, F. M. DI L. DA; SUEGAMA, P. H.; FUGIVARA, C. S.; SANTILLI, C. V.; DELLA NOCE, R.; BENEDETTI, A. V. Influence of benzoyl peroxide (BPO) on polysiloxane thin films doped with Ce(III) onto tin coated steel and their anticorrosion properties. **ECS Transactions**, v. 43, n. 1, p. 9-16, 2012.

CRUZ, F. M. DI L. DA; Paussa, L.; Lanzutti, A.; Andreatta F.; Fedrizzi, L.; Benedetti, A. V. Withdrawal study for hybrid coating on tinplate. **Electrochimica Acta**.
Submetido

SAKAI, R. T.; CRUZ, F. M. DI L. da; MELO, H. G. de; BENEDETTI, A. V.; SANTILLI, C. V.; SUEGAMA, P. H. Electrochemical study of TEOS, TEOS/MPTS, MPTS/MMA and TEOS/MPTS/MMA films on tin coated steel in 3.5% NaCl solution. **Progress in Organic Coatings**, v. 74, p. 288-301, 2012.

BASHO, E. N.; SAKAI, R. T.; CRUZ, F. M. DI L. da; MELO, H. G. de; BENEDETTI, A. V.; SUEGAMA, P. H. Study of the influence of the rare earth elements (Ce^{3+} and Ce^{4+}) concentration on the siloxanes coating applied on the copper surface. **ECS Transactions**, v. 43, n. 1, p. 3-7, 2012.

Participação em eventos científicos

2013

- Trabalho submetido e aceito para apresentação na forma de pôster no XIX SIBEE– Simpósio Brasileiro de Eletroquímica e Eletroanalítica – Campos do Jordão-SP (Brasil).

CRUZ, F. M. DI L. da; SUEGAMA, P. H.; FUGIVARA, C. S.; PAUSSA, L.; ANDREATTA, F.; FEDRIZZI, L.; BENEDETTI, A. V. Estudo eletroquímico de revestimentos híbridos aplicados sobre aço estanhado: comparação com latas comerciais. In: XIX SIMPÓSIO BRASILEIRO DE ELETROQUÍMICA E ELETROANALÍTICA, 19., 2013, Campos do Jordão. Submetido.

2012

- Trabalho apresentado na forma oral no EMCR 2012 – 10th Symposium on Electrochemical Methods in Corrosion Research – “Corrosion Prevention: Minimizing Risks at New Energetic Challenges” – Maragogi-AL (Brasil).

CRUZ, F. M. DI L. da; SUEGAMA, P. H.; FUGIVARA, C. S.; PAUSSA, L.; ANDREATTA, F.; FEDRIZZI, L.; BENEDETTI, A. V. Withdraw Study for Hybrid Coating on Tinplate. In: 10th SYMPOSIUM ON ELECTROCHEMICAL METHODS IN CORROSION RESEARCH – “Corrosion Prevention: Minimizing Risks at New Energetic Challenges” – Maragogi-AL (Brasil)

2011

- Trabalho apresentado na forma oral no XVIII SIBEE – Simpósio Brasileiro de Eletroquímica e Eletroanalítica – Bento Gonçalves-RS (Brasil).

CRUZ, F. M. DI L. DA; SUEGAMA, P. H.; FUGIVARA, C. S.; SANTILLI, C. V.; DELLA NOCE, R.; BENEDETTI, A. V. Influence of benzoyl peroxide (BPO) on

polysiloxane thin films doped with Ce(III) onto tin coated steel and their anticorrosion properties.

2010

- Participação em trabalho apresentado no 4º Congresso da Rede Brasileira de Tecnologia de Biodiesel / 7º Congresso Brasileiro de Plantas Oleaginosas, Óleos, Gorduras e Biodiesel – Belo Horizonte-MG (Brasil).

FAQUIM, D. C.; BENEDETTI, A.V.; FUGIVARA, C. S.; CRUZ, F. M. Di L. da; AKITA, A. H.; AOKI, I. V. Utilização de fio de óxidos de tungstênio como eletrodo de referência em meio de biodiesel. 4º Congresso da Rede Brasileira de Tecnologia de Biodiesel / 7º Congresso Brasileiro de Plantas Oleaginosas, Óleos, Gorduras e Biodiesel, Belo Horizonte, 2010. <<http://oleo.ufla.br/artigos/trabalhos-aprovados>> Acesso em: 22 de Fevereiro de 2011.

2009

- Participações em trabalhos apresentados no XXI CIC – Congresso de Iniciação Científica da UNESP – São José do Rio Preto-SP (Brasil).

FAQUIM, D. C.; BENEDETTI, A.V.; FUGIVARA, C. S.; CRUZ, F. M. Di L. da; AKITA, A. H.; AOKI, I. V. Preparação de óxido de tungstênio e utilização como sensor de pH. Congresso de Iniciação Científica, São José do Rio Preto, 2009. <http://prope.unesp.br/xxi_cic/27_37905200809.pdf> Acesso em: 08 de Março de 2010.

Dedico à...

...meus pais, Jorge e Lúcia,
e a Adriano por
me apoiarem sempre.

Agradecimentos

- ❖ Agradeço a Deus pelas oportunidades, desafios, e realizações.
- ❖ Aos meus pais, pelo apoio, paciência e incentivo para que esse trabalho fosse concluído.
- ❖ Ao Adriano pelo apoio, auxílio, amizade, enfim por estar sempre ao meu lado.
- ❖ Ao Instituto de Química da UNESP – Araraquara, por ser minha casa há vários anos.
- ❖ Ao pessoal do GEMAT pelo companheirismo, em especial ao Rodrigo pela grande ajuda na correção de textos em inglês.
- ❖ A D. Maria Helena, técnica do laboratório, por me ajudar sempre.
- ❖ A Patrícia Hatsue Suegama minha co-orientadora .
- ❖ Ao Prof. Dr. Cecilio Sadao Fugivara, pelo auxílio durante todo o projeto.
- ❖ A Università Degli Studi di Udine - Itália, por ter me recebido durante meu doutorado sanduiche.
- ❖ Ao Prof. Dr. Lorenzo Fedrizzi por permitir e dar todo o apoio durante minha estadia na Universidade de Udine.
- ❖ Ao Prof. Dr. Francesco Andreatta pelo auxílio na minha chegada e instalação em Udine e pela disponibilidade e ajuda.
- ❖ Ao Alex Lanzutti, pelo auxílio com as medidas de GDOES.
- ❖ Ao Luca Pausa por todo o apoio e amizade durante minha estadia em Udine.
- ❖ Aos colegas do laboratório *Friuli Innovazione* e da Universidade, em especial ao Davide e Marco.
- ❖ Aos meus amigos do Brasil por compartilharem tanto os desafios como minhas conquistas.
- ❖ A minha família, de coração, de Votuporanga por estarem presente em todos os momentos.
- ❖ A todos os funcionários do Instituto de Química, em especial a Célia, Wennia e Sandra da SPG.
- ❖ A Capes pela bolsa de doutorado e PDSE – Doutorado sanduiche.
- ❖ Ao meu orientador ASSIS VICENTE BENETTI pela incondicional ajuda, paciência, incentivo, pelo exemplo a ser seguido.

MUITO OBRIGADA!!!!!!

Lembranças

Assistia junto comigo meus desenhos preferidos, sabendo de cor até as músicas, como a da fada madrinha da Cinderela....

Ainda bem pequenininha, indo para a escola, tinha que correr uma maratona para acompanhar seus poucos passos....

Quando chegava do trabalho, depois de um dia cansativo, ainda tinha tempo de me ajudar com os desenhos das primeiras lições de casa....

Os anos passaram, mas ainda quando chegava do trabalho me ajudava com as atividades da escola, como quando fizemos aquela maquete de um castelo.....

Ao contrário do que geralmente acontece, você me mandava dormir quando achava que já tinha estudado de mais....

Na época dos vestibulares, você sempre tinha em mãos os gabaritos quando chegava em casa depois das provas....

E quando entrei na faculdade, sua felicidade e orgulho tornaram essa conquista mais especial, mesmo tendo que voltar para casa toda pintada do trote para você fotografar....

Durante os anos de graduação, sempre me apoiando e lembrando que 5,0 era uma nota excelente.....

No mestrado parecia que você era o químico tentando me ajudar a resolver meus problemas, propondo soluções, e acima de tudo me apoiando nos momentos de descrença.....

O doutorado.... ah doutorado!!!! Quanto você falava que deveria fazê-lo e eu teimosa dizia que não....

Mas O lá de cima sabe o que faz e você também, né, então olha eu hoje escrevendo minha tese.....

E como dizem “NÃO BASTA SER PAI, TEM QUE PARTICIPAR” você levou isso muito a sério estando sempre presente... desde os primeiros passos até as grandes conquistas, por isso....

MUITO OBRIGADA A VOCÊ MEU PAI!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!

(Fabiola Munhoz Di Loreto da Cruz)

Resumo

Este trabalho descreve a preparação e utilização de revestimento híbrido composto por TEOS (tetraethoxysilane), MPTS (3-Methacryloxypropyl trimethoxysilane) e MMA (methyl methacrylate) depositados sobre chapas de aço estanhado como proteção temporária à corrosão. A utilização de aço estanhado em latas de conservas alimentícias teve seu início no século XVIII, porém se tornou popular após a Guerra Civil Norte Americana, 1861 – 1865. Esse material quando em contato direto com a solução de conserva pode se deteriorar gerando produtos que contaminam o alimento diminuindo sua validade. Diante desse fato camadas de verniz do tipo epóxi são comercialmente aplicadas no interior das embalagens para impedir sua corrosão. Outra forma de proteção temporária seria a utilização dos revestimentos híbridos que além de aumentarem resistência a corrosão podem ser utilizados em conjunto com verniz e tintas, funcionando como um pré tratamento da superfície. Preparou-se revestimentos híbridos com a adição de inibidores de corrosão nas concentrações de 300, 500, 700 e 900 ppm do íon Ce(III) ou Ce(IV). Avaliou-se a influência do iniciador de polimerização, peróxido de benzoila, quando adicionado em conjunto com os íons, do número de imersões e da velocidade de retirada do substrato da solução do híbrido. Como caracterização utilizou-se medidas de impedância eletroquímica (EIS), de potencial de circuito aberto (OCP), curvas de polarização, microscopias: eletrônica de varredura (SEM), de forças atômicas (AFM) e emissão ótica de descarga luminescente (GDOES) e espectroscopia vibracional de absorção na região do infravermelho (IV). Através do conjunto de caracterizações utilizadas concluiu-se que a presença do BPO no sol dos revestimentos é importante uma vez que os revestimentos formados nessa condição foram mais protetores e mostraram que os íons Ce(III) atuam apenas como inibidores. Os íon Ce(IV) auxiliam na polimerização e também atuam como inibidor. A concentração de 900 ppm de Ce(IV) com BPO foi a que resultou em um maior efeito barreira. Utilizando essa condição variou-se o número de imersões em 1 e 3 vezes sendo que não foi observada grande diferença na proteção quando analisado apenas esse parâmetro. A velocidade de emersão também foi variada em 100, 300 e 500 mm / min e observou-se que com a velocidade de 500 mm / min a espessura do revestimento aumentou melhorando a proteção do substrato principalmente quando associado a um número maior de imersões. Dentre os revestimentos estudados o que apresentou uma melhor resposta a corrosão, podendo ser empregado como proteção temporária, foi com 900 ppm Ce(IV) com BPO, velocidade de retirada de 500 mm / min e três imersões.

Palavras chave: Revestimento. Híbrido. Sol-Gel. Aço estanhado. Inibidores. Ce(III), Ce(IV).

ABSTRACT

This work describes the preparation and use of hybrid coatings comprising TEOS (Tetraethoxysilane), MPTS (3-Methacryloxypropyl trimethoxysilane) and MMA (Methyl methacrylate) deposited on Sn-coated steel plates as temporary protection against corrosion. The use of Sn-coated steel in canned food began in the 18th century; however it became more popular after the American Civil War, 1861-1865. This material when in direct contact with the solution of preserving foods may deteriorate generating corrosion products that contaminate the food and consequently decrease its validity. In light of this fact, varnish coatings of epoxy-type are commercially applied inside the packages to prevent corrosion. Another way of temporary protection is the use of hybrid coatings that increase the corrosion resistance and may be utilized in conjunction with paint and varnish, acting as a surface pretreatment. In this context, hybrid coatings were prepared with the addition of corrosion inhibitors using concentrations of 300, 500, 700 and 900 ppm Ce(III) or Ce(IV) ions. Also, the influence of a polymerization initiator, benzoyl peroxide when added together with the ions, the number of immersions, and the withdraw rate of the substrate the hybrid solution was evaluated. The electrochemical and physical characterization of coatings were performed using the following techniques: electrochemical impedance measurements (EIS), open circuit potential measurements (OCP), polarization curves, scanning electron microscopy (SEM), infrared spectroscopy (IR), atomic force microscopy (AFM) and glow discharge optical emission spectroscopy (GDOES). In general, the characterization results showed that the presence of BPO in the sol plays an important role since in this condition the coatings formed were more protective and showed the Ce(III) ions acting only as inhibitors. In addition, it was observed that Ce(IV) ions assist in the polymerization process and also act as inhibitor. The concentration of 900 ppm Ce(IV) with BPO resulted in higher barrier effect. By using this condition, it was varied the number of immersions in 1 to 3 times which presented no significant difference in terms of protection considering this parameter only. The emersion rate was also varied (100, 300 and 500 mm / min) which showed that at 500 mm / min, the coating thickness increased improving the substrate protection, particularly when associated with a higher number of immersions. Therefore, it can be concluded that among the studied coatings, the more resistant to corrosion, which may be used as temporary protection, was containing 900 ppm Ce(IV) with BPO, 500 mm / min withdraw rate and three immersions.

Keywords: Coating, hybrid, sol-gel, Sn-coated steel, Ce (III) and Ce (IV) inhibitors.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1: Fluxograma da preparação do híbrido em banho de glicerina	40
Figura 2: Fluxograma da preparação do híbrido com uma das etapas em refluxo. 41	41
Figura 3: Fluxograma da preparação do híbrido dopado em banho de glicerina. ...	42
Figura 5: Imagem MEV do aço estanhado comercial utilizado como substrato	49
Figura 6: Imagem MEV de uma região do substrato, aço estanhado, (a), Gráfico de EDXS indicando a composição elementar das diferentes regiões marcadas na superfície (b).	50
Figura 7: Mapas de distribuição dos elementos na superfície do aço estanhado utilizado como substrato, imagem SEM (a), regiões com maior concentração de Fe (b) e Sn (c).	51
Figura 8: Diagramas de EIS para ■ aço estanhado ● aço e ▲ estanho puro, (a) plano complexo, (b) Bode-módulo de impedância, Z (c) Bode-ângulo de fase, Φ . 53	53
Figura 9: Diagramas de impedância eletroquímica dos revestimentos obtidos através de banho de glicerina (a) Plano complexo, (b) Bode-módulo de impedância, Z (c) Bode-ângulo de fase, Φ	55
Figura 10: Fotografia da superfície registrada após 72 horas de contato do revestimento obtido em banho de glicerina com a solução de NaCl 3,5%.	56
Figura 11: Diagramas de impedância eletroquímica dos revestimentos obtidos com uma das etapas em refluxo (a) Plano complexo, (b) Bode-módulo de impedância, Z (c) Bode-ângulo de fase, Φ	57
Figura 12: Imagem registrada após 72 horas do revestimento obtido com uma das etapas em refluxo em contato com a solução de NaCl 3,5%.	57
Figura 13: Curvas de polarização anódica dos revestimentos híbridos contendo íons Ce(III), 300, 500, 700, 900 ppm (a) sem BPO (b) com BPO, em meio de NaCl 0,6 mol L ⁻¹	62
Figura 14: Curvas de polarização anódica dos revestimentos contendo íons Ce(IV), 300, 500, 700, 900 ppm (a) sem BPO (b) com BPO, em NaCl 0,6 mol L ⁻¹	64
Figura 15: Diagramas de impedância tipo Bode para o aço estanhado puro ■ 3h, ● 1dia, ▲ 2 dias : (a) Bode módulo de Z e (b) Bode ângulo de fase, em meio de NaCl 0,6 mol L ⁻¹	66
Figura 16: Diagramas de impedância do tipo Bode para o aço estanhado com revestimento sem íons cério e sem BPO em meio de NaCl 0,6 mol L ⁻¹ ■3h, ■ 1 dia, ■ 2 dias, ■ 3 dias, ■ 4 dias: (a) Bode módulo de Z e (b) Bode ângulo de fase.	67
Figura 17: Diagramas de impedância para o aço estanhado com revestimento sem Ce(III) e com BPO em meio de NaCl 0,6 mol L ⁻¹ ■3h, ■ 1 dia, ■ 2 dias, ■ 3 dias, ■ 4 dias: (a) Bode módulo de Z e (b) Bode ângulo de fase.	68

Figura 18: Diagramas de impedância para o aço estanhado revestido SEM BPO com 300 ppm Ce(III) em meio de NaCl 0,6 mol L ⁻¹ : (a) Bode módulo de Z e (b) Bode ângulo de fase.....	69
Figura 19: Diagramas de impedância para o aço estanhado revestido SEM BPO com 900 ppm Ce(III) em meio de NaCl 0,6 mol L ⁻¹ : (a) Bode módulo de Z e (b) Bode ângulo de fase.....	71
Figura 20: Diagramas de impedância para o aço estanhado revestido COM BPO e 300 ppm Ce(III) em meio de NaCl 0,6 mol L ⁻¹ : (a) Bode módulo de Z e (b) Bode ângulo de fase.....	73
Figura 21: Diagramas de impedância para o aço estanhado revestido COM BPO e 900 ppm Ce(III) em meio de NaCl 0,6 mol L ⁻¹ : (a) Bode módulo de Z e (b) Bode ângulo de fase.....	74
Figura 22: Diagramas de impedância para o aço estanhado revestido SEM BPO com 300 ppm Ce(IV) em meio de NaCl 0,6 mol L ⁻¹ : (a) Bode módulo de Z e (b) Bode ângulo de fase.....	76
Figura 23: Diagramas de impedância para o aço estanhado revestido SEM BPO com 900 ppm (IV) em meio de NaCl 0,6 mol L ⁻¹ : (a) Bode módulo de Z e (b) Bode ângulo de fase.....	78
Figura 24: Diagramas de impedância para o aço estanhado revestido COM BPO e 300 ppm Ce(IV) em meio de NaCl 0,6 mol L ⁻¹ : (a) Bode módulo de Z e (b) Bode ângulo de fase.....	81
Figura 25: Diagramas de impedância para o aço estanhado revestido com BPO + 900 ppm Ce(IV) em meio de NaCl 0,6 mol L ⁻¹ : (a) Bode módulo, Z e (b) Bode ângulo de fase.....	83
Figura 26: Espectros de infravermelho das amostras com Ce(III): (a) sem BPO (b) com BPO.....	86
Figura 27: Espectros de infravermelho das amostras com Ce(IV): (a) sem BPO, (b) com BPO.....	88
Figura 28: Imagens de AFM-fase das amostras com: a) 300 ppm Ce(III) sem BPO, b) 300 ppm Ce(III) com BPO, c) 900 ppm Ce(III) sem BPO e d) 900 ppm Ce(III) com BPO em áreas de (10 µm x 10 µm).....	90
Figura 29: Perfis de concentração elementar por medidas de GDOES: a) 300 ppm de íons Ce(III) + BPO, b) 900 ppm de íons Ce(III) + BPO, c) 300 ppm de íons Ce(IV) sem BPO, d) 300 ppm de íons Ce(IV) + BPO, e) 900 ppm de íons Ce(IV) sem BPO, f) 900 ppm de íons Ce(IV) + BPO.	92
Figura 30: Significado da nomenclatura utilizada para as amostras discutidas neste item.	95
Figura 31: Imagem obtida por microscopia eletrônica da amostra 1L1.....	98

Figura 32: Gráfico de GDOES para a amostra 1L1(900 ppm de Ce(IV) + BPO velocidade de 100 mm/min e 1 imersão).....	99
Figura 33: Diagramas de impedância eletroquímica do revestimento 1L1 em meio de NaCl 0,05 mol L ⁻¹ a) plano complexo, b) Bode Z c) Bode ângulo de fase.	100
Figura 34: Imagem obtida por microscopia eletrônica da amostra 1L3 indicando regiões com defeitos.	101
Figura 35: Gráfico de GDOES para a amostra 1L3 (900 ppm de Ce(IV) + BPO velocidade de 300 mm/min e 1 imersão).....	101
Figura 36: Diagramas de impedância eletroquímica do revestimento 1L3 em meio de NaCl 0,05 mol L ⁻¹ a) plano complexo, b) Bode. Z c) Bode ângulo de fase.	103
Figura 37: Imagem obtida por microscopia eletrônica da amostra 1L5.....	104
Figura 38: Gráfico de GDOES para a amostra 1L5 (900 ppm de Ce(IV) + BPO velocidade de 500 mm/min e 1 imersão).....	104
Figura 39: Diagramas de impedância eletroquímica dos revestimentos 1L5 em meio de NaCl 0,05 mol L ⁻¹ a) diagrama de impedância no plano complexo, b) Bode - Z c) Bode ângulo de fase.	106
Figura 40: Imagem obtida por microscopia eletrônica da amostra 3L1 indicando regiões com presença de defeitos.	107
Figura 41: Gráfico de GDOES para a amostra 3L1(900 ppm de Ce(IV) + BPO velocidade de 100 mm/min e 3 imersões).....	108
Figura 42: Diagramas de impedância eletroquímica dos revestimentos 3L1 em meio de NaCl 0,05 mol L ⁻¹ a) plano complexo, b) Bode - Z , c) Bode ângulo de fase....	109
Figura 43: Imagem obtida por microscopia eletrônica da amostra 3L3.....	110
Figura 44: Gráfico de GDOES para a amostra 3L3 (900 ppm de Ce(IV) + BPO velocidade de 300 mm/min e 3 imersões).....	110
Figura 45: Diagramas de impedância eletroquímica dos revestimentos 3L3 em meio de NaCl 0,05 mol L ⁻¹ a) plano complexo, b) Bode - Z c) Bode ângulo de fase.....	112
Figura 46: Imagem obtida por microscopia eletrônica da amostra 3L5 indicando uma superfície mais espessa com aglomerados da solução do revestimento.....	113
Figura 47: Gráfico de GDOES para a amostra 3L5 (900 ppm de Ce(IV) + BPO velocidade de 500 mm/min e 3 imersões).....	114
Figura 48: Gráficos de impedância eletroquímica dos revestimentos 3L5 em meio de NaCl 0,05 mol L ⁻¹ a) diagrama de impedância no plano complexo, b) Bode - Z c) Bode ângulo de fase.	115
Figura 49: Gráficos de capacitância normalizada em relação à capacitância inicial como função do tempo de imersão: a) até 54 h, b) até 144 h.	117

Figura 50: Esquema exemplificando o circuito para revestimentos perfeitamente isolantes que cobrem parcialmente a superfície metálica do eletrodo.	119
Figura 51: Circuitos equivalentes ajustados para sistemas de aço estanhado com revestimento híbrido de PMMA com íons cério: A) para tempos curtos, B) para tempos longos ²¹	120
Figura 52: Esquema de uma amostra com substrato metálico recoberto por filme híbrido associado aos circuitos para (A) tempos curtos, (B) tempos longos, C) circuito equivalente para reações dentro dos poros ²¹	122
Figura 53: Ajustes dos circuitos para filmes em contato com o eletrólito em tempos curtos de imersão (A) e (B) e para tempos longos de imersão (C) e (D) ⁶⁷	124
Figura 54: Ajustes dos circuitos para o substrato e amostra 3L5 (melhor efeito barreira) em contato com o eletrólito NaCl 0.5 mol L ⁻¹ . Para tempos curtos de imersão do substrato (a), tempos longos de imersão do substrato (b) e para as 144h acompanhadas do revestimento 3L5 (c).	125
Os ajustes foram bons com χ^2 da ordem de 10 ⁻³ para o revestimento 3L5 e de 10 ⁻⁴ para o substrato.	125
Uma análise mais detalhada de cada elemento e sua atribuição exata ainda esta sendo realizada para melhor entendimento da ação desses revestimentos como protetores temporários do aço estanhado contra a corrosão	126
Figura 55: Diagramas de impedância eletroquímica em meio de NaCl 0,05 mol L ⁻¹ com os ajustes de circuito equivalente para o substrato aço estanhado. a) diagrama de impedância no plano complexo, b) Bode - Z c) Bode ângulo de fase.	126
Figura 56: Diagramas de impedância eletroquímica em meio de NaCl 0,05 mol L ⁻¹ com os ajustes de circuito equivalente para a amostra 3L5. a) diagrama de impedância no plano complexo, b) Bode - Z c) Bode ângulo de fase.	127

LISTA DE TABELAS

Tabela I. Medidas de potencial versus tempo [EOC] para as amostras após 3 horas em contato com solução de NaCl 3,5%.	60
Tabela II: Medidas de EIS ($\log Z/\Omega \text{ cm}^{-2} $) e ângulo de fase da constante de tempo em alta frequência) para os revestimentos sem BPO e diferentes concentrações de Ce(III) e para o substrato m baixa frequência.	72
Tabela III: Medidas de EIS ($\log Z/\Omega \text{ cm}^{-2} $) e ângulo de fase para a constante de tempo em alta frequência) para os revestimentos contendo BPO e diferentes concentrações de Ce(III) e para baixas frequências para o substrato.	75
Tabela IV: Medidas de $\log Z $ ($ Z/\Omega \text{ cm}^{-2} $) e ângulo de fase para a constante de tempo em alta frequência) para os revestimentos preparados sem BPO e com diferentes concentrações de Ce(IV) e para baixas frequências para o substrato. ...	79
Tabela V: Medidas de EIS $\log(Z/\Omega \text{ cm}^{-2})$ e ângulo de fase para a constante de tempo em alta frequência) para os revestimentos preparados com BPO e diferentes concentrações de Ce(IV) e para baixas frequências para o substrato.	84
Tabela VI: Nomenclatura das amostras com uma e três imersões de deposição e diferentes velocidades de retirada.	95
Tabela VII: Parâmetros dos circuitos elétrico equivalentes para a amostra 3L5 e para o substrato sobre aço estanhado. O erro em % associado a cada parâmetro esta entre parênteses.....	128

LISTA DE ABREVIATURA, SIGLAS E SÍMBOLOS

AFM	Atomic Force Microscopy (Microscopia de forças atômicas)
ADI	Austempered Ductile Iron
BTSE	Bis-1,2-triethoxysilyl ethane
BTESPT	Bis-triethoxysilylpropyltetrasulfide
BPO	Peróxido de benzoíla
c	Constante Newtoniana para Líquidos
$C_{(i)}$	Capacitância do filme no tempo i
$C_{(0)}$	Capacitância medida inicialmente
C_N	Capacitância normalizada
CAN	Nitrato de amônio e cério (IV)
CPE	Constant phase element (Elemento de fase constante)
CSN	Companhia Siderúrgica Nacional
DETA	diethylenetriamine
DDS	Dimethyldichlorosilane
ω	Frequência angular
E	Potencial
ϵ_0	Permissividade do vácuo
ϵ_p	Permissividade relativa do revestimento
Eap	Potencial aplicado
EDXS	Energy-dispersive X-ray spectroscopy
EIS	Electrochemical Impedance spectroscopy (Espectroscopia de impedância eletroquímica)
EOC	Potencial de circuito aberto
EGDMA	Ethylene glycoldimethacrylate
GMA	Glycidyl methacrylate
ϕ	Angulo de Fase
f	Frequência
γ	Tensão superficial
GDOES	Glow discharge optical emission spectroscopy
GLYMO	3-glycidoxypropyl-trimetoxy silano
GPTMS	Glicidoxipropiltrimetoxisilano
η	Sobrepotencial
η	Viscosidade do meio
h	Espessura do revestimento
8 HQ	8 hidróxido quinolina
Hz	Hertz
I	Corrente
k	Quilo (10^3)
MMA	Metil metacrilato
Z	Módulo da impedância
MPS	Mercaptopropyltrimethoxysilane
MPTS	3-metacriloxi propil trimetilsilano
MBZA	2-methylbenzimidazole
MTES	Methyltriethoxysilane

n	Nano
NaCl	Cloreto de sódio
Ω	Ohm
ORMOSILS	Silicatos organicamente modificados
ρ	Densidade
W	Warburg
RMN	Ressonância Magnética Nuclear de Silício
S	Área exposta
Si	Silício
SiO ₂	Sílica
Θ	Grau de cobertura da superfície
1- Θ	Superfície não bloqueada
TiO ₂	Óxido de titânio
TPTMS	3-mercaptopropyl-trimethoxysilane
TEOS	Tetraetil ortosilano
U	Velocidade de emersão
ZI	Componente imaginário da Impedância
ZR	Componente real da Impedância
μ	Micro
1L1	Velocidade de 100 mm / min com uma imersão
1L3	Velocidade de 300 mm / min com uma imersão
1L5	Velocidade de 500 mm / min com uma imersão
3L1	Velocidade de 100 mm / min com três imersões
3L3	Velocidade de 300 mm / min com três imersões
3L5	Velocidade de 500 mm / min com três imersões

SUMÁRIO

1. INTRODUÇÃO E REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	22
1.1 INTRODUÇÃO	22
1.1.1 HÍBRIDOS ORGÂNICOS – INORGÂNICOS	22
1.1.2. LATAS DE AÇO ESTANHO	25
1.1.3 MOTIVAÇÃO PARA O TRABALHO	27
1.2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	27
1.2.1 APLICAÇÃO DOS DIVERSOS REVESTIMENTOS HÍBRIDOS EM DIFERENTES SUBSTRATOS	27
1.2.2 ESTUDOS ENVOLVENDO AÇO ESTANHANDO	35
2. OBJETIVOS	38
3 MATERIAIS E MÉTODOS	38
3.1 PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL	39
3.1.1 PREPARAÇÃO DO SUBSTRATO, AÇO ESTANHADO	39
3.1.2 PREPARAÇÃO DO REVESTIMENTO HÍBRIDO.....	39
3.1.2.1 Método que utiliza banho de glicerina	39
3.1.2.2 Método que utiliza refluxo	40
3.1.3 PREPARAÇÃO DOS REVESTIMENTOS DOPADOS COM ÍONS CÉRIO.....	41
3.1.4 DEPOSIÇÃO DOS REVESTIMENTOS.	43
3.1.5 CURA DAS AMOSTRAS.....	43
3.2 CARACTERIZAÇÃO DOS REVESTIMENTOS	44
3.2.1 ESPECTROSCOPIA VIBRASIONAL DE ABSORÇÃO NA REGIÃO DO INFRAVERMELHO (IV).....	44
3.2.2 MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA (SEM).....	45
3.2.3 ESPECTROSCOPIA DE FORÇA ATÔMICA (AFM).....	45
3.2.4 GLOW DISCHARGE OPTICAL EMISSION SPECTROMETRY (GDOES).....	45
3.2.5 MEDIDAS DE POTENCIAL TEMPO (OCP).....	46
3.2.6 MEDIDAS DE ESPECTROSCOPIA IMPEDÂNCIA ELETROQUÍMICA (EIS).....	46
3.2.7 CURVAS DE POLARIZAÇÃO	48
4 RESULTADOS E DISCUSSÃO.....	48
4.1 SUBSTRATO: AÇO ESTANHADO	48
4.1.1 CARACTERIZAÇÃO DO SUBSTRATO.....	48
4.1.2 ESPECTROSCOPIA DE IMPEDÂNCIA ELETROQUÍMICA PARA O AÇO ESTANHADO, AÇO E ESTANHO PURO	52
4.1.3 CONCLUSÃO PARCIAL.....	53
4.2 COMPARAÇÃO ENTRE MÉTODOS DE OBTENÇÃO DOS REVESTIMENTOS	54

4.2.1 SOL GEL OBTIDO EM BANHO DE GLICERINA	54
4.2.2 SOLUÇÃO SOL GEL COM ETAPA ENVOLVENDO REFLUXO	56
4.2.3 CONCLUSÃO PARCIAL	58
4.3 COMPARAÇÃO DE REVESTIMENTOS DOPADOS COM ÍONS Ce(III) E Ce(IV).....	58
4.3.1 POTENCIAL EM CIRCUITO ABERTO E CURVAS DE POLARIZAÇÃO	59
4.3.2 ESPECTROSCOPIA DE IMPEDÂNCIA ELETROQUÍMICA (EIS)	65
4.3.2.1 Brancos: aço estanhado sem revestimento e com filme com e sem BPO, porém sem íons Ce	65
4.3.2.2 Aço estanhado recoberto com filmes contendo íons Ce(III).....	68
4.3.2.3 Aço recoberto com filmes contendo íons Ce(IV)	76
4.3.3 MEDIDAS DE ESPECTROSCOPIA VIBRACIONAL DE ABSORÇÃO NA REGIÃO DO INFREVERMELHO	84
4.3.4 MEDIDAS DE MICROSCOPIA DE FORÇAS ATÔMICAS	89
4.3.5 MEDIDAS DE GDOES	90
4.3.6 CONCLUSÕES PARCIAIS.....	93
4.4 ESTUDO DA INFLUÊNCIA DA VELOCIDADE DE DEPOSIÇÃO PARA REVESTIMENTOS CONTENDO 900 PPM Ce(IV) + BPO COM UMA E TRÊS CAMADAS	93
4.4.1 REVESTIMENTOS COM UMA ÚNICA CAMADA E DIFERENTES VELOCIDADES DE DEPOSIÇÃO.	94
4.4.1.1 Amostra 1L1 (uma camada e velocidade de 100 mm/min)	98
4.4.1.2 Amostra 1L3 (uma camada e velocidade de 300 mm/min).	100
4.4.1.3 Amostra 1L5 (uma camada e velocidade de 500 mm/min)	103
4.4.2 REVESTIMENTOS COM TRÊS CAMADAS E DIFERENTES VELOCIDADES DE DEPOSIÇÃO	106
4.4.2.1 Amostra 3L1 (três camadas e velocidade de 100 mm/min)	106
4.4.2.2 Amostra 3L3 (três camadas e velocidade de 300 mm/min)	109
4.4.2.3 Amostra 3L5 (três camadas e velocidade de 500 mm/min)	112
4.4.3 ESTUDO QUALITATIVO DA CAPACITÂNCIA DOS REVESTIMENTOS	115
4.4.4 CONCLUSÃO PARCIAL	118
4.5 CIRCUITOS EQUIVALENTES MAIS FREQUENTEMENTE UTILIZADOS NO ESTUDO DESSES REVESTIMENTOS HÍBRIDOS E ESTUDO INICIAL DE AJUSTE DE ALGUNS DADOS EXPERIMENTAIS	118
 5. CONCLUSÕES E PERSPECTIVAS FUTURAS	129
 5.1 CONCLUSÕES FINAIS	129
5.2 PERSPECTIVAS FUTURAS.....	130
 REFERÊNCIAS	131

1. INTRODUÇÃO E REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

1.1 Introdução

1.1.1 Híbridos orgânicos – inorgânicos

A possibilidade de combinar as propriedades de compostos orgânicos e componentes inorgânicos em um único material é um velho desafio que teve seu início junto com a era industrial. Alguns dos primeiros e mais bem conhecidos orgânico-inorgânicos representantes são certamente os obtidos a partir de tintas e de polímeros, onde pigmentos inorgânicos ou cargas são dispersos em componentes orgânicos (solventes, tensoativos, polímeros, etc) para produzir ou melhorar propriedades óticas e mecânicas. Esses materiais são homogêneos, devido à mistura dos componentes em nível molecular, usualmente em escala de nanômetro a submicrômetro¹. O processo sol-gel permite a síntese destes materiais em condições de temperatura próximas a ambiente, possibilitando de forma geral, a obtenção de nano compósitos homogêneos, evitando-se a degradação do polímero devido à baixa temperatura. A utilização dessa técnica para obtenção de híbridos teve seu início na década de 80 com a publicação de H.Schmidt e G.L. Wilkes conforme mencionado na revisão sobre o assunto². Desde então, esse tipo de síntese vem atraindo atenção em vários campos de pesquisa sendo até hoje amplamente estudado.

Os materiais híbridos utilizados para a proteção temporária da corrosão são, geralmente, constituídos de uma parte inorgânica e uma parte orgânica. Cada um desses constituintes tem sua função específica dentro do material: a parte inorgânica é responsável por um aumento na adesão entre o substrato e o revestimento híbrido, diminuindo a difusão do oxigênio e conseqüentemente a corrosão em aços e metais, melhora o desempenho global dos polímeros nos revestimentos híbridos por conferirem boas propriedades mecânicas ao

revestimento final. A parte orgânica é responsável por tornar o revestimento mais homogêneo, diminuir sua porosidade e sua e aumentar espessura, uma vez que revestimentos formados apenas pela parte inorgânica são espessos (> 1 mm), aumentar a flexibilidade sem causar fissuras e diminuir a temperatura de cura³.

Os híbridos são materiais macroscopicamente homogêneos, uma vez que sua mistura de componentes se dá em escala nanométrica, porém suas propriedades refletem a natureza química de cada bloco constituinte. Essa interface é muito significativa para os híbridos e vem sendo usada para classificar os mesmos em classes do tipo I, II e III⁴⁻⁶.

Nos híbridos de classe I, os componentes orgânicos e inorgânicos são associados por interações físicas, por exemplo, ligações hidrogênio ou forças de Van Der Waals⁷⁻⁹, isto é, os componentes orgânicos ficam, geralmente, presos, encapsulados ou depositados em redes ou poros das redes inorgânicas.

Os híbridos de classe II são caracterizados pela ligação covalente entre os componentes orgânicos e inorgânicos, ou seja, nessa classe imperam as interações químicas entre as fases⁴⁻⁶. Essas interações permitem a geração de duas cadeias distintas interconectadas no híbrido, criando um efeito sinérgico, melhorando a dureza e flexibilidade dos mesmos.

Por fim, materiais formados pela combinação dos híbridos das classes I e II são classificados na classe III, juntando assim, em um mesmo composto, forças de Van Der Waals, ligações de hidrogênio e ligações covalentes.

Dentre os materiais mais utilizados para a obtenção dos híbridos destacamos os silanos que podem ter sua estrutura modificada apresentando assim funcionalidade orgânica e inorgânica. Seus grupos inorgânicos hidrolisáveis podem estabelecer ligações covalentes com o as hidroxilas existente no substrato metálico

enquanto a parte orgânica é compatível com sistemas de pintura¹⁰. Os silanos formam um revestimento auto-estruturado, que resiste à absorção de água, formando uma barreira física que dificulta a penetração do eletrólito, fornecendo assim, proteção contra a corrosão¹¹⁻²⁰.

Embora esses revestimentos sejam muito homogêneos e eficientes frente à corrosão, micro trincas e poros ainda podem ser observados tornando esses pontos mais susceptíveis à penetração da solução agressora. Por isso, há utilização de inibidores orgânicos como, por exemplo, a 8-hidroxiquinolina, e inorgânicos como os lantanídeos, mais especificamente os íons cério. Ambos formam substâncias insolúveis como quelatos ou precipitados, respectivamente, com os primeiros íons provenientes da corrosão nesses pontos e impedem por um período de tempo a penetração da solução aumentando a vida útil do revestimento^{3,20,21-24}.

Como dito anteriormente entre todos os compostos lantanídeos, os sais de cério têm sido utilizados com sucesso como inibidores de corrosão em diferentes ligas metálicas^{10,19,20,21,25,28-32}. Além disso, estudos mostraram o que nitrato de cério(IV) pode reduzir a porosidade e/ou a condutividade do filme¹⁵, aumentar a formação de radicais livres favorecendo a reticulação e aumentando a espessura do revestimento (*cross-linking*) resultando em melhor efeito barreira dependendo da quantidade de dopante adicionada¹⁵.

Com a utilização de íons Ce(III), o caráter *self-healing*^{30,33}, deposição de produtos insolúveis, é amplamente observado, porém há necessidade de uma concentração ideal dependendo do substrato a ser utilizado^{34,35}, pois fora destas condições o efeito barreira é prejudicado.

1.1.2. Latas de aço estanho

A origem da lata de conservas remonta ao Séc. XVIII, porém quanto ao criador ainda há controvérsias, uns atribuem a Nicolas Appert (criador do sistema de conserva de alimentos), mas ele só se dedicou a utilização de latas em 1814. Outra versão é atribuída a Peter ou Pierre Durand em 1810 que recebeu uma patente do Rei George III pela ideia de preservar comida em “garrafas ou outros vasilhames de vidro, potes ou recipientes de estanho ou outros materiais adequados”. Em 1811 Durand vendeu a patente para a empresa Dorkin, Hall and Gamble. Essa empresa fornecia alimento em conserva para as forças armadas inglesas. Em 1813 eles abrem a primeira fábrica do mundo que utilizaria recipientes com chapas de aço estanhadas.

Pode-se dizer que se tratou de uma das maiores invenções do nosso tempo uma vez que veio alargar o tempo de vida-útil dos produtos alimentares e melhorou a distribuição dos mesmos a baixo custo. Naturalmente, a embalagem atual não é mais do que uma parente afastada da lata utilizada no século XVIII, uma vez que ao longo do tempo sofreu grandes transformações que contribuíram para o seu melhoramento e adaptação às exigências tecnológicas e dos consumidores.

As primeiras latas chegaram ao consumidor civil europeu em 1830. As primeiras conservas eram de tomates, ervilhas e sardinhas; as embalagens eram de difícil abertura (necessitavam o uso de martelo e talhadeira) e o preço desse tipo de conserva era alto por isso não atraía o consumidor³⁶.

O consumo de produtos enlatados apenas se difundiu durante e após a guerra civil americana (1861 – 1865) durante a qual a produção era feita em larga escala para suprir o exército. No pós-guerra os militares ao retornarem elogiavam a comida em lata ganhando assim a confiança da população. Um marco para os

produtos enlatados foi a criação de um abridor de latas no final do século XIX, facilitando assim o consumo desses produtos³⁶.

Até os dias de hoje esse tipo de envase é utilizado devido ao grande aumento no consumo, sua qualidade, técnicas de preparação e maquinário foram aperfeiçoados, mas o princípio continua o mesmo utilizado por Appert desde 1810.

Resumidamente ocorreram algumas inovações³⁷:

- evolução de formas e formatos das latas;
- desenvolvimento de sistemas de abertura fácil;
- redução da espessura da folha metálica sem diminuir a resistência mecânica da lata;
- substituição da solda convencional por agarafagem pela eletrossoldagem;
- melhoria na qualidade de impressão;
- desenvolvimento de latas embutidas a partir de materiais ferrosos e de alumínio;

As embalagens metálicas para alimentos podem ser classificadas em 2 tipos:

- embalagens de **três peças**: costura no corpo da lata e duas tampas (tampo e fundo);
- embalagens de **duas peças**: corpo e fundo da lata numa peça única e tampa.

As latas de três peças são normalmente feitas em aço estanhado (ou folha-de-flandres) e utilizadas geralmente para conserva em geral devida a sua relação custo / resistência à corrosão ser boa³⁷.

Atualmente no Brasil a Resolução RDC nº 20 de 22 de março de 2007, publicada pela Agência Nacional de Vigilância Sanitária (ANVISA) do Ministério da Saúde, regulamenta o uso de embalagens, revestimentos, utensílios, tampas e equipamentos metálicos em contato com alimentos e internaliza a Resolução GMC nº 46/06 do MERCOSUL, autorizando o uso de folha-de-flandres, com ou sem

envernizamento interno, para contato direto com alimentos em geral, independentemente da camada nominal de estanho empregada, desde que a embalagem cumpra sua função tecnológica³⁸.

1.1.3 Motivação para o trabalho

Devido a grande utilização de latas de aço estanhadas na conservação de alimentos, um estudo com a aplicação de revestimento híbrido para proteção desse material contra a corrosão se mostra interessante. Considerando esse substrato, vários foram os fatores que têm despertado o interesse para essa pesquisa: a ausência de estudos sobre possível influência do peróxido de benzoila (BPO) na qualidade dos revestimentos; o pouco conhecimento da eficiência de inibição de revestimentos dopados com íons Ce(III) e Ce(IV), ou seja, uma comparação entre eles; a necessidade de informação sobre a influência do número de imersões ou camadas bem como da velocidade de deposição dos revestimentos no seu efeito barreira.

1.2 Revisão bibliográfica

1.2.1 Aplicação dos diversos revestimentos híbridos em diferentes substratos

A utilização dos híbridos na proteção temporária de materiais é bem diversificada, pois pode ser empregada em aços²⁰ e ligas metálicas³⁹, madeira⁴⁰ dentre outros materiais com ótimos resultados. Por exemplo, quando utilizado na proteção de madeiras, o revestimento híbrido mostrou-se eficiente não só na capacidade de repelir água e óleos, mas também para proporcionar um aumento na eficiência do tratamento térmico da madeira, sendo considerado um tratamento promissor para sua proteção⁴⁰.

No combate ou retardamento da corrosão de vários tipos de materiais utilizam esse tipo de revestimento. Com o cobre, revestimentos compostos por polímeros epóxi, GLYMO (3-glycidoxypropyl-trimethoxysilano), TPTMS (3-mercaptopropyl-trimethoxysilane), e agentes de cura como DETA (diethylenetriamine) ou APTMS (3-aminopropyl-trimethoxysilane) ou MBZA (2-methylbenzimidazole) foram estudados por técnicas eletroquímicas. Os resultados eletroquímicos mostraram que a adição de 5% de TPTMS aumentou a resistência à corrosão, atuando como agente de cura para ligar os oligômeros epóxi em uma rede tridimensional e na ligação química entre o substrato de cobre e revestimento. Da mesma forma, revestimentos contendo MBZA exibiram melhor proteção contra a corrosão e maior vida útil do substrato do que quando foram incorporados DETA e APTMS nas formulações⁴¹.

Ainda utilizando o cobre como substrato, Basho *et al.*⁴² compararam a proteção fornecida por revestimentos compostos por MMA (Metil metacrilate), MPTS (3-Methacryloxy-propyltrimethoxysilane) e TEOS (tetraethyl orthosilicate) dopados com diferentes concentrações, 300, 500, 700 e 900 ppm de íons Ce(III) e Ce(IV). Estudos eletroquímicos mostraram que o melhor efeito barreira foi obtido com 700 ppm Ce(IV)⁴².

O Alumínio vem sendo amplamente utilizado como acabamento em áreas externas, janelas, portas e vagões de trens de carga e comercial⁴² que ficam expostos ao tempo, conseqüentemente mais susceptíveis à corrosão, mesmo com a formação natural de seus óxidos. A aplicação de um revestimento é uma opção para auxiliar na proteção natural do metal e aumentar sua vida útil.

Amostras de alumínio foram revestidas com um híbrido formado por GLYMO (3-glycidoxypropyl-trimethoxysilane), TEOS (tetraethylorthosilicate), MTES

(methyltriethoxysilane) e/ou Aerosil 300 (partícula de sílica hidrofílica)⁴⁴ ou Aerosil R972 (sílica tratada com DDS - Dimethyldichlorosilane que garantem um caráter hidrofóbico à sílica⁴⁵. Estudos eletroquímicos mostraram que a adição de partículas de Aerosil melhora o caráter protetor do revestimento; foi verificado ainda que o Aerosil 300, que é hidrofílico, permitiu a permeação da água com o tempo, logo a degradação do revestimento foi mais rápida. Já para o R972, que tem características hidrofóbicas, esse fato não foi observado e a vida útil do substrato foi maior. Sem as partículas foi verificada uma degradação muito mais rápida do híbrido devido a grande porosidade existente no revestimento⁴⁶.

Outro tipo de revestimento utilizado sobre alumínio foi estudado por Pepe e col.⁴⁷ utilizando TEOS (tetraethylorthosilicate), MTES (methyltriethoxysilane) e partículas de Ce(III) e Ce(IV) depositados sobre alumínio 3005 e vidro. A concentração de sais de cério foi inferior a 300 ppm. O revestimento foi feito com uma ou duas camadas de deposição. Os espectros UV-vis obtidos com os revestimentos sobre substratos de vidro mostraram que ambos os íons Ce(III) e Ce(IV) estão sempre presentes. Os estudos eletroquímicos desse sistema demonstraram o papel protetor do cério quando incorporado nos revestimentos, tanto em filmes de uma única camada como de duas. Os revestimentos contendo Ce(III) apenas apresentaram uma boa proteção quando depositadas duas camadas devido, possivelmente, a um melhor bloqueio da superfície. Já as amostras com Ce(IV) foram protetoras tanto com uma quanto com duas deposições, observando-se um aumento na proteção quando duas camadas estavam presentes⁴⁷.

Revestimentos híbridos dopados com diferentes concentrações de íons Ce(III) sobre amostras de ligas de alumínio, AA 2024-T3, foram estudados por Cambon *et al.*³⁴. Nesse estudo o revestimento foi composto por

glicidoxipropiltrimetoxisilano (GPTMS) alumínio tri-sec-butoxido $\text{Al}(\text{OsBu})_3$ com água destilada e propanol na razão molar de 5:1:10:12, o Ce(III) na forma de $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ foi adicionado nas concentrações de 0 a 0,1M e agitado por 2 h à temperatura ambiente. A deposição foi via *dip coating* após 24 h da preparação da solução com velocidade de 20 cm min^{-1} e cura a 110°C por 24 h. Os revestimentos obtidos foram homogêneos sem defeitos e a condição ótima de Ce(III) foi com 0,01M. Concentrações menores que 0,01M apresentaram modificações na polimerização da parte orgânica e inorgânica e a incorporação de alumínio nas redes de silício é modificada explicando o menor efeito barreira desse material. Já para concentrações menores que 0,01 M a taxa de polimerização orgânica aumenta e a inorgânica tem um aumento moderado podendo originar um revestimento mais rígido, porém com a formação de possíveis buracos o que fragilizaria o revestimento³⁴.

Outro estudo utilizando revestimento orgânico – inorgânico dopado com íons Ce(III) foi realizado por Paussa *et al.*⁴⁸. Nesse estudo foi utilizado TEOS (tetraethoxysilane), MPTS (methacryloxypropyltrimethoxysilane), e partículas de SiO_2 coloidais para melhorar as propriedades mecânicas e aumentar a densidade uma vez que essas partículas melhoram as ligações entre os grupos inorgânicos do precursor (*cross linking*) Os autores obtiveram um revestimento poroso, sendo que o revestimento que continha o inibidor apresentou uma proteção maior; proteção esta sendo relacionada com a migração de íons Ce(III) para a superfície do substrato metálico⁴⁸.

Rosero-Navarro *et al.*⁴⁹ estudaram revestimentos híbridos compostos por TEOS (tetraethoxysilane), MPTS (methacryloxypropyltrimethoxysilane), EGDMA (ethylene glycoldimethacrylate) e GMA (glycidyl methacrylate). Esses revestimentos

foi aplicado sobre ligas de alumínio AA2024, e o filme era composto por 2 ou 3 camadas. O revestimento com 3 camadas tinha na camada intermediária o inibidor de corrosão nitrato de cério. Foi observado que os revestimentos apresentam alta porosidade proporcionando um efeito barreira limitado. Dentre os dois tipos de filme o que continha íons Ce(III) apresentou um efeito barreira ligeiramente maior devido à migração dos íons cério para a superfície do alumínio. Para uma proteção melhor seria indicada a utilização uma camada orgânica superior⁴⁹.

Ainda utilizando ligas de alumínio AA2024 como substrato, outros autores⁵⁰⁻⁵³ estudaram diferentes tipos de revestimentos como proteção contra a corrosão. Os revestimentos estudados utilizavam a polimerização de diversos silanos como o 3-GPTSM (3-glicidoxipropiltrimetoxisilano)⁵⁰, BTSE (Bis-1,2-triethoxysilyl ethane, BTESPT(bis-triethoxysilylpropyltetrasulfide, MPS(mercaptopropyltrimethoxysilane)⁵¹, além de revestimentos epoxi com e sem dopantes orgânicos e inorgânicos^{52,53}. Em todos os testes realizados os revestimentos apresentaram boa proteção ao substrato, porém pode-se destacar que revestimentos com 3 – GPTSM, apresentaram boa proteção ao substrato. Dentre os silanos estudados por Cabral *et al.*⁵¹ o que apresentou melhor efeito barreira foi o BTESPT quando utilizado sozinho, e BTESPT e BTSE quando recobertos com esmalte de poliuretano. O estudo de Snihirova *et al.*⁵¹ mostrou que revestimentos “smart” compostos por esferas de CaCO₃ contendo íons Ce(III) apresentaram um maior efeito barreira do que os filmes sem as esferas e sem dopantes. Balaskas *et al.*⁵³ observaram que o filme composto por ORMOSIL (revestimento epóxi) dopado com inibidores inorgânicos como Ce(NO₃)₃ e Mn(NO₃)₂ apresentaram um aumento na proteção do substrato contra a corrosão, melhora do efeito barreira. Já com adição de inibidores

orgânicos, 2-mercaptobenzothiazole e 8-hydroxyquinoline, essa melhoria não foi observada.

Devido à crescente utilização de ligas de magnésio em diversos campos como dispositivos portáteis, aeronaves, equipamento militar, equipamentos ortopédicos, de mergulho, entre outros, diversos autores⁵⁴⁻⁵⁵ estudaram formas de aumentar a vida útil desse material, depositando revestimentos híbridos, dopados ou não com inibidores orgânicos ou inorgânicos. Em todos os estudos, uma boa proteção foi observada, principalmente quando aos revestimentos foram adicionados inibidores como íons Ce(III) ou a 8 hidroxidoquinolina (8 HQ).

Com relação à influência do número de camadas, Tan *et al.*⁵⁸ estudaram a proteção do magnésio com filmes finos utilizando MPTS (3-Methacryloxypropyl trimethoxysilane) e TPTMS (3-mercaptopropyl trimethoxysilane) variando o número de camadas de 1 a 5. Para melhorar adesão, o substrato de magnésio foi anodizado e o filme fino depositado sobre a camada de óxido. Os resultados eletroquímicos e de caracterização morfológica mostraram que a deposição de até duas camadas foi a que melhor protegeu o substrato, pois a deposição do filme selou os poros existentes deixando a superfície mais homogênea. Já a deposição de mais do que duas camadas não mostrou uma boa adesão entre as mesmas frágilizando o revestimento⁵⁸

O ferro tipo ADI (Austempered Ductile Iron), utilizado em componentes automotivos e peças de máquinas como engrenagens e válvulas, foi utilizado como substrato para o revestimento formado por TEOS (tetraethylorthosilicate) e MTES (methyltriethoxysilane)⁵⁹. Os resultados dos ensaios eletroquímicos utilizando NaCl 3,5% mostraram que a aderência do revestimento à superfície do ADI foi boa para revestimentos de até 1 µm de espessura, em uma única camada, pois na segunda

deposição o revestimento apresentou rachaduras, o que o torna mais frágil. Com uma única camada os resultados eletroquímicos mostraram uma boa proteção, agindo como um bloqueio para o eletrólito⁵⁹.

Gallardo e col.⁶⁰ estudaram o aço inoxidável, que é muito utilizado em implantes temporários. Esse tipo de material geralmente forma fendas entre as peças implantadas além de contato elétrico que pode gerar uma corrosão galvânica devido à presença de Cl^- proveniente dos fluidos biológicos, o que pode causar pites. Com a liberação de íons Fe mesmo em pequenas quantidades, causada pela corrosão, na superfície dos implantes pode ocorrer fibrose e necrose dos tecidos causando rejeição da prótese. Diante disso, a proteção desse aço utilizando revestimento formado por TEOS (tetraethylorthosilicate) e MTES (methyltriethoxysilane) foi estudada em um meio com composição próxima ao meio biológico (plasma sanguíneo e outras soluções contendo diversos tipos de íons) por 28 dias. Os resultados mostraram uma significativa melhora na resistência à formação de pites. Com isso, esse tipo de revestimento poderia ser utilizado em dispositivos temporários em cirurgias aumentando sua vida útil⁶⁰.

Outro tipo de revestimento estudado sobre aço inoxidável foi realizado por Pepe e col.⁶¹ que utilizaram TEOS (tetraethylorthosilicate) e MTES (methyltriethoxysilane) dopados com íons Ce(III) ou íons Ce(IV) com razão molar de $\text{Si/Ce} = 95/5$ e aplicação de 3 deposições. O estudo eletroquímico realizado com 24 h e 7 dias de imersão em NaCl 3,5 % mostrou que os revestimentos dopados com Ce(III) aumentaram a proteção do substrato, pois formaram um efeito barreira, além disso, os defeitos que apareceram com o tempo ativaram o efeito do Ce(III) na inibição, depositando hidróxidos insolúveis nesses pontos provocando um aumento da vida útil do substrato. Já os revestimentos com Ce(IV) apresentaram defeitos

observados após as primeiras 24 h, porém, com o passar dos dias de imersão na solução esses defeitos observados nos ensaios eletroquímicos foram minimizados, provavelmente com a deposição de hidróxidos ou óxidos insolúveis no filme, o que foi observado pelo aumento da impedância do sistema⁶¹.

Devido às inúmeras aplicações do aço inoxidável, Varela Caselis *et al.*⁶² estudaram a deposição de revestimento híbrido composto por 6 razões molares (100 - 00, 90 - 10, 75 - 25, 50 - 50, 25 - 75, 10 - 90) de MMA (metil metacrilato) e TEOS (tetraetil ortosilicato), respectivamente, além de água, MPTS (3-Methacryloxypropyltrimethoxysilane) e etanol. Esse revestimento foi depositado via *dip coating* e curado a 70°C por 24 horas. A diminuição do efeito barreira foi acompanhada por 3000 h utilizando a técnica de ruído eletroquímico. Os resultados indicaram que o melhor revestimento foi o obtido com 75:25 PMMA/sílica, pois apresentou superfície homogênea e livre de defeitos. Por meio de medidas de ruído eletroquímico foi avaliada a proteção contra a corrosão em função do tempo e observou-se que para a razão 75:25 a durabilidade do efeito barreira foi maior do que 2750 h em contato com uma solução 5% m/m de NaCl com um valor de R_n constante de $10^7 \Omega$; para as demais condições o valor medido para R_n não ultrapassou $10^6 \Omega$, indicando assim a condição cuja razão era 75:25 para a utilização como efeito barreira⁶².

Outro tipo de aço inoxidável que vem sendo empregado na indústria aeroespacial é o X13VD, aço inoxidável martensítico (X12CrNiMoV12-3), e para melhorar sua resistência à corrosão, um revestimento híbrido foi experimentado contendo glicidoxipropiltrimetoxisilano (GPTMS), alumínio tri-sec-butóxido $Al(OsBu)_3$ com água destilada e propanol na razão molar de 5:1:1:10, o Ce(III) como $Ce(NO_3)_3 \cdot 6H_2O$ foi adicionado nas concentrações: 0,001; 0,005; 0,01; 0,05 e 0,1 M. Em seguida, a solução foi agitada por 2 h à temperatura ambiente³⁵. A deposição

via *dip coating* ocorreu após 24 h da preparação da solução. Foi observado que um aumento no teor de íons Ce(III) aumenta o caráter hidrofóbico do revestimento e consequentemente a permeação de água é minimizada. Através das medidas de impedância eletroquímica foi encontrada a concentração de 0,01 M como sendo a de melhor efeito barreira em 24 h de imersão. Um aumento nessa concentração faz com que o efeito barreira seja diminuído, frágilizando o revestimento. Os íons cério não indicaram nenhuma influência sobre as propriedades de adesão. Medidas de ressonância magnética nuclear de silício (^{29}Si RMN) indicaram que para concentrações menores que 0,01 M de Ce(III) ocorre uma modificação na estrutura química da rede sol-gel diminuindo o efeito barreira devido à formação de mais ligações do tipo Si-O-Si tornando o revestimento mais rígido logo mais susceptível à formação de trincas. Considerando a condição ótima encontrada, esse revestimento dopado com íons Ce(III) pode ser uma boa opção para a proteção do aço X13VD³⁵ contra a corrosão.

1.2.2 Estudos envolvendo aço estanhado

O aço estanhado é um material ainda pouco utilizado como substrato para filmes finos, embora para sua utilização em embalagens de alimentos seja aconselhável a utilização de uma camada passiva para aumentar a vida útil dessa lata frente à corrosão. A função dessa camada passiva é garantir que a solução utilizada no armazenamento, geralmente de ácido cítrico e citrato, não reaja com a embalagem, gerando produtos de corrosão que deteriorem o alimento ali contido. O revestimento utilizado com maior frequência é o cromo eletrodepositado, empregando uma solução de dicromato de sódio, porém, sabe-se que o cromo hexavalente é tóxico e cancerígeno, necessitando, portanto, ser substituído⁶³.

Estudos envolvendo a camada nominal de estanho vêm sendo realizado para diferentes tipos de conservas, como por exemplo, ervilha⁶³, leite condensado⁶⁴ e café solúvel⁶⁵. Nesses casos foi avaliada a possibilidade de redução da camada de estanho de 2,8 para 2,0 g cm⁻². Em todos os casos essa redução se mostrou satisfatória, mantendo a integridade do material acondicionado por períodos iguais ou superiores a 400 dias, porém, a aplicação de verniz epóxi fenólico sobre a nova superfície de estanho é necessária.

Com a utilização de revestimentos sobre aço estanhado Sakai *et al.*⁶⁷ estudaram o efeito barreira conferido por filmes cujos precursores eram TEOS (tetraethyl orthosilicate), TEOS/MPTS (3-methacryloxy-propyl-trimethoxysilane), MPTS/MMA (methyl methacrylate) e TEOS/MPTS/MMA. Nesse estudo foi observado que os revestimentos contendo apenas TEOS ou MPTS não apresentam efeito barreira. Já a mistura deles ofereceu a melhor proteção ao substrato dentre os filmes estudados. A adição do MMA ao filme ocasionou uma diminuição do efeito barreira possivelmente devido a baixa interação entre o TEOS e MMA⁶⁷.

O estudo realizado por Mora *et al.*⁶⁸ utilizou 10.000 ppm Ce(III) em solução aerada depositada galvanostaticamente sobre folhas de aço estanhado. O estudo consistiu na comparação entre folhas com uma camada de cério depositado em sua superfície, folhas de aço sem qualquer tipo de revestimento e folhas protegidas com depósitos de cromo. Estudos eletroquímicos mostram que a resistência à polarização do aço com os dois tipos de revestimentos é da mesma ordem de grandeza (1 kΩ cm²). O revestimento com cromo ainda apresentou uma proteção maior, porém, devido a sua baixa toxicidade os íons Ce(III) demonstraram ser uma opção viável para substituição do cromo⁶⁸.

Estudos realizados por Da Cruz *et al.*⁶⁹ mostraram que os íons Ce(III) não influenciam diretamente na polimerização do revestimento, logo há necessidade da adição de um iniciador de polimerização. Nesse estudo foi utilizado o peróxido de benzoila (BPO), sendo que sua presença melhorou a capacidade protetora dos revestimentos estudados. Foi observado também que a maior proteção ocorreu com a adição de 900 ppm Ce(III) e BPO⁶⁹.

Os íons Ce(IV) também mostraram características protetoras quando utilizados em filmes sobre aço estanhado como mostram os estudos realizados por Suegama *et al.*²¹. Nesse estudo, o efeito do CAN (nitrato de amônio e cério (IV)) na quantidade de 500 ppm utilizado na polimerização do MMA (Metil metacrilato) com MPTS (3-Methacryloxy-propyltrimethoxysilane) e TEOS (tetraethyl orthosilicate) mostrou, por meio dos ensaios eletroquímicos, que quando adicionado na fase orgânica, melhora a polimerização do MMA, e o revestimento apresentou uma maior resistência à corrosão. Quando adicionado à fase inorgânica foi observado um aumento no grau de policondensação tornando o revestimento mais rígido e conseqüentemente mais suscetível a trincas e com pior capacidade protetora²¹.

Revestimentos depositados sobre aço estanhado também foram estudados por Huang e Li^{70,71} que utilizaram $\text{La}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ em meio de $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ como inibidor, sendo depositado galvanostaticamente. Os ensaios eletroquímicos mostram que o aço estanhado recoberto com depósitos de lantânio possui uma proteção semelhante ao aço estanhado recoberto por cromo em meio de NaCl 3,5%; já em meio de 0,1 M de tampão ácido cítrico/citrato, a proteção observada para os depósitos de lantânio foi melhor^{71,72}.

Huang e Li⁷² também utilizaram óxidos de titânio, TiO_2 , obtidos via sol-gel para testes de proteção contra a corrosão do aço estanhado. Esse revestimento

mostrou ser mais protetor que os revestimentos com cromo. O teste em presença de compostos de enxofre, encontrado nas proteínas e aminoácidos de comida animal, mostrou que a película de TiO_2 protege o aço estanhado não alterando a coloração dourada do depósito. Os testes eletroquímicos mostraram que em meio de NaCl 3,5%, a proteção do filme de TiO_2 e do cromo são semelhantes e em meio de tampão ácido cítrico/citrato, os revestimentos de titânio são mais protetores. Com resultados obtidos por Huang e Li a utilização do lantânio ou TiO_2 tornaram-se opções para substituição aos cromatos na proteção contra a corrosão⁷².

2. Objetivos

Tendo como substrato a ser protegido o aço estanhado, os objetivos foram estudar dois diferentes métodos de síntese para revestimentos híbridos dopados com diferentes concentrações de íons Ce(III) e Ce(IV) , a influência do peróxido de benzoila (BPO) nesses revestimentos, a influência do número de camadas (imersões) na formação do revestimento e a velocidade de emersão para os revestimentos com 900 ppm Ce(IV) e BPO.

Buscou-se analisar os efeitos desses fatores sobre a resistência à corrosão de eletrodos desses materiais em soluções de $0,6 \text{ mol L}^{-1}$ e $0,05 \text{ mol L}^{-1}$ NaCl aquoso naturalmente aerado.

3 MATERIAIS E MÉTODOS

Nesta sessão descreve-se a preparação do substrato, deposição e cura dos revestimentos, sob o título geral de procedimento experimental, e a metodologia de caracterização dos mesmos, sob o título geral de caracterização dos revestimentos.

3.1 PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL

Neste item é apresentado o procedimento experimental detalhado da preparação do substrato e dos híbridos siloxano - poli(metacrilato de metila) (PMMA). Durante o desenvolvimento do trabalho de preparação dos híbridos foram comparados, inicialmente, dois procedimentos experimentais, sendo um deles adotado como base para a preparação de todos os revestimentos estudados posteriormente.

3.1.1 Preparação do substrato, aço estanhado

O aço estanhado utilizado nesse estudo foi comprado da empresa Incoflandres LTDA (SP, Brasil), fornecido na forma de folhas de aproximadamente 1 m². A camada estanhada contém uma composição nominal de estanho de 2,0 a 2,8 g m⁻². A preparação das amostras de aço estanhado ou folha de flandres consistiu em cortá-las em retângulos de aproximadamente 2,5 cm por 3 cm. Esses corpos-de-prova foram desengraxados utilizando Extran® neutro 10% a 80 °C por 10 minutos.

Após esse tempo, as amostras foram mergulhadas em etanol e secas com papel macio e posteriormente guardadas em dessecador. Antes de sua utilização foram mergulhadas novamente em etanol e secas com ar comprimido isento de óleo.

3.1.2 Preparação do revestimento híbrido

3.1.2.1 Método que utiliza banho de glicerina

Esse método de preparação foi baseado nos estudos de Sarmiento¹¹ e Suegama *et al.*²¹ e consiste de duas etapas:

- **Etapa a:** Tetraetilortosilicato (TEOS) – 24,5% v/v, 3-metacriloxi-propil-trimetoxi-silano (MPTS) –13% v/v, água (H₂O a pH 1 ajustado com ácido nítrico) - 10,5% v/v e

etanol 17% v/v. Solução deixada sob agitação por uma hora a 45 °C em banho de glicerina.

- **Etapa b:** Peróxido de benzoíla (BPO) – 8 mg/mL e metil metacrilato (MMA) – 35% v/v. Solução deixada sob agitação à temperatura ambiente (30 °C ± 2) até completa dissolução do BPO.

A reação de formação do híbrido ocorreu com a adição da etapa **b** na etapa **a** agitando durante 10 minutos a 45 °C.

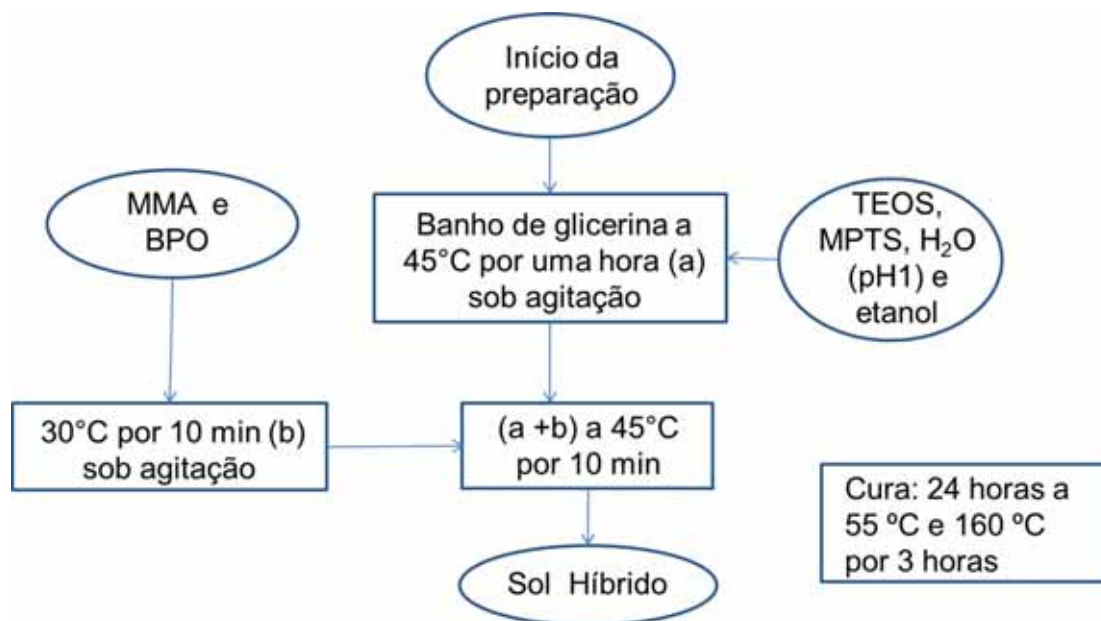


Figura 1: Fluxograma da preparação do híbrido em banho de glicerina

3.1.2.2 Método que utiliza refluxo

A polimerização do metil metacrilato foi baseada no estudo de Carvalho *et al.*⁷³ sendo substituído o 3-(trimethoxysilylpropyl) methacrylate (TMSM) pelo 3-metacriloxipropil-trimetoxi-silano (MPTS) e as concentrações ajustadas para o novo sistema como segue abaixo:

- **Etapa 1**, co polímero: Reação em refluxo por 15 horas a 85 °C de tetrahydrofurano (THF) - 64% v/v, metilmetacrilato (MMA) - 10,3% v/v, MPTS - 2,6% v/v e peróxido de benzoíla (BPO) - 0,17mg/mL.

• **Etapa 2:** Adição da etapa 1 ao tetraetilortosilicato (TEOS) – 8,8% v/v, água (H₂O) a pH 1 - 3,1% v/v, tetrahidrofurano (THF) - 10,4% v/v na temperatura de 55 °C por 5 minutos.

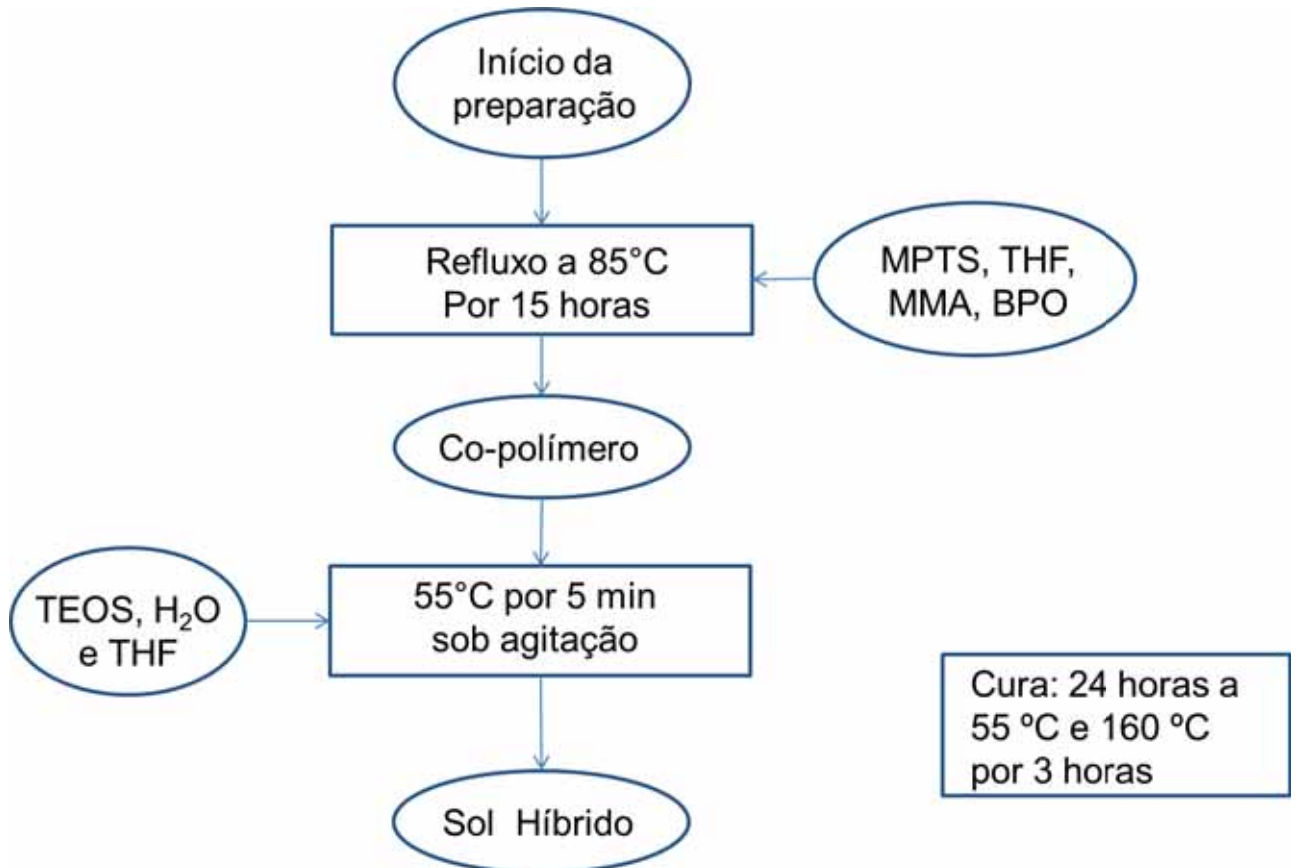


Figura 2: Fluxograma da preparação do híbrido com uma das etapas em refluxo.

Comparando os dois métodos de preparação, os resultados quanto à proteção ao substrato frente a corrosão foram semelhantes e considerando que esse revestimento seria feito em escala comercial a utilização o banho de glicerina ou algum outro tipo de banho termostático seria mais viável economicamente principalmente pelo tempo de reação. Outro fator que desfavorece a utilização do método com refluxo é o uso do THF que possui uma toxicidade para manuseio alta.

3.1.3 Preparação dos revestimentos dopados com íons cério.

O procedimento base de preparação utilizado para os revestimentos dopados com íons cério foi o descrito no item 3.1.2 usando banho de glicerina sendo

adicionado sais de cério(III) ou cério(IV) na etapa b nas concentrações de 300, 500, 700 ou 900 ppm do íon. O peróxido de benzoila, em algumas amostras, foi retirado da composição permanecendo assim somente o sal de cério.

• **Etapa a:** Tetraetilortosilicato (TEOS) – 24,5% v/v, 3-metacriloxi-propil-trimetoxi-silano (MPTS) –13% v/v, água (H₂O a pH 1) - 10,5% v/v e etanol 17% v/v. Solução deixada sob agitação por uma hora a 45 °C.

• **Etapa b:** Peróxido de benzoíla (BPO) – 8 mg/mL e adição de íons Ce (ou nitrato de cério(III) hexahidratado [Ce(NO₃)₃·6H₂O, Aldrich] ou nitrato amoniacal de cério(IV) [(NH₄)₂Ce(NO₃)₆, Aldrich]) e metil metacrilato (MMA) – 35% v/v. A mistura foi agitada à temperatura ambiente até completa dissolução do BPO.

A reação de formação do híbrido ocorreu com a mistura da **etapa b** na **etapa a** mantendo a agitação por 10 minutos a 45 °C.

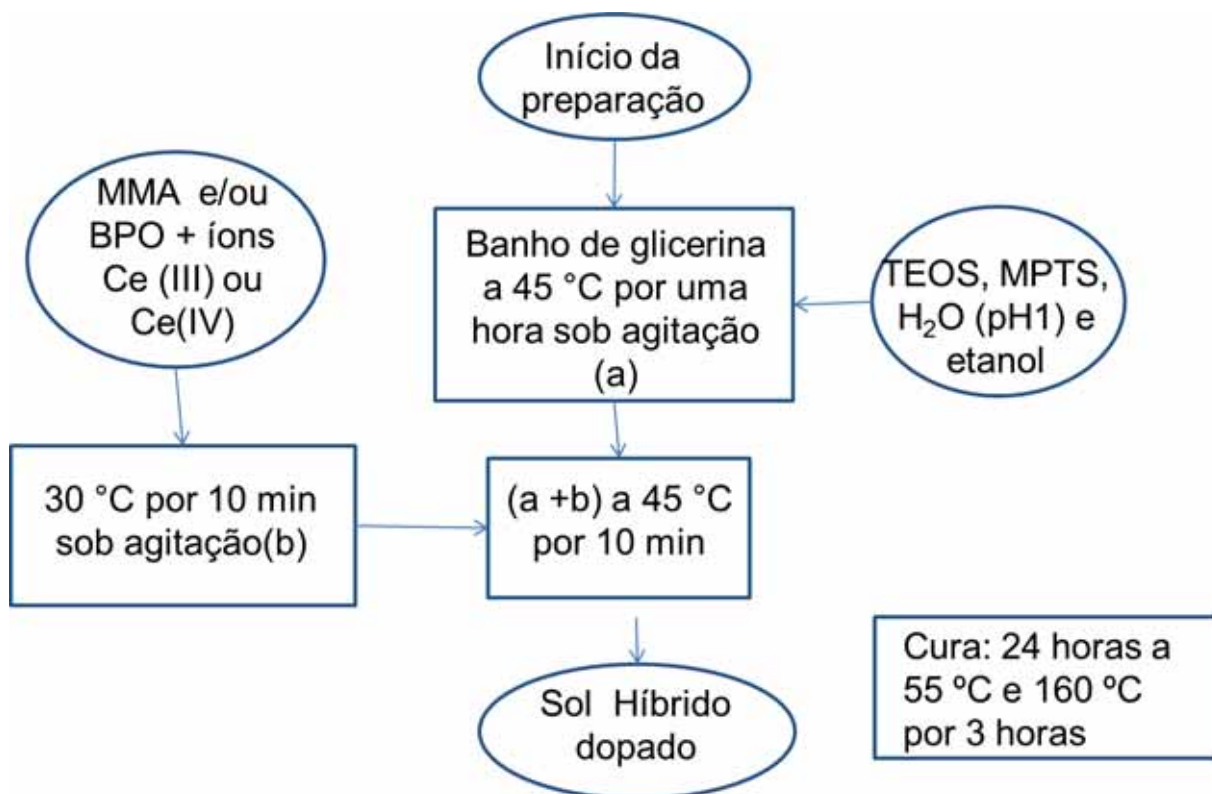


Figura 3: Fluxograma da preparação do híbrido dopado em banho de glicerina.

3.1.4 Deposição dos revestimentos.

Os revestimentos foram depositados via *Dip Coating* deixando o substrato em contato com a solução por 1 minuto e foi modificado:

- número de camadas: utilizou-se revestimentos com uma ou três imersões sendo a deposição feita à temperatura ambiente com intervalos de 5 minutos entre as deposições nas amostras multicamadas;
- velocidade de retirada da amostra: as velocidades de retirada utilizadas foram 100, 300 ou 500 mm/min. Na literatura menciona-se a utilização de, geralmente, velocidades iguais ou inferiores a 200 mm/min^{21,25,53,54,74}, para diferentes composições de revestimentos híbridos, porém com o sistema estudado, utilizando velocidades de 100 mm/min, não se obteve um bom efeito barreira devido a irregularidade do substrato, optando-se por buscar uma velocidade de emersão que gerasse filmes espessos e uniformes de forma semelhante ao estudado por Pausa *et al.*⁷⁴.

3.1.5 Cura das amostras

As amostras foram submetidas a um tratamento térmico²¹ em estufa constituído de duas etapas:

Primeira etapa: 24 horas a 55 °C.

Segunda etapa: 160 °C por 3 horas.

Após esse tratamento as amostras retornaram gradativamente à temperatura ambiente e foram acondicionadas em dessecador para posterior caracterização.

Uma série de experimentos demonstrou que o melhor procedimento de cura é o que foi empregado e descrito acima. Outras condições foram experimentadas e não foram adequadas conforme se verifica a seguir.

Teste 1

As amostras foram curadas em única etapa a 180 ou 200 °C por 1 h, e o resultado obtido foram amostras craqueladas e com revestimento não aderente devido provavelmente à evaporação rápida do MMA (ponto de ebulição 101 °C) deixando espaços vazios que fragilizaram o filme.

Teste 2

O tempo de cura utilizado foi de 65 °C por uma hora e 110 °C por 3 h. As amostras apresentaram revestimento fino, com muitas áreas sem recobrimento.

Teste 3

Entre as imersões das amostras multicamadas foi feita uma cura intermediária por 10 min a 70 °C entre cada imersão e após as deposições a cura foi feita como descrito anteriormente. As amostras obtidas eram extremamente irregulares e com rachaduras devido à formação de bolhas decorrente das sucessivas imersões.

3.2 Caracterização dos revestimentos

Os revestimentos estudados foram caracterizados com técnicas eletroquímicas e físicas. A escolha das técnicas a serem utilizadas para caracterização física baseou-se nos resultados eletroquímicos e foram feitas apenas para alguns revestimentos.

3.2.1 Espectrometria vibracional de absorção na região do infravermelho (IV)

Os espectros vibracionais no IV dos revestimentos foram obtidos a partir de pastilhas de KBr⁷⁵ com massa de amostra de 0,0155 g no intervalo espectral de (4000-400) cm⁻¹ com resolução de 4 cm⁻¹ utilizando espectrômetro FT-IR PERKIN ELMER 2000 do Instituto de Química-UNESP.

3.2.2 Microscopia eletrônica de varredura (SEM)

As medidas de SEM foram feitas no Departamento de Química, Física e Ambiente da Universidade de Udine [Udine – Itália], no modo SEI⁷⁶. O equipamento utilizado foi um microscópio eletrônico de varredura Carl Zeiss EVO 40 equipado com espectrômetro de dispersão de energia de raios X (EDXS).

O mapa da superfície foi feito utilizando o equipamento Field Emission Electron Microscope (FEG) JSM – 7500F, acoplado com EDXS termo Scientific – Noran Sistem six.

3.2.3 Microscopia de força atômica (AFM)

Imagens de microscopia de força atômica (AFM) foram adquiridas em um AFM 5500 – Agilent operando no modo Fase⁷⁷ das imagens em ar Cantilever de Si foi utilizado como nanosensor com pressão de 50 N / m e frequência de ressonância nominal de 291 kHz. A frequência de operação foi de 5% menor do que a ressonância. Unidade de amplitude foi de 300 mV e ponto de operação de 214 mV.

3.2.4 Glow discharge optical emission spectrometry (GDOES)

Medidas de GDOES⁷⁸ [Glow discharge optical emission spectrometry] foram feitas no Departamento de Química, Física e Ambiente da Universidade de Udine [Udine – Itália]. O equipamento utilizado foi um Horiba JY, com tempo de contato de 120 s, profundidade de 3.1658 μm e pressão 650 Pa.

A técnica de GDOES é uma espectrometria de emissão óptica com plasma de descarga luminescente que devido à excitação e relaxamento dos íons

comparadas com um padrão é possível identificar a distribuição quantitativa e qualitativa em profundidade dos elementos de uma superfície de um revestimento.

Conhecendo essa profundidade a espessura pode ser estimada utilizando a profundidade máxima de um elemento.

3.2.5 Medidas de potencial de circuito aberto (EOC)

Antes do início das medidas de impedância eletroquímica foi medido o potencial x tempo das amostras durante 3 horas, tempo necessário para a estabilização do potencial, utilizando um Potenciostato/Galvanostato, marca PRINCETON APPLIED RESEARCH (PAR), modelo EG&G PAR – 283.

Nos estudos realizados variando a velocidade de emersão e o número de camadas foi utilizado um Potenciostato AUTOLAB PG-STAT 12 e os potenciais foram anotados antes e após as medidas.

3.2.6 Medidas de espectroscopia impedância eletroquímica (EIS)

Os estudos de EIS foram divididos em duas partes, a primeira foi o estudo dos revestimentos variando a concentração de íons Ce (III) ou Ce(IV) e realizados no Brasil. A segunda parte foi o estudo variando a velocidade de emersão e o número de camadas com a melhor condição obtida na primeira parte do estudo.

A primeira parte do estudo foi realizada utilizando um Potenciostato/Galvanostato, marca PRINCETON APPLIED RESEARCH (PAR), modelo EG&G PAR – 283, com um analisador em frequência modelo PAR- 1025, célula eletroquímica convencional, Figura 4, com área geométrica do eletrodo de trabalho (aço estanhado recoberto com filmes) de 1 cm^2 exposta à solução. O eletrodo de referência foi $\text{Ag}|\text{AgCl}|\text{KCl}_{\text{sat}}$ e como auxiliar foi utilizado uma rede de platina. O eletrólito utilizado foi uma solução de $\text{NaCl } 0.6 \text{ mol L}^{-1}$ naturalmente

saturada em ar, e as medidas foram realizadas a 27 ± 1 °C, amplitude de 10 mV (RMS), 10 pontos por década, varredura de 1×10^5 a 1×10^{-2} Hz.

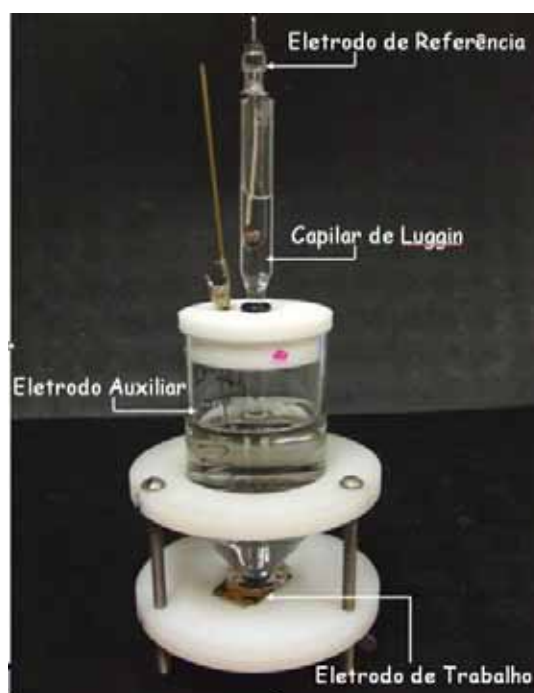


Figura 4: Foto das células eletroquímicas utilizada nos estudos de espectroscopia de impedância eletroquímica. (Fonte: BASHO, E. N⁷⁹.; INFLUÊNCIA DA ADIÇÃO DE ÍONS CÉRIO EM REVESTIMENTOS HÍBRIDOS ORGÂNICO-INORGÂNICOS CONTRA CORROSÃO DO COBRE, 2011, 55 f. Monografia (Trabalho de Conclusão de Curso) – Universidade Federal da Grande Dourados, Dourados, 2011.)

Para a segunda parte foi utilizado um Potenciostato AUTOLAB PG-STAT 12 com módulo analisador em frequência, célula eletroquímica convencional com área do eletrodo de trabalho de 1 cm^2 exposta à solução. O eletrólito utilizado foi uma solução de NaCl na concentração de $0,05 \text{ mol L}^{-1}$. Essa variação na concentração das soluções de ataque ocorreu devido a necessidade de se acompanhar de forma mais lenta a entrada no eletrólito pelo filme^{48,74}. O eletrodo de referência foi Ag|AgCl|KCl sat e como auxiliar foi utilizado uma rede de ródio. A varredura foi feita de 1×10^5 a 1×10^{-2} Hz aplicando uma perturbação senoidal de 10 mV (rms). As medidas foram feitas em triplicata e acompanhadas até se observar danos no substrato, indicando o ataque do mesmo pelo eletrólito. Esse tempo foi de aproximadamente 96 h, exceto para a amostra com três imersões e velocidade de

deposição de 500 mm/min que foi acompanhada por 144 h. Essas medidas foram obtidas no laboratório do Prof. Lorenzo Fedrizzi da Universidade de Udine – Itália, no âmbito de um doutorado sanduíche financiado pela CAPES.

Todos os resultados experimentais de espectroscopia de impedância eletroquímica se ajustaram ao tratamento pelas Transformadas de Kramers-Kronig (KKT)⁸⁹.

3.2.7 Curvas de polarização

As curvas de polarização foram obtidas utilizando um Potenciostato/Galvanostato, marca PRINCETON APPLIED RESEARCH (PAR), modelo EG&G PAR – 283, varrendo-se um intervalo de potencial de 0 até +0,35 V *versus* $E_{OC}/(Ag/AgCl/KCl_{3M})$, com velocidade de varredura de $0,166 \text{ mV s}^{-1}$ e após uma hora de imersão. Todas as medidas eletroquímicas foram feitas a $28 \text{ }^{\circ}\text{C}$.

4 RESULTADOS E DISCUSSÃO

4.1 Substrato: aço estanhado

4.1.1 Caracterização do substrato

O aço estanhado usado neste trabalho é um material comercial e que pode ser usado para produzir essas latas. Esse aço estanhado comercial não apresenta uniformidade na superfície como pode ser observada na imagem MEV presente na Figura 5, na qual linhas ou faixas com diferentes espessuras e profundidades são notadas. Medidas de EDXS (Energy-dispersive X-ray spectroscopy), Figura 6a, identificaram essas faixas como sendo formadas (Figura 6b), predominantemente, por estanho, ponto 3, com pouquíssima quantidade de ferro; por uma combinação maior de estanho com ferro, ponto 1; e ferro com um pouco de estanho, ponto 2.

Mapas de distribuição desses elementos nessa superfície também foram obtidos utilizando um microscópio FEG com aumento de 5000 vezes, Figura 7, confirmando essa cobertura não uniforme de estanho sobre o aço.

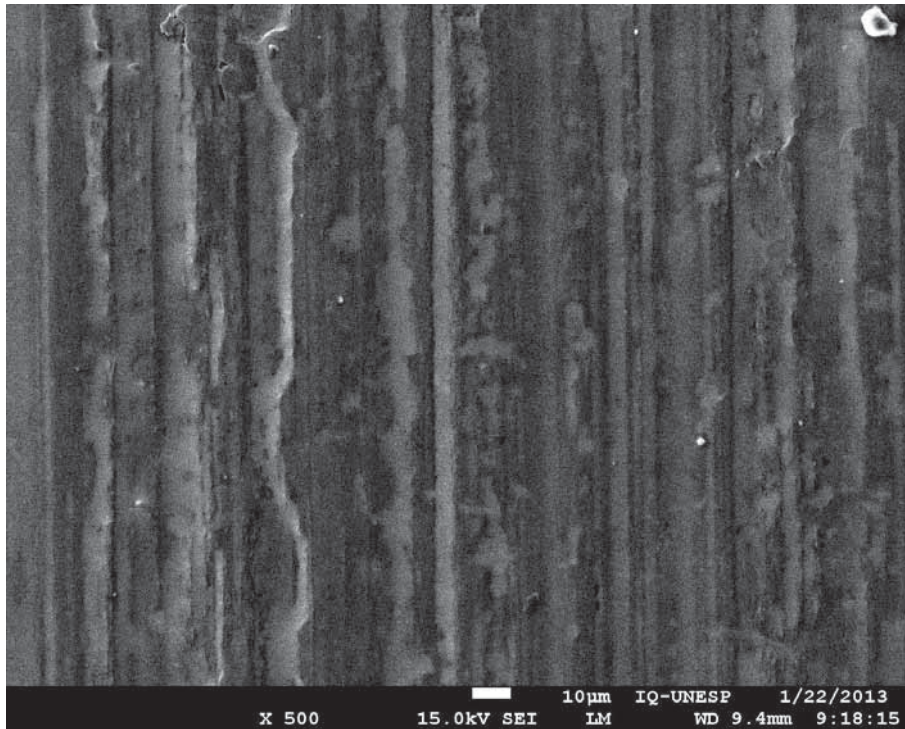
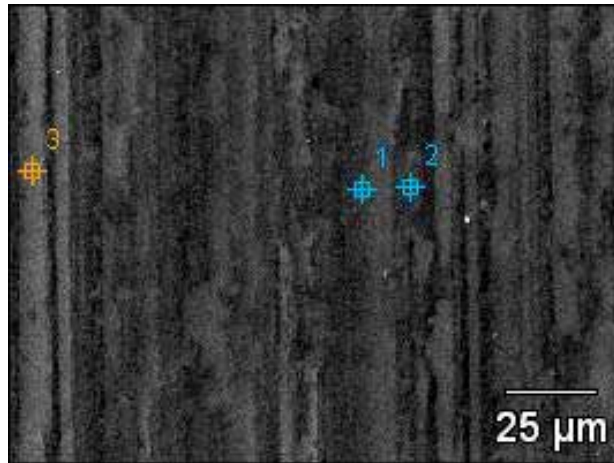
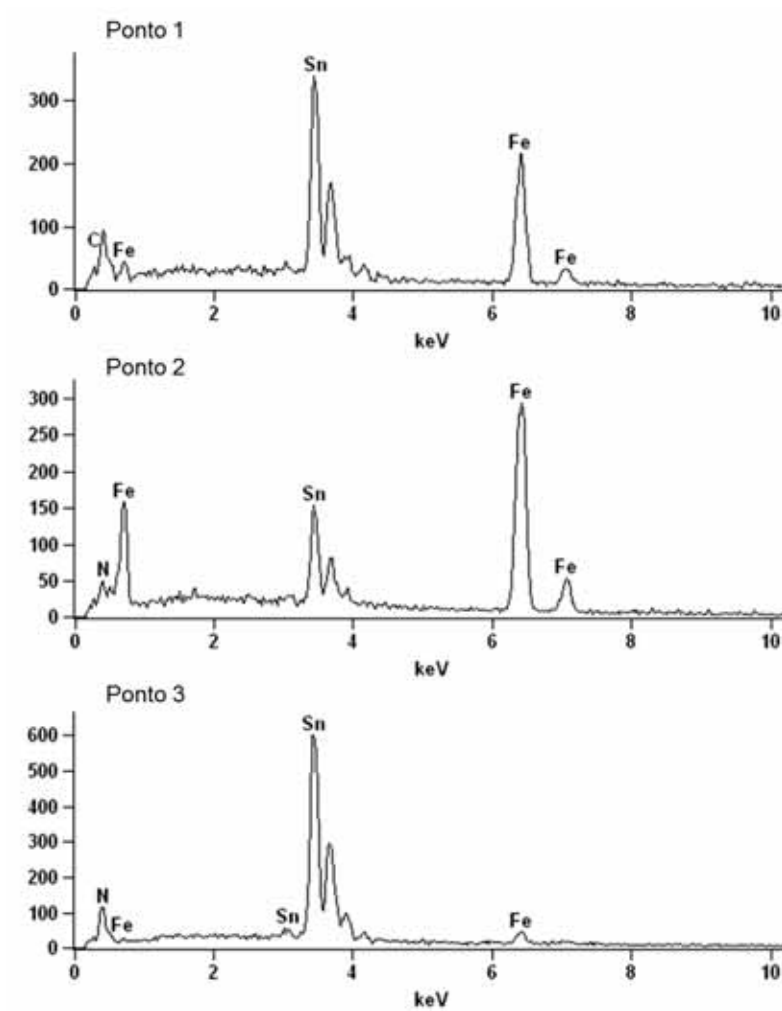


Figura 5: Imagem MEV do aço estanhado comercial utilizado como substrato.

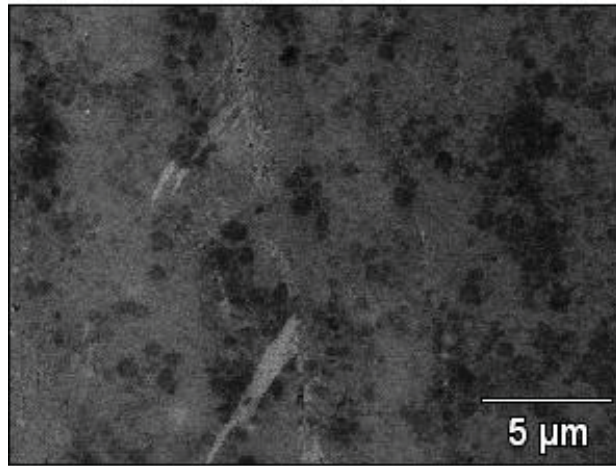


(a)

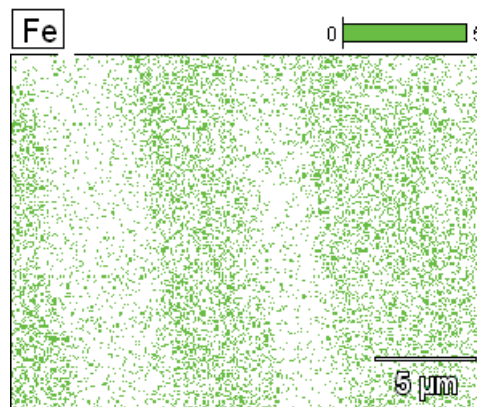


(b)

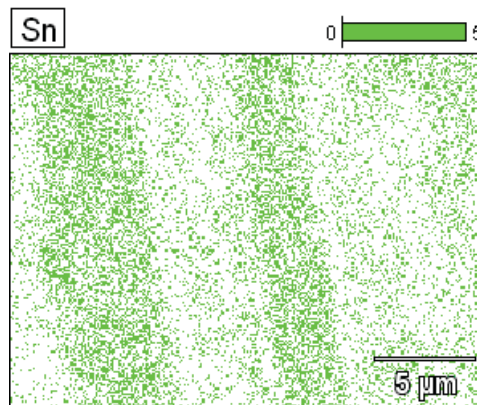
Figura 6: Imagem MEV de uma região do substrato, aço estanhado, (a), Gráfico de EDXS indicando a composição elementar das diferentes regiões marcadas na superfície (b).



(a)



(b)

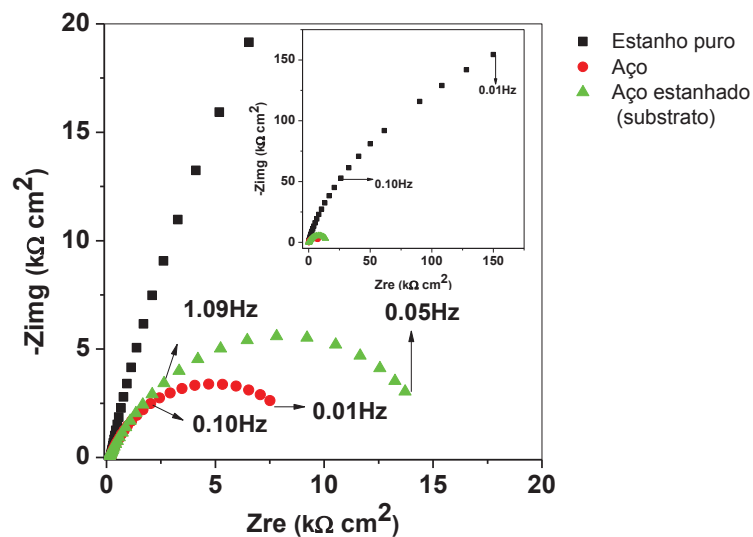


(c)

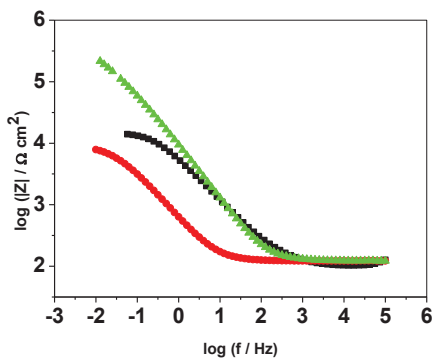
Figura 7: Mapas de distribuição dos elementos na superfície do aço estanhado utilizado como substrato, imagem SEM (a), regiões com maior concentração de Fe (b) e Sn (c).

4.1.2 Espectroscopia de impedância eletroquímica para o aço estanhado, aço e estanho puro

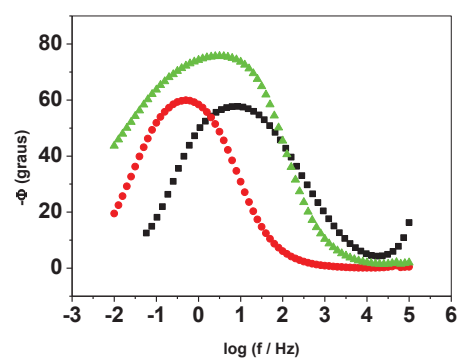
Devido a essas regiões com baixa concentração do estanho esse material se torna mais susceptível à corrosão do que se possuísse uma camada de estanho homogênea em sua superfície. Esse fato pode ser confirmado por meio das medidas de impedância eletroquímica (EIS) em meio de NaCl 0,6 mol L⁻¹ apresentadas na Figura 8, nas quais observou-se um comportamento intermediário para o aço estanhado utilizado quando comparado com o estanho puro (superfície ideal) e para o aço sem estanho.



(a)



(b)



(c)

Figura 8: Diagramas de EIS para ■ aço estanhado ● aço e ▲ estanho puro, (a) plano complexo, (b) Bode-módulo de impedância, $|Z|$ (c) Bode-ângulo de fase, Φ .

A partir do diagrama no plano complexo, Figura 8a, observou-se a presença de um arco capacitivo para todos os materiais sendo que para o estanho puro observou-se um valor de impedância real maior, que representa uma superfície uniforme de depósito, do que para os demais. Já o aço estanhado comercial apresenta uma impedância maior que a do aço puro, porém significativamente menor que a do estanho puro. Essa mesma diferença pode ser observada nos gráficos de Bode - ângulo de fase e Bode - $|Z|$, Figura 8c, nos quais observou-se apenas uma constante de tempo em frequências menores que 100 Hz e o ângulo de fase do aço estanhado é menor em relação ao obtido para o estanho puro e o $|Z|$ apresenta valores intermediários ao estanho puro e ao aço.

Os resultados observados para esse substrato mostram uma superfície muito ruim quando comparado com outros aços estanhados utilizados na literatura. Mora *et al*⁶⁹ utilizou um aço com um recobrimento bem mais homogêneo, o EDXS da superfície mostrou uma concentração de estanho semelhante ao observado no ponto “3” da micrografia apresentada na figura 6b. Outros autores com Huang e Li⁷⁰⁻⁷³ utilizaram aço estanhado com composição nominal de 11 g de Sn/m² garantindo assim um melhor recobrimento de estanho.

4.1.3 Conclusão Parcial

A superfície do aço estanhado utilizado não é homogênea. Há regiões com maior quantidade de estanho e outras pobres em estanho, a distribuição desse metal ocorre em faixas onde há maior quantidade e também algumas falhas. Nas faixas entre as regiões com maior quantidade de estanho, a predominância é ferro do aço com menor quantidade de estanho. Desta forma, há regiões de maior

tendência à corrosão, ou seja, onde o aço está exposto ao eletrólito. Essa superfície também deve resultar na obtenção de revestimentos não uniformes, ou com diferentes capacidades de proteção temporária do substrato. A natureza desse substrato comercial sugere menor facilidade de produzir um revestimento que ofereça um bom efeito barreira.

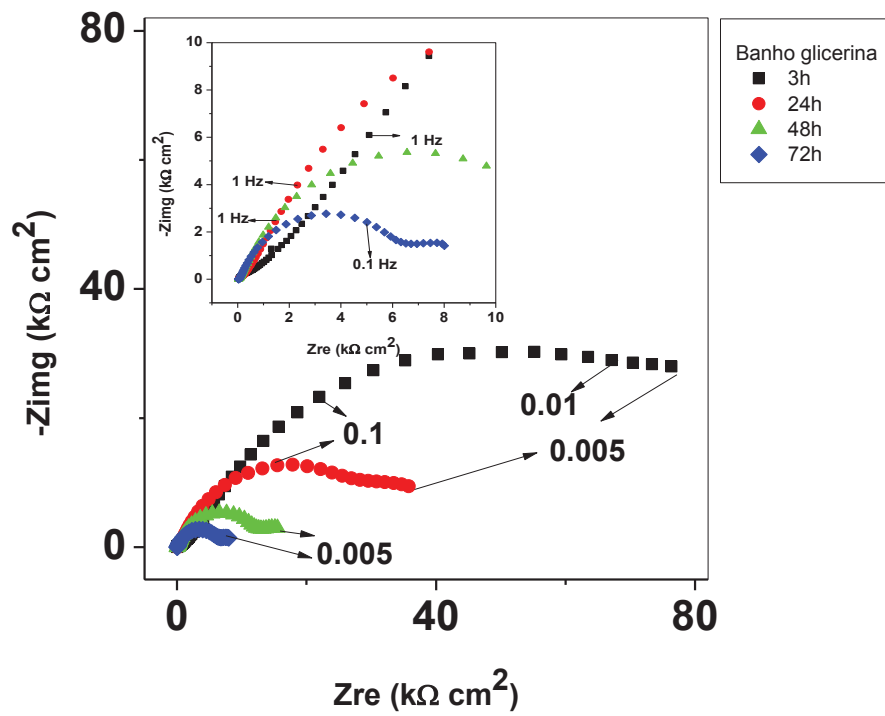
4.2 Comparação entre métodos de obtenção dos revestimentos

Neste item os dois métodos de obtenção do Sol Gel foram comparados com base numa análise qualitativa dos valores do módulo da impedância medidos por espectroscopia de impedância eletroquímica para os revestimentos imersos em diferentes tempos em solução de cloreto de sódio $0,06 \text{ mol L}^{-1}$.

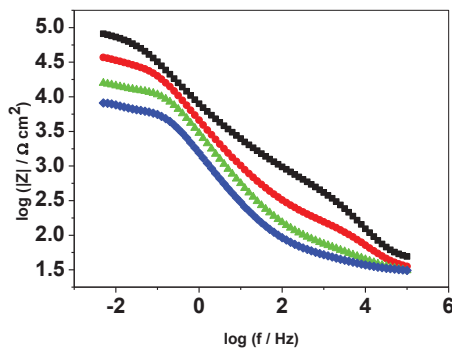
4.2.1 Sol Gel obtido em banho de glicerina

Ao utilizar-se o método descrito no item **3.1.2.1**, que emprega banho de glicerina a 45°C , observou-se que o revestimento confere ao material uma impedância, Figura 9a, próxima a $8 \times 10^4 \Omega \text{ cm}^2$ nas primeiras 3 horas em contato com a solução. Após 24 h observou-se que essa impedância diminui pela metade ($4 \times 10^4 \Omega \text{ cm}^2$) e assim continua até 72 h de imersão quando a superfície está completamente coberta pelos óxidos de ferro como pode ser observado na Figura 10. O efeito barreira desse revestimento pode ser observado nas primeiras 48 horas, Figura 6c, na qual a presença da constante de tempo em altas frequências (10^4 Hz), atribuída ao filme, pode ser observada. De acordo com o diagrama de bode $|Z|$, Figura 9b, observou-se que o módulo de impedância ($|Z|$) diminui com o passar dos dias de imersão e que o deslocamento em frequências entre 1 e 10 Hz sugere a ocorrência de fenômenos na superfície do eletrodo como, por exemplo, a oxidação

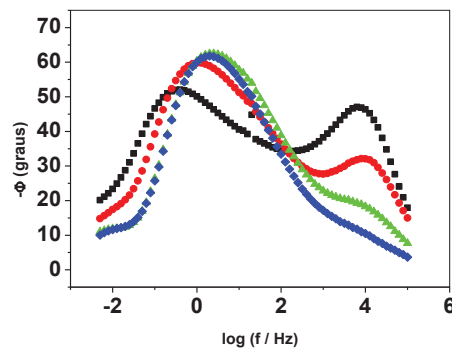
do ferro. Observou-se também que após 72 h os valores medidos para o $|Z|$ e ângulo de fase são os mesmos medidos apenas para o substrato sem revestimento.



(a)



(b)



(c)

Figura 9: Diagramas de impedância eletroquímica dos revestimentos obtidos através de banho de glicerina (a) Plano complexo, (b) Bode-módulo de impedância, $|Z|$ (c) Bode-ângulo de fase, Φ .

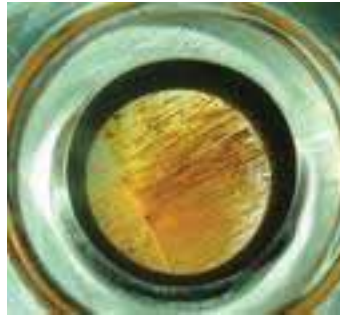
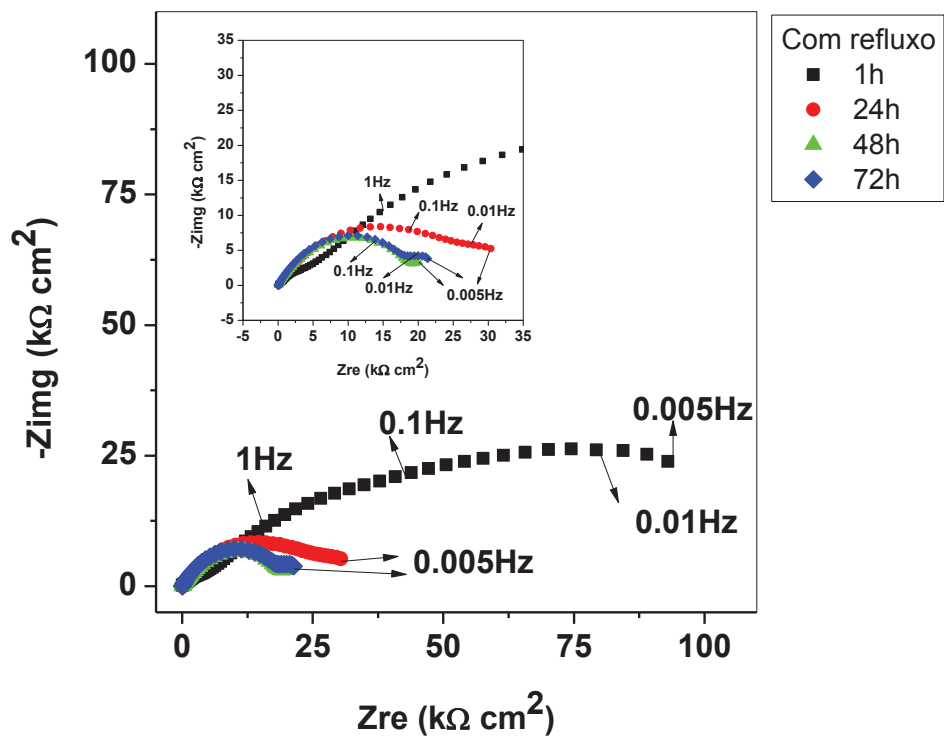


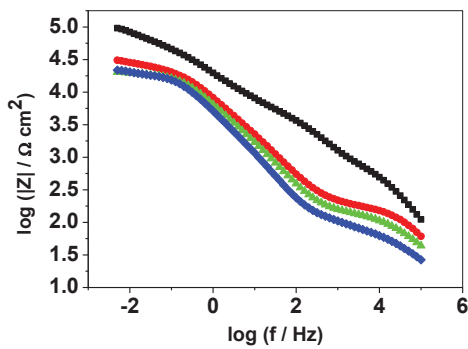
Figura 10: Fotografia da superfície registrada após 72 horas de contato do revestimento obtido em banho de glicerina com a solução de NaCl 3,5%.

4.2.2 Solução sol gel com etapa envolvendo refluxo

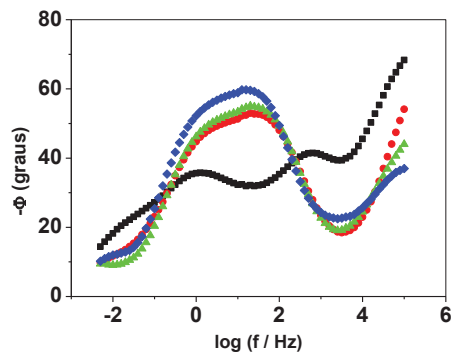
O revestimento obtido utilizando o método descrito no item 3.1.2.2, que emprega refluxo para a polimerização do metil metacrilato (MMA) em meio de THF apresentou módulo de impedância, Figura 11a, próxima a $10 \times 10^4 \Omega \text{ cm}^2$ nas primeiras 3 horas em contato com a solução. Após 24 h observou-se que esse módulo de impedância diminuiu para menos da metade ($3 \times 10^4 \Omega \text{ cm}^2$) e assim continua até 72 h de imersão quando a superfície apresenta pontos de corrosão. O efeito barreira desse revestimento vai diminuindo durante as 72 h de experimento, Figura 11c. A constante de tempo em altas frequências (10^4 Hz), atribuída ao filme, diminuiu seu ângulo de fase, porém não desaparece. Essa permanência da constante de tempo relacionada com o filme pode ser explicada devido à corrosão localizada do substrato em forma pites, como notamos na Figura 12, na qual uma área significativa da amostra ainda está protegida, justificando a presença da constante de tempo referente ao filme e a pequena variação de $|Z|$ em baixas frequências, Figura 11b a partir da 24 h de imersão. Essa corrosão mais localizada pode estar relacionada com uma possível polimerização maior do MMA durante o tempo de refluxo.



(a)



(b)



(c)

Figura 11: Diagramas de impedância eletroquímica dos revestimentos obtidos com uma das etapas em refluxo (a) Plano complexo, (b) Bode-módulo de impedância, $|Z|$ (c) Bode-ângulo de fase, Φ .



Figura 12: Imagem registrada após 72 horas do revestimento obtido com uma das etapas em refluxo em contato com a solução de NaCl 3,5%.

4.2.3 Conclusão parcial

Embora o revestimento obtido com a solução envolvendo uma etapa em refluxo sugere um efeito barreira melhor, sua impedância real após 24 h em contato com a solução se torna menor que a observada para o revestimento cuja solução foi obtida em banho de glicerina. Também é bem mais marcante a presença de pites após 72h de imersão no revestimento cujo sol gel foi obtido com refluxo. Levando-se em conta que esse revestimento eventualmente será utilizado em escala comercial o uso do THF e de refluxo torna-se desaconselhável. Outro fator que leva a escolha do banho em glicerina é a obtenção de diagramas mais simples de serem interpretados, menos constantes de tempo observadas. Diante disso o método escolhido para a preparação das soluções para os revestimentos híbridos foi o que utiliza banho de glicerina e etanol.

4.3 Comparação de revestimentos dopados com íons Ce(III) e Ce(IV)

A utilização de revestimentos a base da camada de conversão dos cromatos para aumentar a vida útil dos materiais frente ao processo de corrosão foi a principal técnica utilizada por muitos anos. Porém devido sua alta toxicidade e potencial caráter carcinogênico, sua substituição tornou-se necessária²⁵. Dentre os possíveis revestimentos com potencial para substituí-lo, os híbridos se mostram muito eficientes na proteção temporária, mas indicaram a necessidade de utilização de dopantes para minimizar o efeito da presença de micro trincas e poros contidos nesse tipo de material. Os dopantes que apresentaram resultados satisfatórios foram os íons de cério^{20-34,61,68}. Esses íons formam compostos insolúveis que se depositam sobre pontos de corrosão retardando seu crescimento e aumentando a vida útil do material^{3,21-35,62,69}.

Frente a essas características um estudo variando-se as concentrações de íons cério, nas suas duas valências, Ce(III) e Ce(IV), foi realizado para se identificar a condição que poderia oferecer maior proteção, maior efeito barreira, para revestimentos híbridos, além de se avaliar a influência desses íons na polimerização do filme, substituição ou não do peróxido de benzoila que é o iniciador da polimerização do metilmetacrilato.

4.3.1 Potencial em Circuito Aberto e curvas de polarização

As medidas de potencial em circuito aberto (EOC) para o aço estanhado sem e com BPO nas diferentes composições de revestimentos (com 300, 500, 700 e 900 ppm íons Ce(III) ou Ce (IV)) foram acompanhadas por 3 h em contato com a solução aquosa de NaCl $0,6 \text{ mol L}^{-1}$ e estão apresentadas na Tabela I. Todas as amostras apresentaram um potencial mais positivo do que o do aço estanhado puro indicando um caráter mais nobre. Dentre as amostras dopadas com íons Ce(III) e que não tinham BPO em sua composição observa-se que os potenciais medidos praticamente não variam, indicando que a presença de diferentes quantidades de íons Ce(III) não interfere significativamente no aumento do potencial. Isso sugere que os íons Ce(III) não interferem na etapa de polimerização, possivelmente atuando apenas como inibidores de corrosão. Para os revestimentos que continham Ce(III) e BPO observa-se que com 900 ppm de Ce(III) o potencial medido após 3 h aumentou, indicando uma possível melhora na proteção do substrato, provavelmente devido ao maior efeito inibidor da corrosão. Já nas demais condições os potenciais em circuito aberto apresentaram variações insignificantes mesmo quando comparados com os revestimentos sem BPO.

Para os revestimentos que continham íons Ce(IV) os maiores potenciais em circuito aberto observados nas amostras sem BPO para 300, 900 ppm foram -0,49 e -0,53 V vs. Ag|AgCl|KCl_{sat}. Isso indica que após as primeiras 3 horas esses seriam os revestimentos capazes de oferecer a maior proteção contra a corrosão. Os demais revestimentos sem BPO não apresentaram diferença significativa. Ao se adicionar o BPO nos revestimentos mediram-se valores de potenciais em circuito aberto mais positivos que o substrato puro. A variação dos potenciais entre as amostras foi insignificante, indicando que a adição de diferentes concentrações dos íons não interferiu no aumento do potencial após as 3 primeiras horas de imersão.

Tabela I. Medidas de potencial versus tempo [EOC] para as amostras após 3 horas em contato com solução de NaCl 3,5%.

C _{ion} / ppm	EOC / V (NaCl 3,5% - Ag AgCl KCl _{sat})					
	com revestimento híbrido					
	sem íons		Ce(III)		Ce(IV)	
	sem BPO	com BPO	sem BPO	com BPO	sem BPO	com BPO
0	-0,53	-0,57	--	--	--	--
300	--	--	-0,53	-0,55	-0,49	-0,56
500	--	--	-0,55	-0,56	-0,56	-0,50
700	--	--	-0,55	-0,52	-0,57	-0,49
900	--	--	-0,54	-0,49	-0,53	-0,50

Após as medidas em circuito aberto, as curvas de polarização foram registradas para os revestimentos com íons Ce(III) ou Ce(IV) e mostradas na forma de sobrepotencial, η , versus logaritmo da densidade de corrente, $\log i$, nas Figuras 13a e 13b e Figuras 14a e 14b, respectivamente. Ao alterar o potencial por qualquer imposição de potencial, afirma-se que o eletrodo metálico sofreu polarização. Essa alteração no potencial é intitulada de sobrepotencial, usualmente designada por η que pode ser calculado pela equação 1, sendo E_{ap} o potencial aplicado e E_{oc} o potencial de circuito aberto. Se $\eta > 0$ tem-se uma polarização anódica e se $\eta < 0$ tem-se polarização catódica.

$$\eta = E_{ap} - E_{OC} \quad (1)$$

Para todas as amostras os valores dos potenciais de corrosão, E_{corr} , foram próximos e indicaram alguma proteção ao substrato. Fixando a corrente em 10^{-6} A observa-se que os sobrepotenciais para as amostras com Ce(III) sem BPO tiveram um leve aumento quando comparados apenas com o substrato, $\eta \approx 0,05$ V. Esse aumento foi um pouco maior para as amostras que continham BPO na sua composição, $\eta \approx 0,1$ V indicando uma melhora na proteção do substrato. Verifica-se também que para um mesmo potencial a densidade de corrente diminui com a presença do revestimento embora não haja grande variação de densidade de corrente entre as várias condições. Observa-se também que para os revestimentos com 700 e 900 ppm Ce(III) e BPO os potenciais foram mais positivos e a densidade de corrente foi menor em praticamente 1 ordem de grandeza, *insert* Figura 13b, indicando um aumento da proteção do substrato pelos revestimentos.

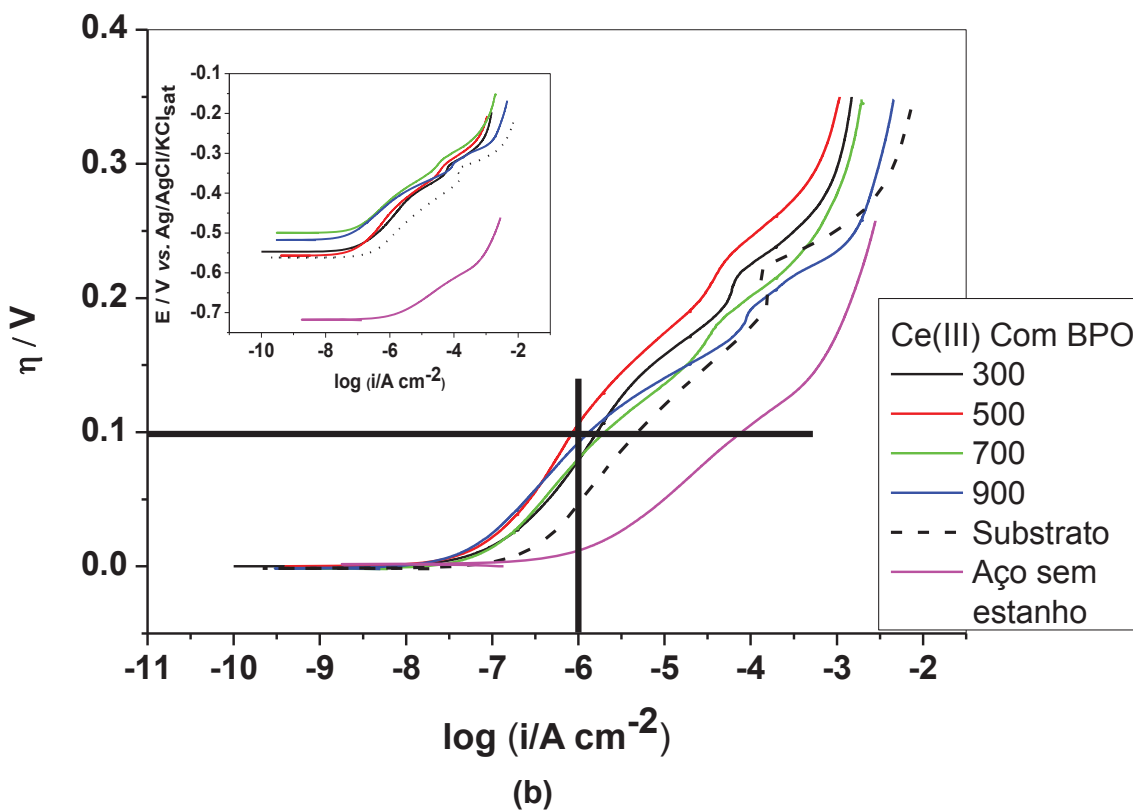
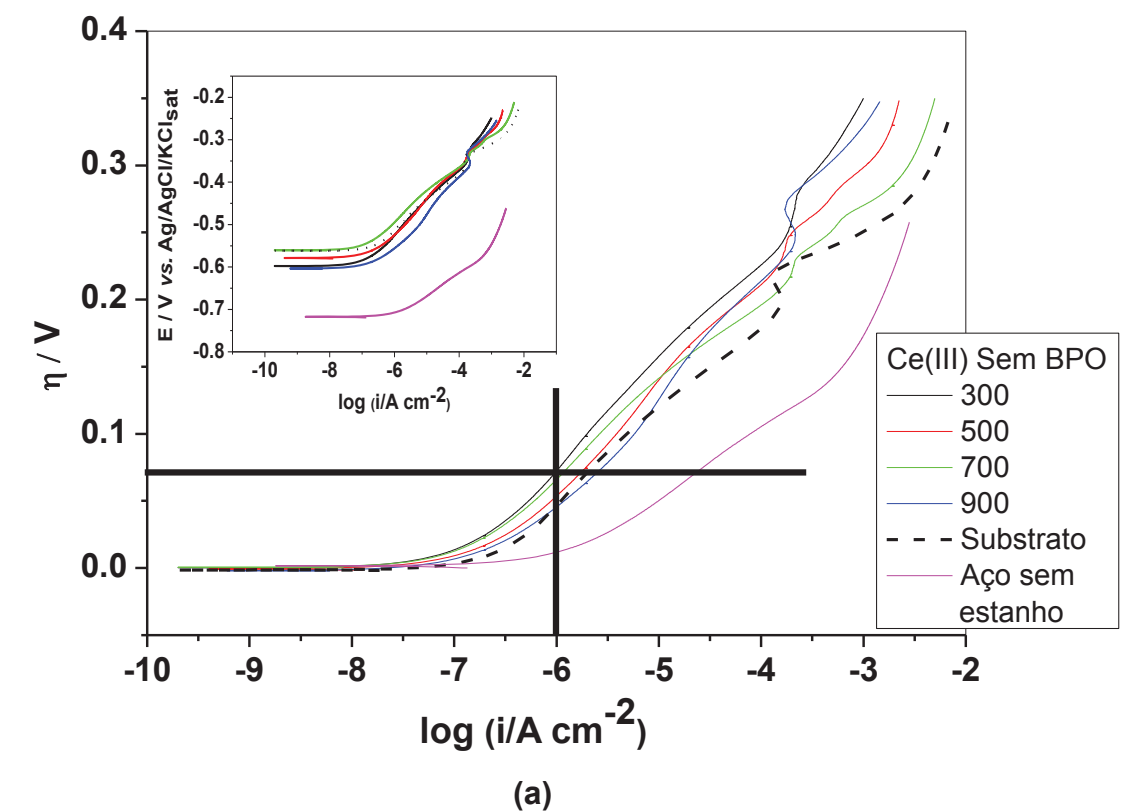


Figura 13: Curvas de polarização anódica dos revestimentos híbridos contendo íons Ce(III), 300, 500, 700, 900 ppm (a) sem BPO (b) com BPO, em meio de NaCl 0,6 mol L⁻¹

As amostras com Ce(IV) sem BPO (Fig. 14a) apresentaram um comportamento semelhante entre si e foi observado um ligeiro aumento no E_{corr} , indicando que o revestimento híbrido conferiu alguma proteção ao substrato. Fixando a corrente em 10^{-6} A observa-se que o sobrepotencial, $\eta \approx 0,15$ V para os revestimentos com 300 e 700 ppm sem BPO e $\eta \approx 0,1$ V para os demais revestimentos, enquanto a densidade de corrente diminuiu em mais de uma ordem de grandeza, sendo maior a diminuição observada para os revestimentos com 300 e 700 ppm.. Isso indica que após as 3 primeiras horas de imersão os revestimentos que apresentaram maior deslocamento de potencial no sentido positivo em relação ao substrato foram os de 300 e 700 ppm sem BPO e, portanto, podem oferecer maior proteção temporária ao aço estanhado. Um comportamento semelhante também foi observado nas medidas de impedância, as amostras que apresentaram uma melhor proteção ao substrato foram às mesmas com maior sobrepotencia. Essa característica pode estar relacionada com a influência dos íons Ce (III) na formação do revestimento. Foi observado na literatura^{35,48} que a concentração de íons Ce (III) para cada tipo de revestimento apresenta uma concentração ótima sendo que fora dessa condição o revestimento perde seu caráter protetor .

Para os revestimentos que contém Ce(IV) e BPO (Fig. 14b), o que apresentou melhor efeito barreira e im comportamento passivo foi a condição com 900 ppm Ce(IV), pois para a mesma corrente, 10^{-6} A, verificou-se um grande deslocamento do potencial, $\eta \geq 0,4$ V e uma diminuição da densidade de corrente em mais de 2 ordens de grandeza para um sobrepotencial de +0,15 V. Os demais revestimentos apresentaram menor deslocamento do potencial, $\eta \approx 0,1$ V.

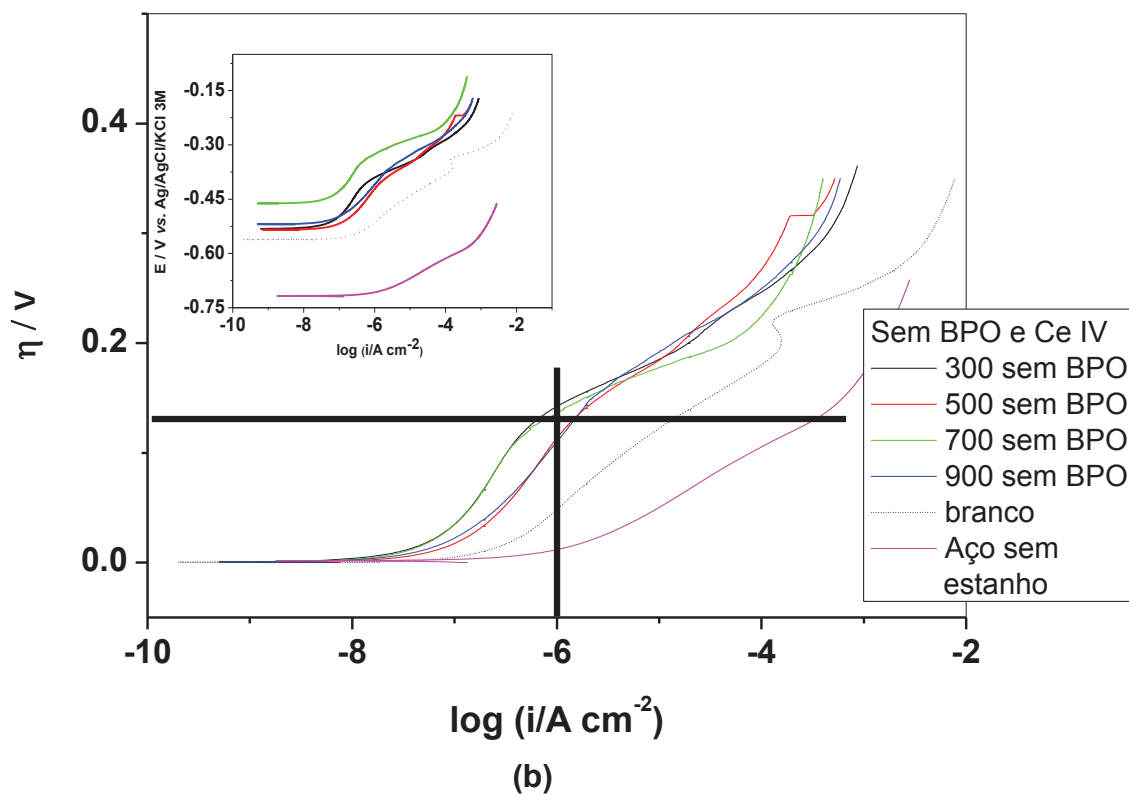
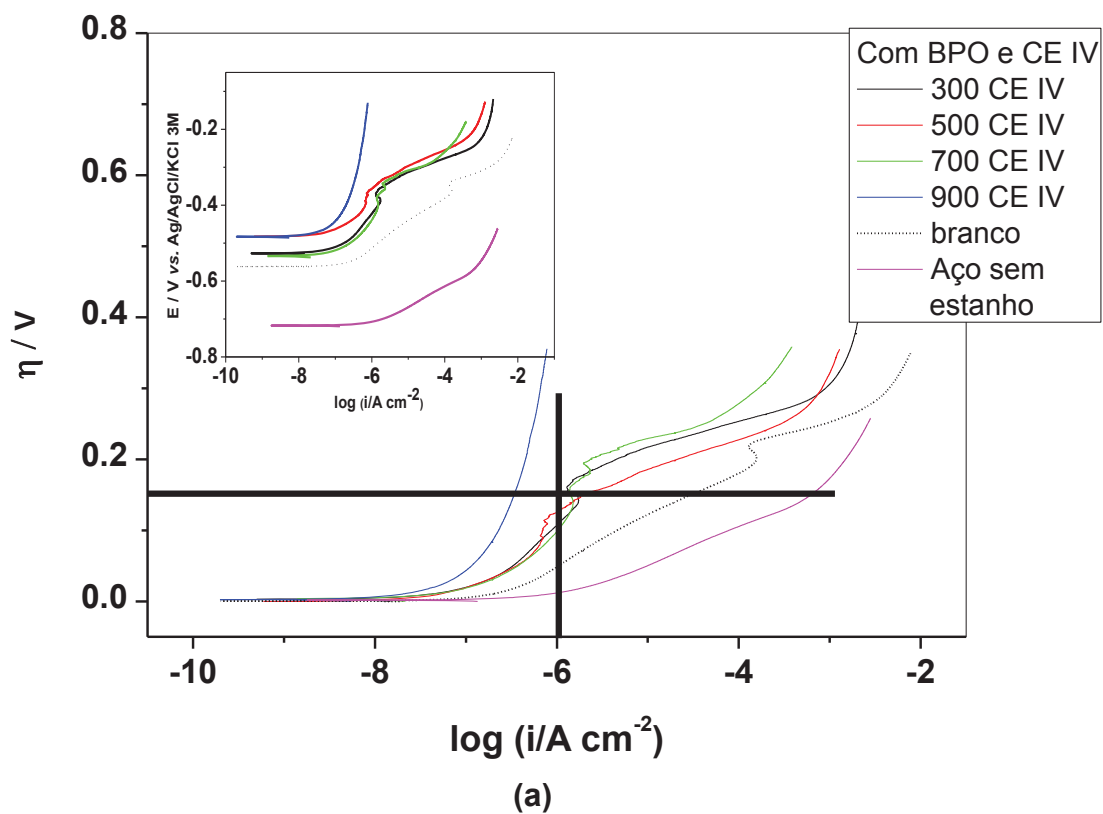


Figura 14: Curvas de polarização anódica dos revestimentos contendo íons Ce(IV), 300, 500, 700, 900 ppm (a) sem BPO (b) com BPO, em NaCl 0,6 mol L⁻¹.

4.3.2 Espectroscopia de impedância eletroquímica (EIS)

Os ensaios de EIS foram feitos para o substrato sem qualquer recobrimento e para os filmes de polissilanos: a) sem BPO e sem íons Ce(III) ou Ce(IV), e com BPO, mas sem íons cério, b) contendo 300, 500, 700 e 900 ppm de íons Ce(III) ou Ce(IV) com e sem BPO. A solução eletrolítica utilizada nos experimentos de EIS também foi 3,5% NaCl. Dois gráficos (Bode fase e Bode ângulo) são mostrados para as amostras sem íons cério e para as amostras com 300 e 900 ppm Ce(III) e Ce(IV). Os parâmetros obtidos dos diagramas de EIS para todas as amostras contendo Ce(III) sem ou com BPO e para o substrato estão apresentados nas Tabelas II e III respectivamente; para os revestimentos com Ce(IV) sem ou com BPO os parâmetros obtidos encontram-se nas Tabelas IV e V respectivamente. Os diagramas de impedância eletroquímica para revestimentos dopados com 500 e 700 ppm de íons cério com e sem BPO não foram apresentados porque são semelhantes aos obtidos com 300 e 900 ppm de íons Ce, mas os parâmetros obtidos desses gráficos foram colocados nas tabelas correspondentes. A velocidade de deposição utilizada para todos os revestimentos estudados, a seguir, foi de 100 mm / min com uma imersão com tempo de permanência na solução de um minuto.

4.3.2.1 Brancos: aço estanhado sem revestimento e com filme com e sem BPO, porém sem íons Ce

O aço estanhado sem revestimento mostrou a presença de apenas uma constante de tempo com máximo em 10 Hz, e o valor de $\log|(Z/\Omega \text{ cm}^{-2})|$ na menor frequência [10^{-2} Hz] é aproximadamente 3,7, Figuras 15b e 15a respectivamente.

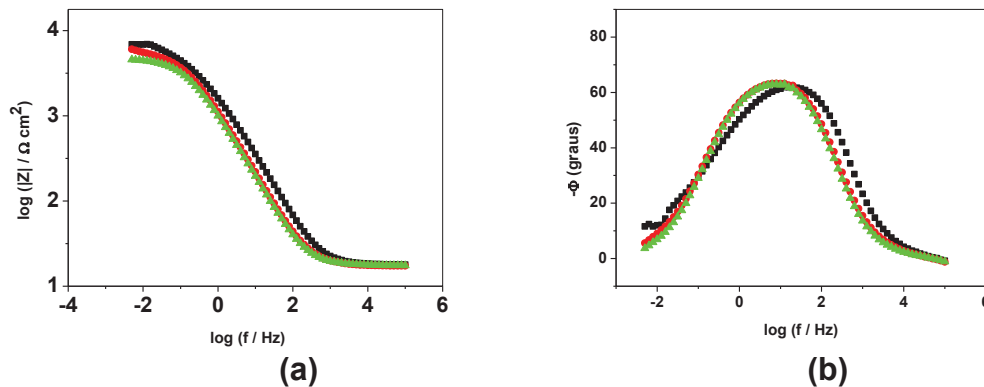


Figura 15: Diagramas de impedância tipo Bode para o aço estanhado puro ■ 3h, ● 1dia, ▲ 2 dias : (a) Bode módulo de Z e (b) Bode ângulo de fase, em meio de NaCl 0,6 mol L⁻¹ .

As amostras com revestimentos sem BPO e sem íons Ce apresentaram duas constantes de tempo, Figura 16b, sendo que a primeira, em altas frequências, corresponde ao revestimento e a outra, em baixas frequências, corresponde à resposta do substrato. Aumentando o tempo de imersão observa-se que as constantes de tempo se sobrepõem indicando a degradação do revestimento e a predominância da resposta do substrato, evidenciando o baixo caráter protetor desse revestimento. A partir do gráfico de Bode módulo de impedância, $\log|Z|$, Figura 16a, observou-se um aumento da impedância do sistema comparada ao aço estanhado de $\log|(Z/\Omega \text{ cm}^{-2})| = 3,7$ para 5, após 3 h de contato do eletrodo com a solução, indicando um aumento inicial de proteção. Após 24 h e tempos maiores observou-se que o valor do módulo de impedância diminui para valores próximos aos observados para o substrato sem revestimento, indicando que houve degradação do revestimento e que praticamente perdeu sua função de proteção temporária observada inicialmente.

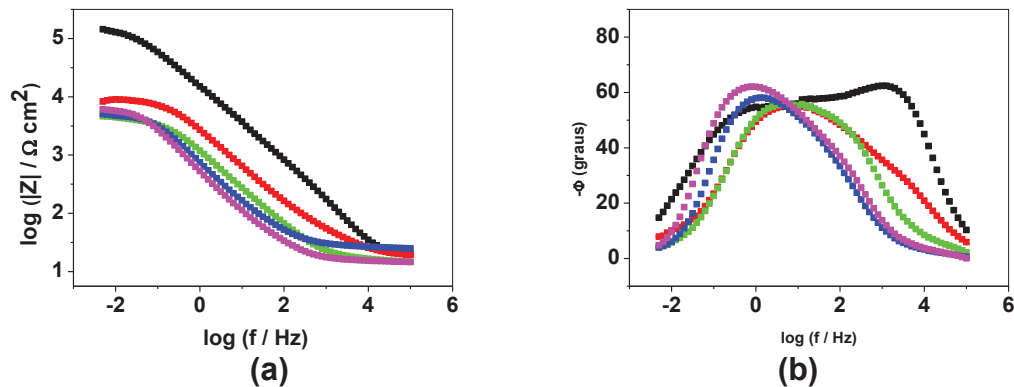


Figura 16: Diagramas de impedância do tipo Bode para o aço estanhado com revestimento sem íons cério e sem BPO em meio de NaCl 0,6 mol L⁻¹ ■ 3h, ■ 1 dia, ■ 2 dias, ■ 3 dias, ■ 4 dias: **(a)** Bode módulo de Z e **(b)** Bode ângulo de fase.

Ao adicionar apenas o BPO ao preparo do revestimento observou-se que o valor de $\log(|Z/\Omega \text{ cm}^{-2}|)$ aumenta para ≈ 5 , Figura 17a, e vai diminuindo gradativamente com o passar dos dias de imersão até chegar a valores próximos ao substrato com 3 dias em contato com a solução de NaCl. Essa degradação gradual também pode ser observada com a diminuição dos ângulos de fase da constante de tempo em alta frequência, Figura 17b, que após 3 h apresentam um ângulo de fase de ≈ -50 graus e diminui até se tornar ≈ -10 graus após 4 dias em contato com a solução.

Observa-se também que a constante de tempo em baixa frequência aparece deslocada para frequências menores do que a do substrato sem o revestimento enquanto o ângulo de fase dessa constante de tempo varia entre -50 e -60 graus, sugerindo que embora o revestimento possa estar na superfície perdeu sua função protetora.

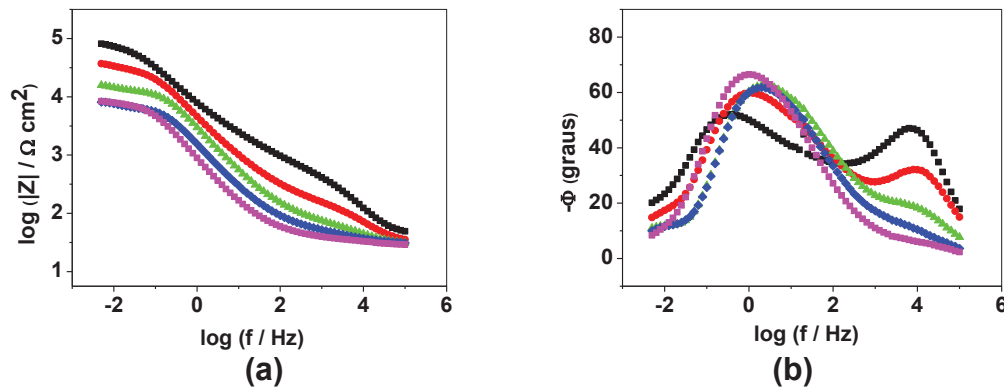


Figura 17: Diagramas de impedância para o aço estanhado com revestimento sem Ce(III) e com BPO em meio de NaCl 0,6 mol L⁻¹ ■3h, ■ 1 dia, ■ 2 dias, ■ 3 dias, ■ 4 dias: (a) Bode módulo de Z e (b) Bode ângulo de fase.

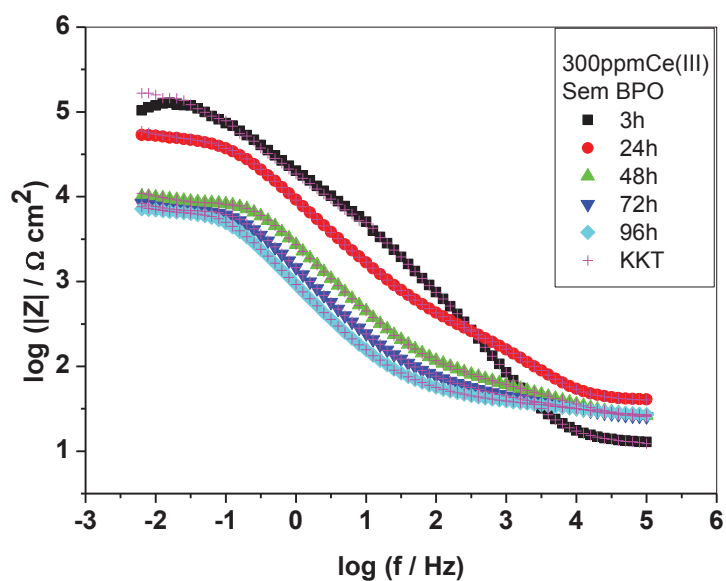
A adição de BPO apresentou uma perda gradativa da propriedade protetora, enquanto que sem BPO o revestimento parece sofrer um colapso.

4.3.2.2 Aço estanhado recoberto com filmes contendo íons Ce(III)

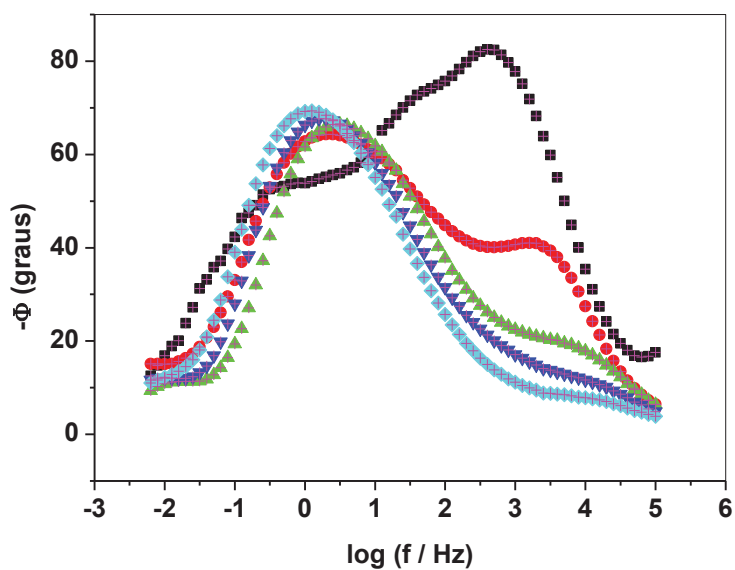
Sem BPO

Todos os revestimentos apresentaram pelo menos duas constantes de tempo conforme descrito anteriormente.

Após 3 h de imersão em solução de NaCl 3,5% os revestimentos sem BPO contendo 300 ppm Ce(III), Figura 15a, apresentaram um valor de módulo de impedância maior do que o sistema sem Ce(III), $\log(|Z/\Omega \text{ cm}^{-2}|) = 5$, o qual diminuiu com o tempo de imersão até alcançar um valor próximo do substrato sem revestimento no 5º dia de medida. Da mesma forma houve uma diminuição dos ângulos de fase da constante de tempo em alta frequência (atribuída ao revestimento) de -80, -40, -10 e zero graus para respectivamente 3, 24, 48, 72 h de imersão (Fig. 18b). Porém uma melhora na capacidade protetora foi observada com a adição dos íons Ce (III).



(a)



(b)

Figura 18: Diagramas de impedância para o aço estanhado revestido SEM BPO com 300 ppm Ce(III) em meio de NaCl 0,6 mol L⁻¹: **(a)** Bode módulo de Z e **(b)** Bode ângulo de fase.

Amostras com 500 ppm de Ce(III) sem BPO também foram estudadas e apresentaram uma variação insignificante. Quando comparadas com os demais revestimentos, seus ângulos de fase para a constante de tempo em alta frequência ficaram próximos de -60 graus, e a degradação também foi semelhante após 2 dias em contato com a solução. Os valores de ângulos de fase (-60 e -40 graus para 3 e

24 h respectivamente) para a constante de tempo em alta frequência indicam certa proteção do substrato pelo revestimento até 24 h de imersão; após esse período os revestimentos mostraram-se degradados.

O revestimento com 700 ppm de Ce(III) sem BPO apresentou um valor de $\log|(Z/\Omega \text{ cm}^{-2})| \approx 5$ maior do que o do substrato (3,7) após 3 h de imersão no eletrólito. Com 24 h de imersão o valor de $\log|(Z/\Omega \text{ cm}^{-2})|$ diminuiu para 4,3. As medidas realizadas após 48 h já indicaram a degradação dos revestimentos com valores de $\log|(Z/\Omega \text{ cm}^{-2})|$ próximos a 3,7. Os ângulos de fase para a constante de tempo em alta frequência dessas amostras também sugerem essa degradação; os valores foram diminuindo de -40 graus para -20 após 24 horas e 0 após 48 horas de imersão. Para os demais tempos de imersão observou-se um comportamento semelhante ao do substrato, indicando a degradação do revestimento. Conclusão semelhante pode ser obtida da observação da evolução dos gráficos de Bode ângulo de fase, no qual ocorreu uma diminuição gradativa de -40 graus após 3 h de imersão para próximo de zero grau após 4 ou 5 dias de imersão do eletrodo em solução.

Ao adicionar 900 ppm de Ce(III) a amostra sem BPO mostrou-se ligeiramente mais protetora que as demais nas primeiras 3 h de imersão, Figura 19a, com valor de $\log|(Z/\Omega \text{ cm}^{-2})| \approx 5$, porém, se degradou rapidamente chegando a valores semelhantes ao do substrato $\log|(Z/\Omega \text{ cm}^{-2})| \approx 4$ após 24 h de imersão. A diminuição do ângulo de fase da constante de tempo em alta frequência foi de ≈ -70 graus após 3 horas, para -40 graus após 24 horas e o fato das constantes de tempo se sobreporem desde a primeira medida indicam um revestimento poroso, e facilmente degradado como observado nas medidas após 48 horas. Todos os valores do módulo de Z e de ângulo de fase para a constante de tempo observada em alta

frequência para o filme híbrido preparado sem BPO e dopado com diferentes concentrações de Ce(III) encontram-se reunidos na Tabela II.

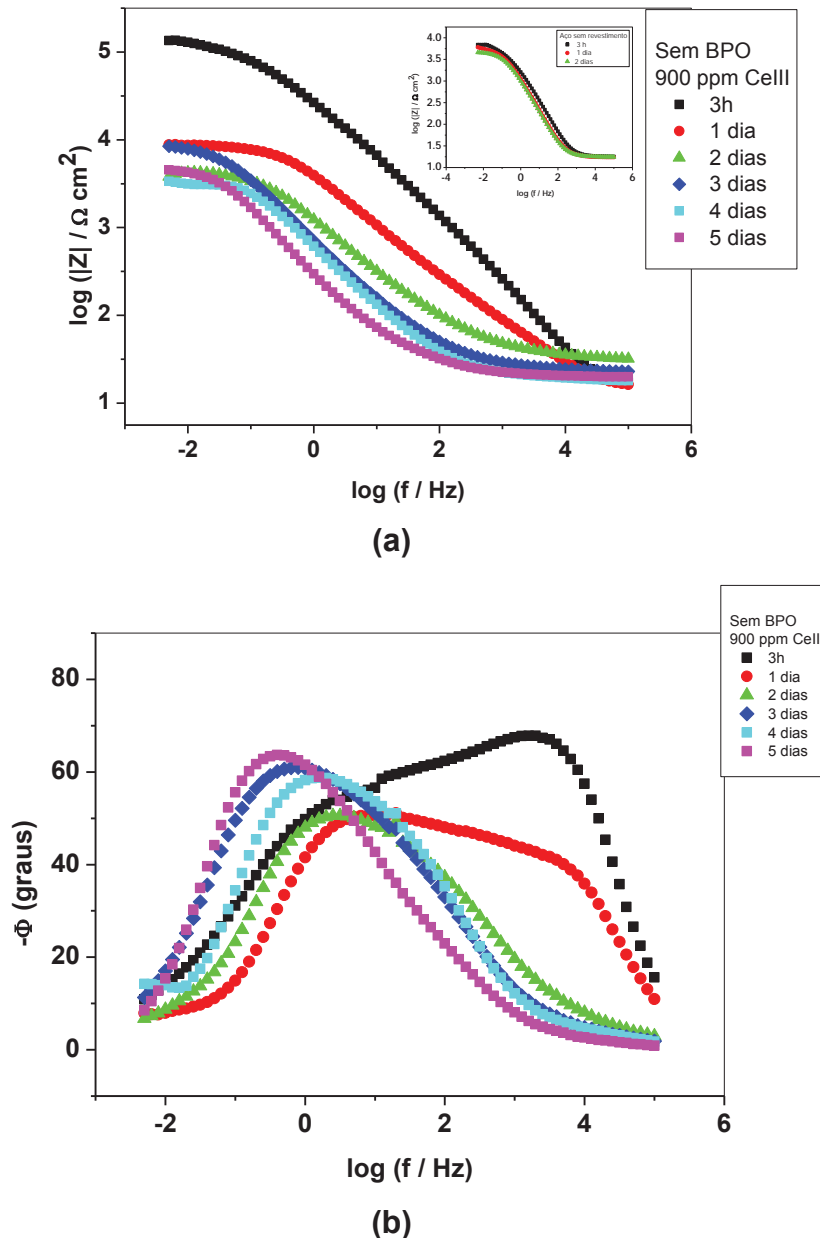


Figura 19: Diagramas de impedância para o aço estanhado revestido SEM BPO com 900 ppm Ce(III) em meio de NaCl 0,6 mol L⁻¹: (a) Bode módulo de Z e (b) Bode ângulo de fase.

Pode-se ressaltar também a semelhança dos diagramas com 900 ppm de Ce(III) com o sem adição de íons cério, figura 16, isso indica que a presença nessa concentração do íon não interferiu no revestimento como observado com a

concentração de 300 ppm de Ce(III) que apresentou uma melhora na capacidade protetora.

Tabela II: Medidas de EIS ($\log|(Z/\Omega \text{ cm}^{-2})|$ e ângulo de fase da constante de tempo em alta frequência) para os revestimentos sem BPO e diferentes concentrações de Ce(III) e para o substrato m baixa frequência.

	Ce(III)/ppm	tempo de imersão / h	$\log (Z/\Omega \text{ cm}^{-2}) $	$-\phi$ / graus
sem BPO	0	3	5	60
		24	3,7	30
		48	3,7	0
	300	3	5	80
		24	4,7	40
		48	3,7	10
		72	3,9	0
		96	3,8	0
	500	3	4,7	60
		24	4,5	40
		48	3,7	0
		72	3,9	0
		96	3,9	0
	700	3	4,7	40
		24	4,3	20
		48	4,1	0
		72	4,1	0
		96	3,8	0
	900	3	5	67
		24	3,9	40
48		3,9	0	
72		3,7	0	
96		3,9	0	
Substrato		0	3,7	60

Com BPO

Ao se adicionar o BPO aos filmes, as amostras que continham 300 ppm de Ce(III), Figura 20a, apresentaram comportamento semelhante ao que continha apenas íons Ce(III). Foi observado, na medida realizada após 24 h em contanto com

a solução, a diminuição do valor de $\log(|Z| / \Omega \text{ cm}^{-2}) \approx 5$ para ≈ 4 , indicando uma degradação mais rápida desse revestimento. O ângulo de fase da constante de tempo em alta frequência, máximo em $\approx 10^4$ Hz, Figura 20b, correspondente ao revestimento mostra essa degradação, uma vez que se funde ao do substrato nas medidas após 2 dias de contato.

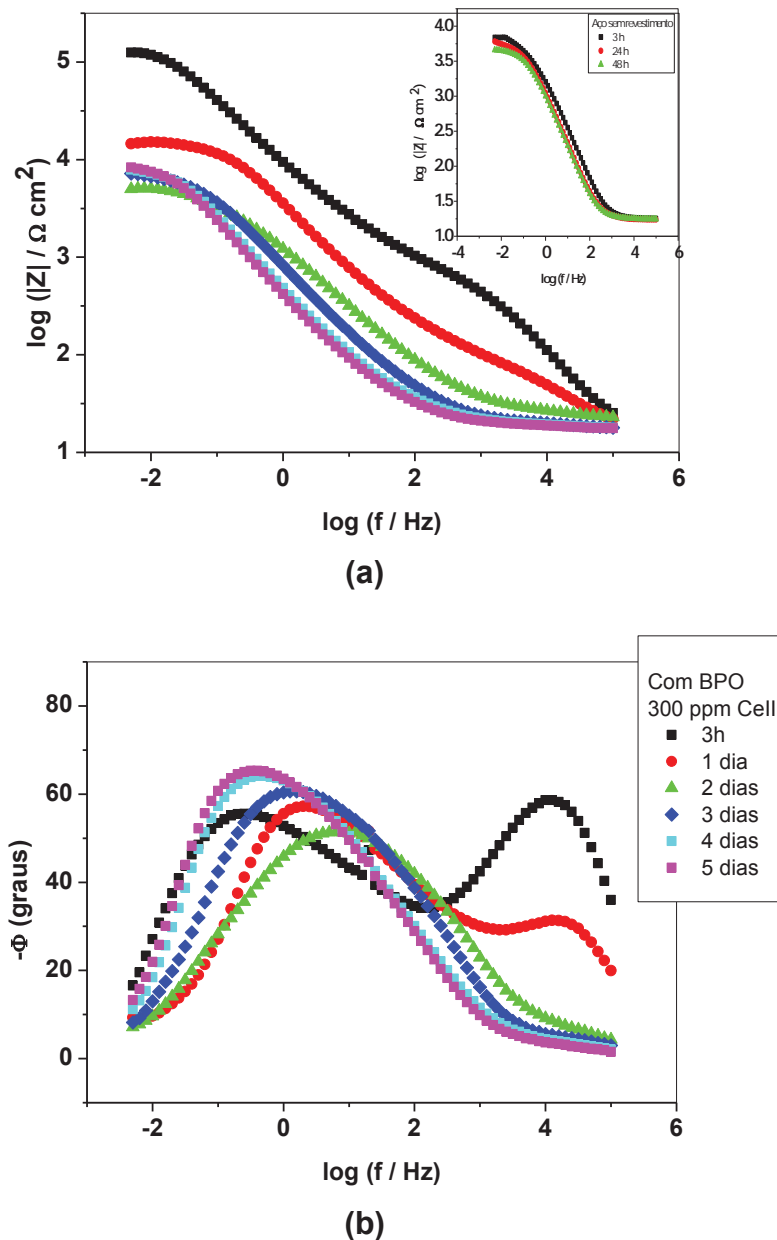


Figura 20: Diagramas de impedância para o aço estanhado revestido COM BPO e 300 ppm Ce(III) em meio de NaCl 0,6 mol L⁻¹: **(a)** Bode módulo de Z e **(b)** Bode ângulo de fase.

O revestimento com 900 ppm Ce(III) e BPO apresentou um comportamento semelhante ao revestimento sem íons cério, porém com ligeiro aumento em seus valores de módulo de impedância, Figura 21a. O valor de $\log(|Z|/\Omega \text{ cm}^{-2}) \approx 5.3$ com 3 h em contato com a solução diminuiu gradualmente com o tempo até o valor de 3,9 após 96 horas.

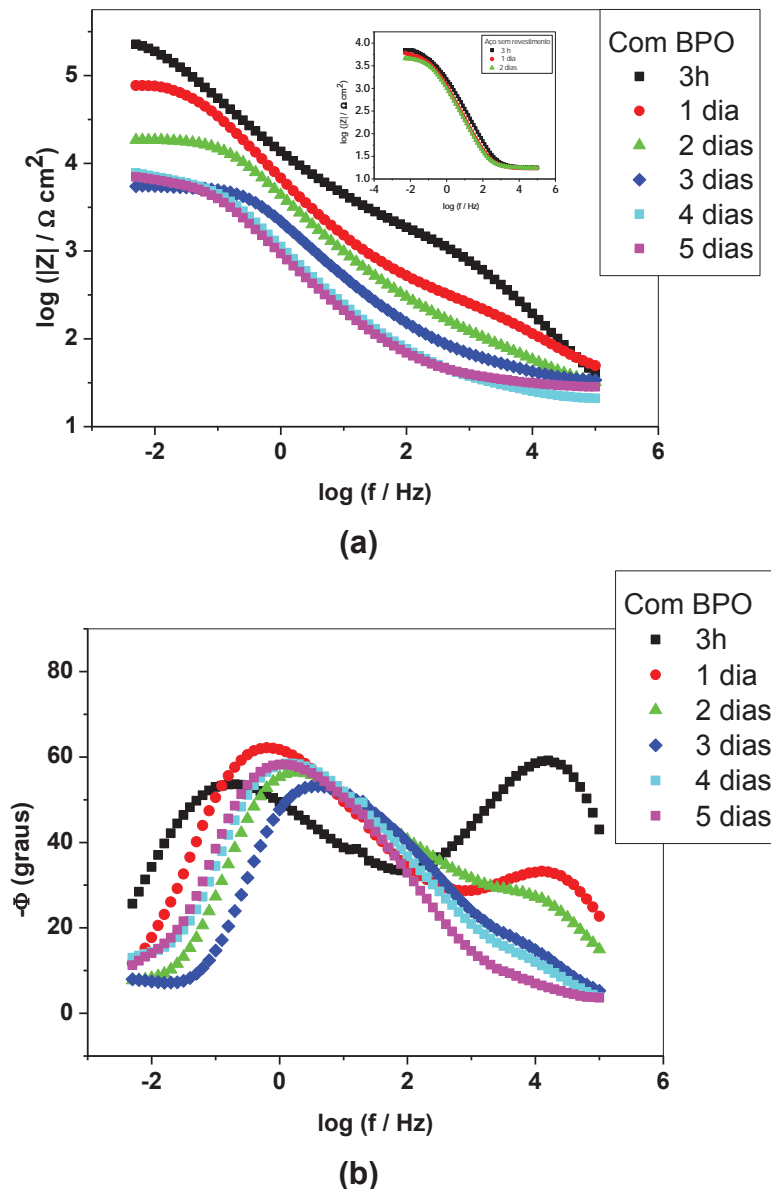


Figura 21: Diagramas de impedância para o aço estanhado revestido COM BPO e 900 ppm Ce(III) em meio de NaCl 0,6 mol L⁻¹: (a) Bode módulo de Z e (b) Bode ângulo de fase.

Esse comportamento também foi observado nos valores de ângulo de fase, Figura 21b, na qual se observaram as constantes de tempo do revestimento, máximo em $\approx 10^4$ Hz, até 2 dias de imersão. Depois desse período observou-se a sobreposição da constante do revestimento com a do substrato indicando a degradação do revestimento. A Tabela III apresenta o conjunto de valores de módulo de Z e de ângulo de fase para a constante de tempo observada em alta frequência para o filme híbrido preparado sem BPO e dopado com diferentes concentrações de Ce(III).

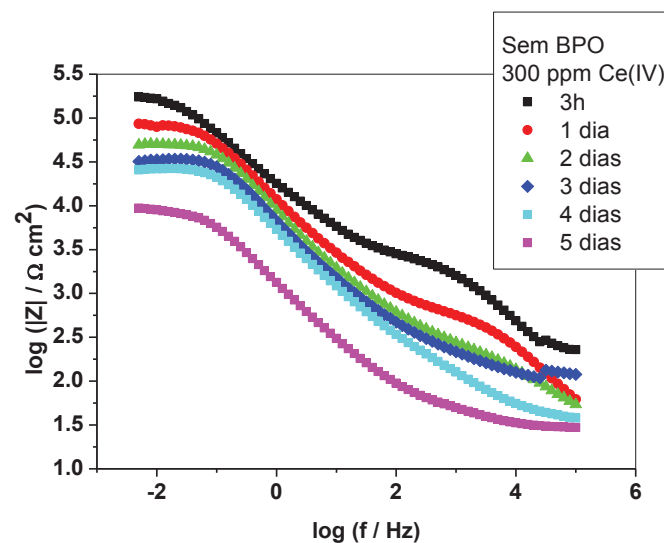
Tabela III: Medidas de EIS ($\log|(Z/\Omega \text{ cm}^{-2})|$ e ângulo de fase para a constante de tempo em alta frequência) para os revestimentos contendo BPO e diferentes concentrações de Ce(III) e para baixas frequências para o substrato.

	Ce(III)/ppm	tempo de imersão / h	$\log (Z/\Omega \text{ cm}^{-2}) $	$-\phi$ / graus
com BPO	0	3	5	50
		24	4,7	30
		48	4,3	10
	300	3	5	60
		24	4	30
		48	3,7	0
		72	3,9	0
		96	3,8	0
	500	3	4,7	60
		24	4,5	30
		48	3,7	0
		72	3,9	0
		96	3,9	0
	700	3	4,7	40
		24	4,3	20
		48	4,1	0
		72	4,1	0
		96	3,8	0
	900	3	5,3	60
		24	4,7	40
48		4,2	30	
72		3,7	0	
96		3,9	0	
Substrato		0	3,7	60

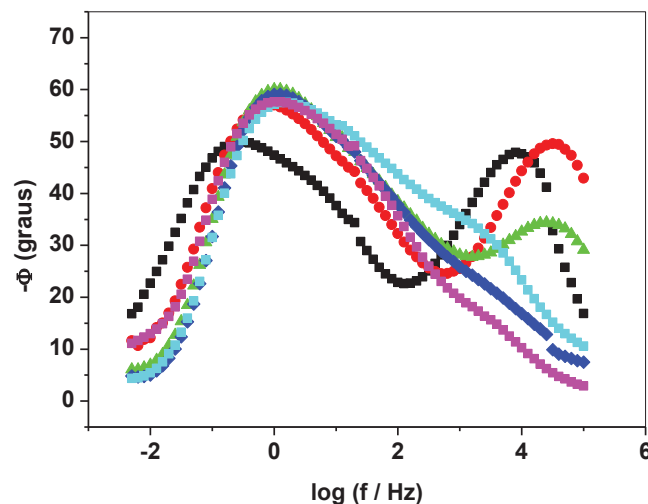
4.3.2.3 Aço recoberto com filmes contendo íons Ce(IV)

Sem BPO

Os revestimentos com 300 ppm Ce(IV), Figura 22a, apresentaram uma resposta eletroquímica diferente, a variação de $\log(|Z|/\Omega \text{ cm}^2)$ foi mais lenta, diminuiu de 5,2; 5, 4,7 para 4,3 após 3, 24, 48, 96 horas de imersão em solução respectivamente. Os valores observados para os ângulos de fase comprovam essa degradação, indicando que esse revestimento é ligeiramente mais protetor.



(a)

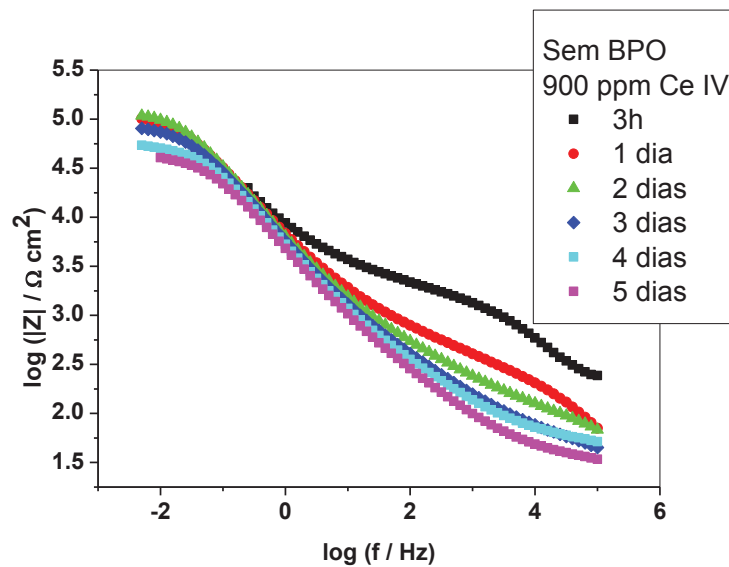


(b)

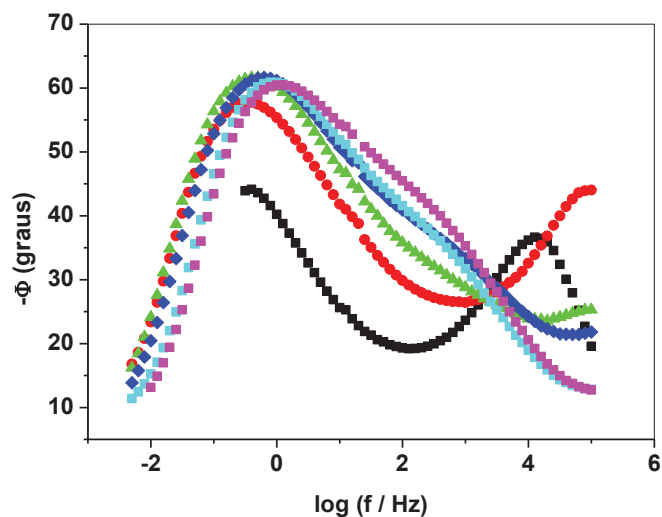
Figura 22: Diagramas de impedância para o aço estanhado revestido SEM BPO com 300 ppm Ce(IV) em meio de NaCl 0,6 mol L⁻¹: **(a)** Bode módulo de Z e **(b)** Bode ângulo de fase.

A Tabela IV apresenta os valores de módulo de impedância e de ângulo de fase para a constante em alta frequência para os filmes híbridos obtidos na ausência de BPO e dopados com diferentes concentrações de Ce(IV). O módulo de Z diminui de maneira similar com o tempo de contato com a solução para os revestimentos dopados com 300 a 700 ppm de Ce(IV). Após 48 h de imersão na solução já se observa certa degradação do revestimento com diminuição e desaparecimento da constante de tempo em alta frequência, sendo que um valor de módulo de Z similar ao do substrato é obtido após 96 h de imersão do eletrodo em solução.

Já a amostra com 900 ppm de Ce(IV) sem BPO mostrou-se instável após 3 horas em contato com a solução, apresentando pontos dispersos em baixas frequências, Figura 23a. As medidas realizadas após 24 horas já indicaram um sistema mais estável com um valor de $\log|(Z/\Omega \text{ cm}^{-2})|$ em torno de 5, que se manteve praticamente constante em todas as medidas. A degradação desse revestimento pode ser acompanhada pelo ângulo de fase da constante de tempo em alta frequência (Fig. 23b), o qual diminui com o tempo de imersão do eletrodo em solução.



(a)



(b)

Figura 23: Diagramas de impedância para o aço estanhado revestido SEM BPO com 900 ppm (IV) em meio de NaCl 0,6 mol L⁻¹: **(a)** Bode módulo de Z e **(b)** Bode ângulo de fase.

A Tabela IV mostra os valores de módulo de Z e ângulo de fase da constante de tempo observada em alta frequência para os revestimentos sem BPO e com diferentes concentrações de Ce(IV) medidos em função do tempo de imersão em solução de cloreto. Diferente dos revestimentos e condições apresentados até aqui nesta tese, valores de módulo de impedância similares ao do substrato são observados apenas após 96 h de contato do filme com a solução.

Tabela IV: Medidas de $\log|Z|$ ($|Z/\Omega \text{ cm}^{-2}|$) e ângulo de fase para a constante de tempo em alta frequência) para os revestimentos preparados sem BPO e com diferentes concentrações de Ce(IV) e para baixas frequências para o substrato.

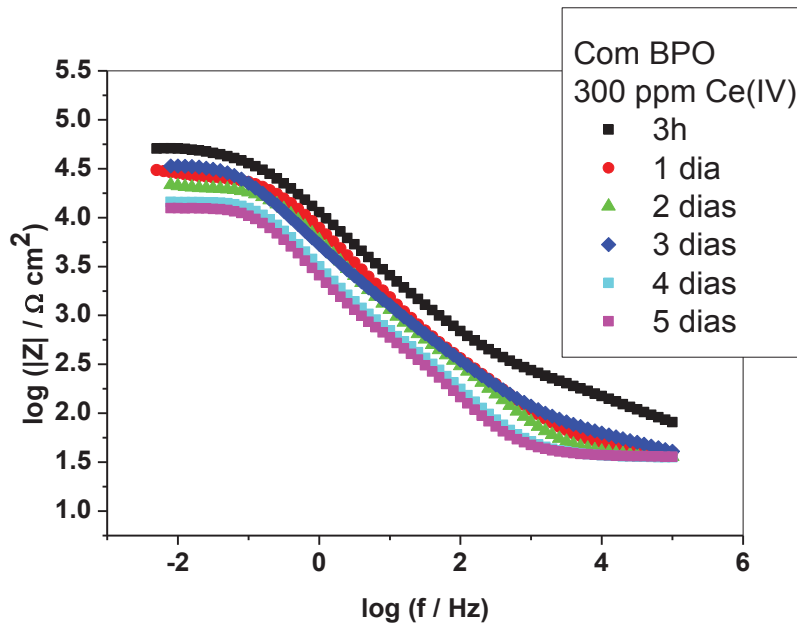
	Ce(IV)/ppm	Tempo de imersão / h	$\log (Z/\Omega \text{ cm}^{-2}) $	$-\phi$ / graus
sem BPO	300	3	5,2	48
		24	5	50
		48	4,7	35
		72	4,5	20
		96	4,3	20
	500	3	5,2	58
		24	4,7	50
		48	4,5	30
		72	4,2	35
		96	4,0	40
	700	3	5	50
		24	4,6	35
		48	4,5	20
		72	4,2	30
		96	4,2	30
	900	3	5	40
		24	5	45
		48	5	30
		72	4,8	30
		96	4,6	35
Substrato		0	3,8	60

Com BPO

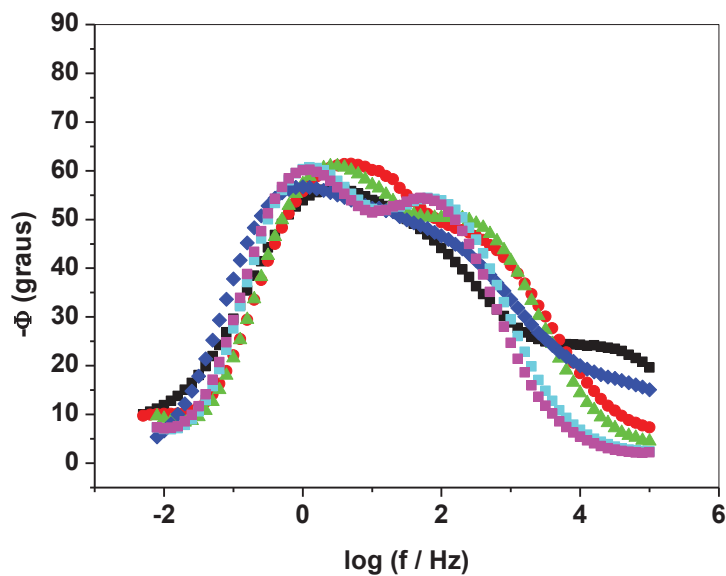
Para as amostras que continham 300 ppm de Ce(IV) observou-se, Figura 24a, que o $\log|(Z/\Omega \text{ cm}^{-2})|$ medido após 3 horas apresentou valores em torno de 4,7, um pouco menor que nos demais tempos de imersão, porém, nesse caso é provável que os íons cério atuem como inibidores, pois o valor de $\log|(Z/\Omega \text{ cm}^{-2})|$ diminuiu de 4,5 para 4,3, após 24 e 48 horas em contato com a solução respectivamente, e após 72 horas houve um pequeno aumento do módulo de impedância para 4,6. O ligeiro

aumento no valor de $\log|Z|$ após 72 horas pode ser devido à formação de pilhas locais com sítios de corrosão e de deposição de sais ou hidróxidos/óxidos de cério.

Como será visto na discussão dos dados de GDOES (4.3.5) há indícios da presença de cério no revestimento. Os ângulos de fase dessa amostra, Figura 24b, em alguns tempos de imersão, indicam a existência de 3 constantes de tempo, sendo que a segunda constante aparece em frequências intermediárias (entre 100 e 1000 Hz). A origem desta segunda constante de tempo (ângulo de fase entre -45 e -50 graus) é ainda desconhecida, mas sugere-se que esteja associada à fase contendo cério.



(a)

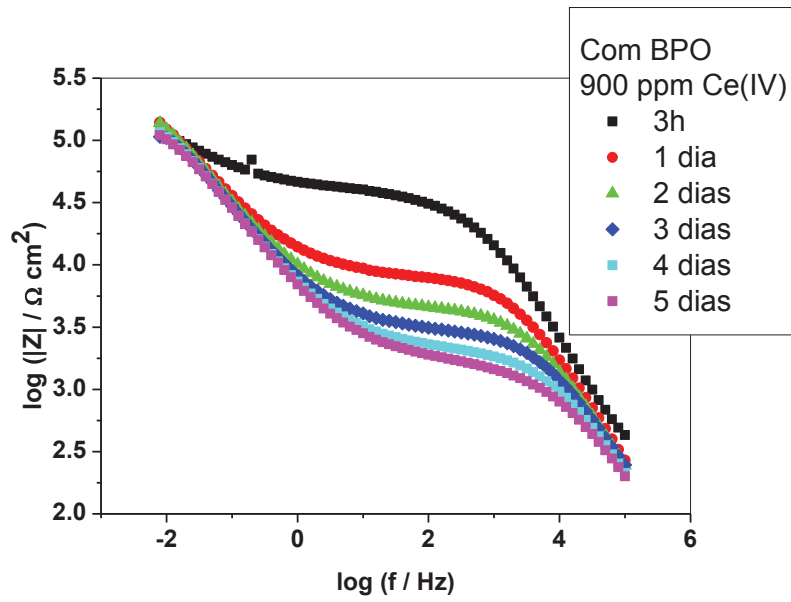


(b)

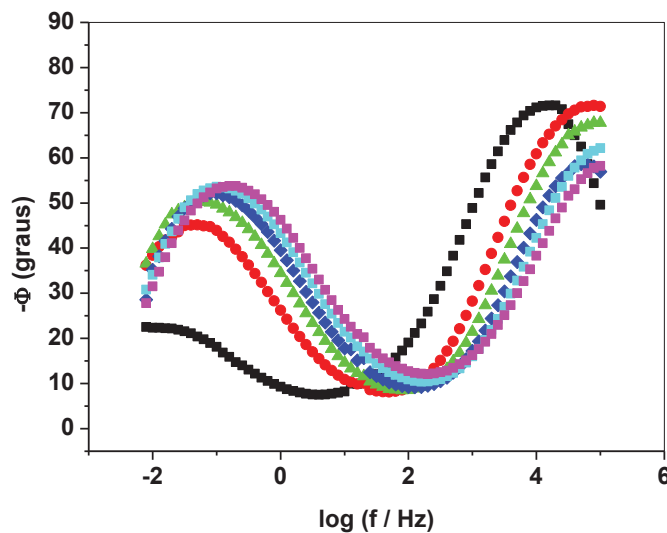
Figura 24: Diagramas de impedância para o aço estanhado revestido COM BPO e 300 ppm Ce(IV) em meio de NaCl 0,6 mol L⁻¹: **(a)** Bode módulo de Z e **(b)** Bode ângulo de fase.

Já o revestimento preparado com 900 ppm de Ce(IV) e BPO, Figuras 25a e 25b, apresentou duas constantes de tempo bem definidas e bastante separadas na escala de frequências ($10^4 - 10^5$ Hz e $10^{-2} - 10^{-1}$ Hz). Na figura 25a observa-se pouca variação nos valores de $\log(|Z| / \Omega \text{ cm}^2) \approx 5,2$, e seus ângulos de fase, Figura 25b, foram diminuindo gradativamente respectivamente de -70 graus para -55 graus

entre 3 h e 5 dias de imersão. Essa medida foi acompanhada por 16 dias, sendo que a degradação só foi observada após as medidas do décimo terceiro dia com a sobreposição das constantes de tempo. A principal razão para essa resposta é a espessura do revestimento, 1,5 μm contra valores menores 0,5 μm dos outros revestimentos estudados até aqui. O deslocamento da constante de tempo em alta frequência para valores mais elevados indica esse caráter mais protetor. O deslocamento da constante de tempo em baixa frequência indica um retardamento dos processos interfaciais. Outro aspecto pode ser o efeito sinérgico do Ce(IV) e BPO já apontado na literatura²¹.



(a)



(b)

Figura 25. Diagramas de impedância para o aço estanhado revestido com BPO + 900 ppm Ce(IV) em meio de NaCl $0,6 \text{ mol L}^{-1}$: **(a)** Bode módulo, $|Z|$ e **(b)** Bode ângulo de fase.

Verifica-se que revestimentos preparados com 900 ppm de Ce(IV) e BPO mostram o maior efeito barreira e têm as melhores propriedades para uma possível utilização na proteção temporária do aço estanhado utilizado neste trabalho.

Tabela V: Medidas de EIS $\log(|Z/\Omega \text{ cm}^{-2}|)$ e ângulo de fase para a constante de tempo em alta frequência) para os revestimentos preparados com BPO e diferentes concentrações de Ce(IV) e para baixas frequências para o substrato.

	Ce(IV)/ppm	Tempo de imersão / h	$\log(Z/\Omega \text{ cm}^{-2})$	$-\phi$ / graus
com BPO	300	3	4,7	50
		24	4,5	50
		48	4,3	50
		72	4,6	45
		96	4,2	50
	500	3	5,5	60
		24	5	50
		48	4,6	35
		72	4,2	30
		96	3,7	35
	700	3	5,2	60
		24	5	45
		48	4,6	40
		72	4,5	45
		96	4	45
	900	3	5,2	70
		24	5,2	70
		48	5,2	65
		72	5,0	60
		96	5,0	60
		144	4,9	40
		240	4,9	30
		348	4,9	30
	Substrato	0	3,8	60

4.3.3 Medidas de espectroscopia vibracional de absorção na região do infravermelho

Medidas de espectroscopia vibracional de absorção na região do infravermelho foram realizadas utilizando uma massa de cerca de 0,0155 g dos revestimentos preparados com íons Ce(IV) ou Ce(III) com e sem BPO, secos e curados de forma semelhante àquela realizada com as amostras depositadas sobre o aço estanhado.

Em todas as medidas, Figuras 26 e 27, as bandas presentes são as mesmas variando apenas as intensidades. As bandas presentes estão relacionadas com a rede de silanos com bandas de absorção forte em 1070, 795 e 445 cm^{-1} , correspondentes às ligações Si-O-Si antissimétrica, simétrica e vibracional respectivamente^{20,75}. Também é possível observar uma banda larga e intensa em 3400 cm^{-1} que está relacionada com O-H (do silanol e água) e também ao nitrato presente no sal²⁰. Outra banda muito intensa ocorre em 1750 cm^{-1} que corresponde à ligação C=O presente no MMA^{20,74}. Para os revestimentos sem adição de dopante observou-se para os que contêm BPO na formulação bandas com maior intensidade.

Com a adição de íons Ce(III) sem BPO, Figura 26a, as intensidades das bandas variam do menor ao maior da seguinte forma 300 < branco < 500 < 900 < 700 ppm. Para os revestimentos contendo BPO e Ce(III), Figura 26b, a intensidade das bandas segue a seguinte escala 500 < branco < 900 < 300 < 700 ppm. Esta variação com os íons Ce (III) sugere que para quantidades de 500 ppm com BPO e 300 ppm sem BPO a presença do íon dificulta a reticulação do revestimento originando revestimentos menos protetores. A amostra que apresentou uma maior intensidade nas bandas sugerindo revestimentos mais protetores foi com a adição de 700 ppm de íons Ce (III) com e sem adição de BPO.

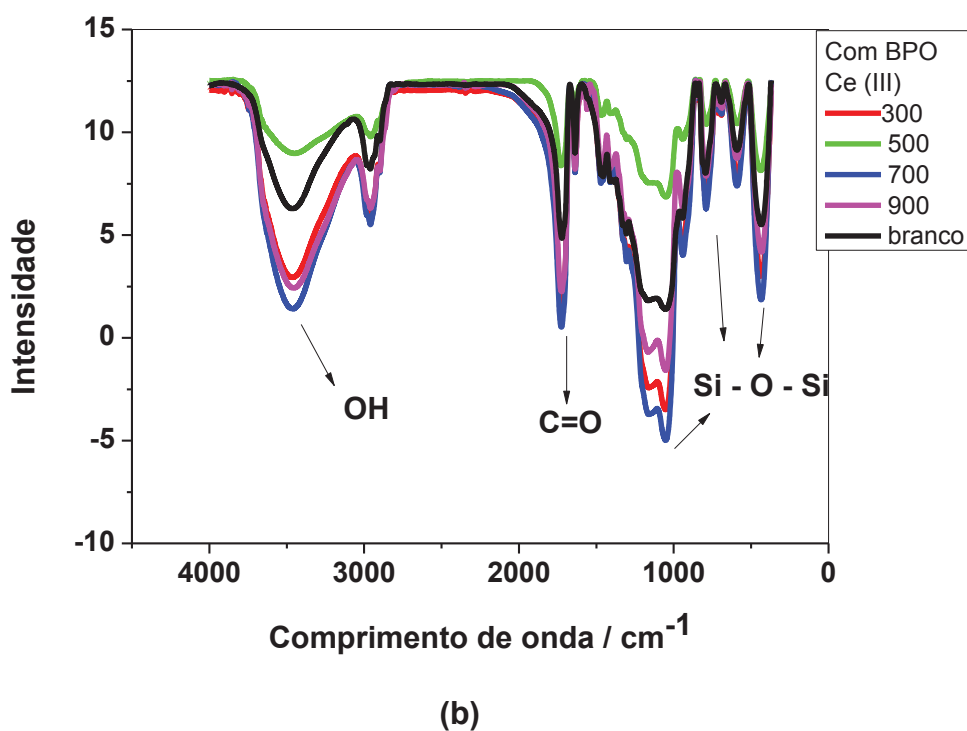
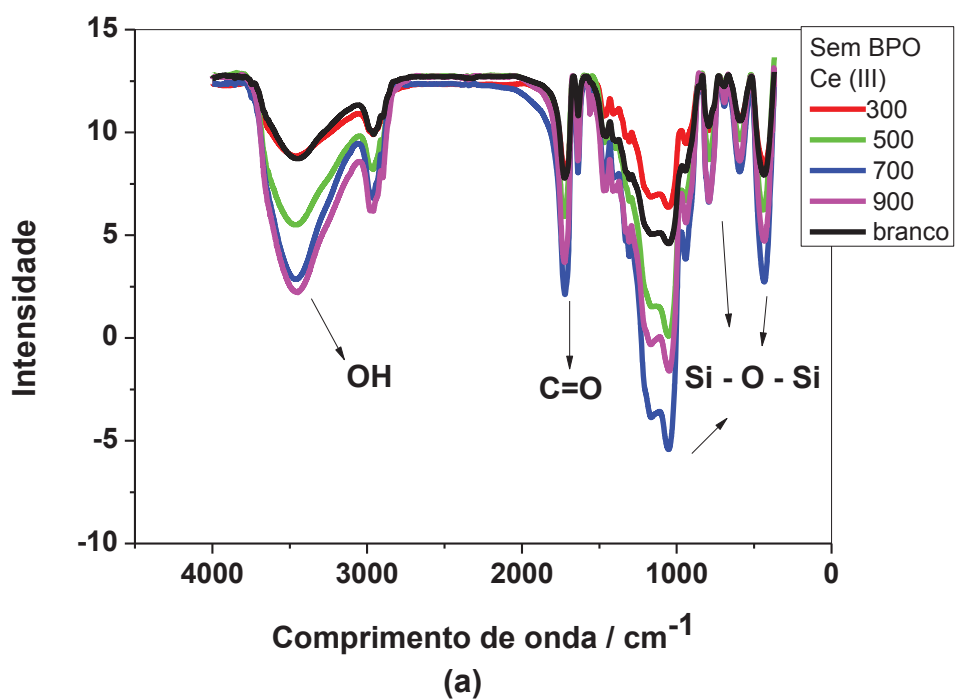
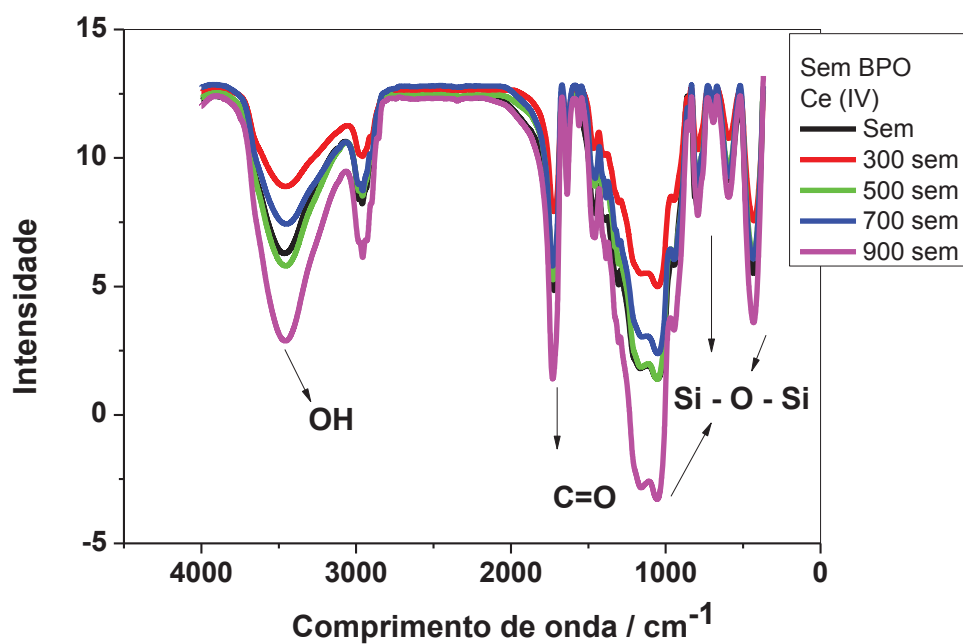


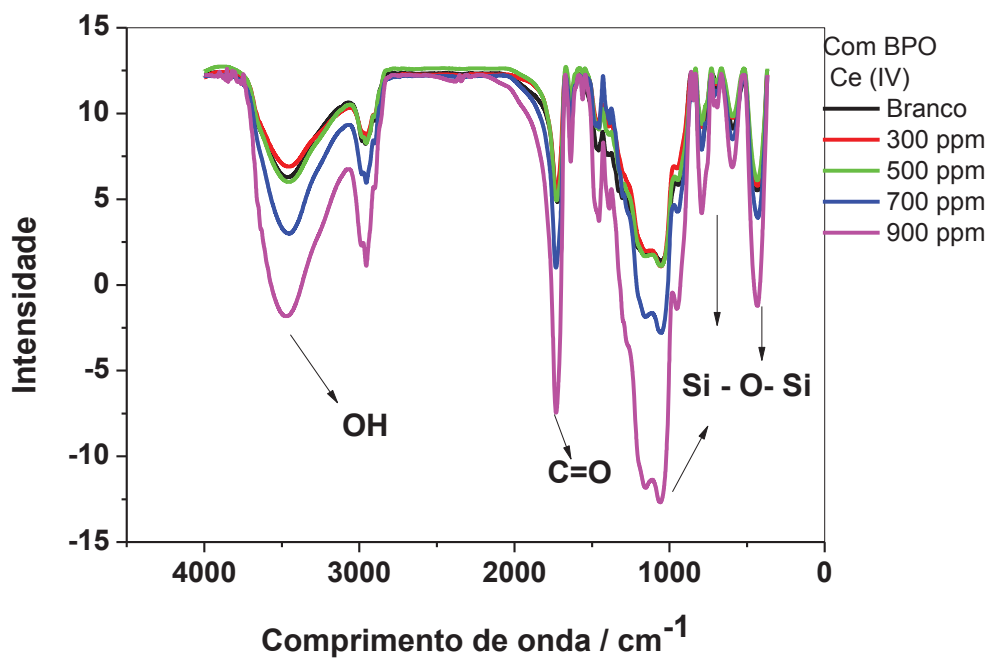
Figura 26: Espectros de infravermelho das amostras com Ce(III): (a) sem BPO (b) com BPO.

Para os revestimentos dopados com íons Ce (IV) sem adição de BPO, Figura 27a, observou-se que ocorre uma diminuição da reticulação, bandas menores, com a adição de até 700 ppm do íon quando comparado com o revestimento “branco”.

Para a concentração de 900 ppm Ce (IV) observou-se um aumento nas intensidades das bandas indicando uma melhor reticulação, logo a possibilidade de um revestimento mais protetor. Com a adição de BPO nos revestimentos, Figura 27b, observou-se que até 500 ppm de íons o comportamento das bandas é praticamente igual ao “branco” indicando que a presença do íon não interferiu na reticulação do revestimento. A partir de 700 ppm observou-se um aumento nas intensidades das bandas, merecendo destaque a adição de 900 ppm cujas bandas apresentaram o maior aumento dentre todas as amostras testadas, tanto com íons Ce (III) e (IV), indicando que esse revestimento foi o que apresentou melhor reticulação, que durante a condensação uma maior quantidade de água entrou na rede do silano sugerindo um aumento na condensação²¹. O aumento da intensidade da banda em 1750 cm^{-1} sugere um aumento na polimerização do MMA. Esse melhor comportamento será comprovado com as demais técnicas de caracterização.



(a)



(b)

Figura 27: Espectros de infravermelho das amostras com Ce(IV): **(a)** sem BPO, **(b)** com BPO.

4.3.4 Medidas de microscopia de forças atômicas

As medidas de AFM foram feitas em áreas de (10 μm x 10 μm) apenas para os revestimentos contendo íons Ce (III) e pode-se observar que o revestimento com 300 ppm de íons Ce(III) sem BPO, Figura 28a, apresentou um recobrimento melhor do que o revestimento com a mesma proporção de cério e BPO, Figura 28b. As fissuras observadas no revestimento com 300 ppm de íons Ce(III) e BPO podem estar relacionadas a retração do revestimento após a cura, deixando uma área do substrato sem recobrir ou com filme mais fino. Para os revestimentos com 900 ppm de íons Ce(III) (Figuras 25c e 25d) observou-se uma cobertura mais homogênea, especialmente quando se adiciona BPO, Figura 28d, com pequenos aglomerados que podem ser pontos nos quais o MMA não tenha polimerizado, e ao se evaporar ficou retido na superfície do revestimento formando essas pequenas “bolhas”. Já nos revestimentos sem o BPO (Figura 28c) observou-se a formação de um maior número de “bolhas” além de uma superfície mais irregular, indicando um revestimento ligeiramente mais fino e menos uniforme.

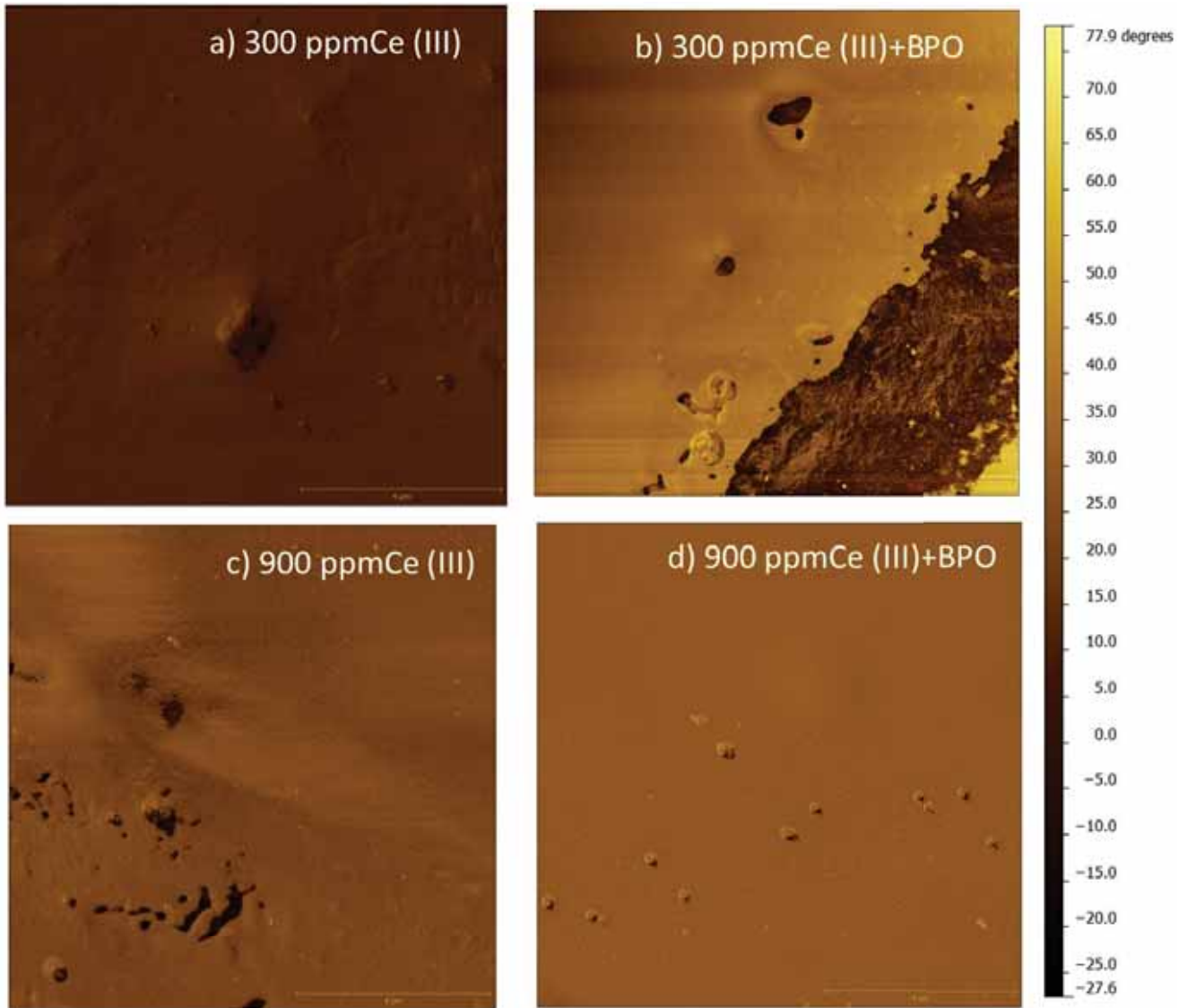


Figura 28: Imagens de AFM-fase das amostras com: a) 300 ppm Ce(III) sem BPO, b) 300 ppm Ce(III) com BPO, c) 900 ppm Ce(III) sem BPO e d) 900 ppm Ce(III) com BPO em áreas de (10 μm x 10 μm).

4.3.5 Medidas de GDOES

Medidas de emissão ótica de descarga luminescente consiste na emissão de um feixe de plasma que através da excitação/ relaxação comparados a um padrão permite obter dados quantitativos e qualitativos da composição e profundidade de elementos em uma superfície. Conhecendo essa distribuição é possível estimar a profundidade e composição de um revestimento levando-se em consideração a

intercessão do elemento principal neste caso o silício, com o substrato, superfície de estanho⁷⁸.

O revestimento com 300 ppm de íons Ce(III) com BPO, Figura 29a, mostrou uma espessura ligeiramente menor, 0,26 μm , do que o revestimento com 900 ppm de íons Ce(III) com BPO, Figura 29b, que apresentou 0,37 μm de espessura. Observa-se também que nesse revestimento com 900 ppm de íons Ce(III) a porcentagem de íons cério no revestimento é maior do que no filme com 300 ppm de íons Ce(III) mais BPO.

As análises de GDOES dos revestimentos dopados com 300 ppm de íons Ce(IV) (Figura 29c) mostraram que nessa concentração o BPO não influenciou na espessura, pois estas foram muito próximas, 0,27 μm com BPO contra 0,26 μm sem BPO (Figura 29d). A intensidade do sinal dos íons cério presentes na superfície do filme foi ligeiramente maior nas amostras com BPO, $\approx 0,4\%$, do que sem, $\approx 0,3\%$, indicando que embora com espessuras próximas a reticulação na amostra com BPO pode ter sido melhor retendo uma porcentagem levemente maior do íon cério.

A adição de 900 ppm de íons Ce(IV) sem BPO (Figura 29e) apresentou um filme com espessura de $\approx 0,45 \mu\text{m}$. Essa espessura foi a maior dentre os filmes até aqui obtidos sugerindo que nessa concentração os íons podem auxiliar na etapa de polimerização. A porcentagem de íons cério presente foi semelhante as outras, $\approx 0,3\%$, porém sua distribuição em profundidade é maior e alcança 0,5 μm , o que indica uma maior retenção dos íons, possivelmente devido a essa melhor reticulação. Já com a adição de BPO ((Figura 29f) o revestimento foi significativamente mais espesso, $\approx 1,57 \mu\text{m}$, indicando que na presença do BPO a reticulação foi maior originando o revestimento mais espesso dentre os estudados,

justificando assim o maior efeito barreira observado nas medidas de impedância eletroquímica.

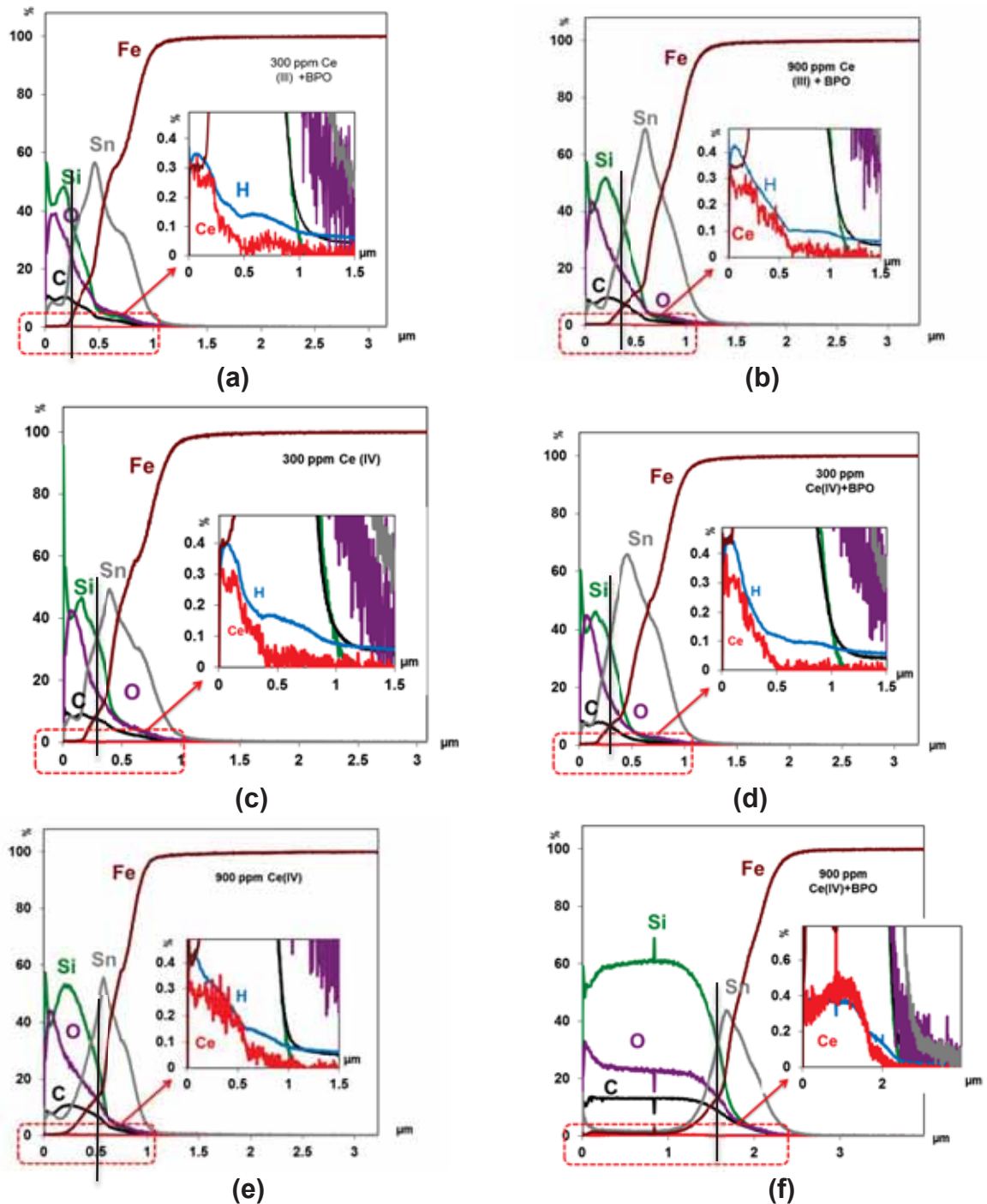


Figura 29: Perfis de concentração elementar por medidas de GDOES: a) 300 ppm de íons Ce(III) + BPO, b) 900 ppm de íons Ce(III) + BPO, c) 300 ppm de íons Ce(IV) sem BPO, d) 300 ppm de íons Ce(IV) + BPO, e) 900 ppm de íons Ce(IV) sem BPO, f) 900 ppm de íons Ce(IV) + BPO.

4.3.6 Conclusões Parciais

Dentre os revestimentos estudados o que apresentou melhor proteção ao substrato foi o que continha 900 ppm Ce(IV) com BPO, devido a uma maior espessura causada provavelmente pelos efeitos simultâneos da presença de íons Ce(IV) e do iniciador de polimerização BPO, intensificando o efeito barreira do revestimento.

Os íons Ce(IV) auxiliam na polimerização do MMA e podem auxiliar na policondensação do MPTS, como observado anteriormente²¹.

A presença do BPO auxilia na polimerização do MMA e conseqüentemente numa melhor formação do revestimento. A presença do BPO nos revestimentos mostrou, a partir dos ensaios eletroquímicos, uma melhora na proteção do substrato quando comparado aos revestimentos sem BPO.

Os íons Ce(III), neste revestimento, indicaram a concentração de 700 ppm como a que apresentou o melhor efeito barreira com e sem a adição de BPO. A pior condição foi ao adicionar 500 ppm. Essa atuação de forma diferente em cada concentração dos íons Ce(III) já é bem conhecida na literatura^{34,35}, sendo que para este tipo de revestimento é necessário encontrar uma condição ótima de concentração.

4.4 Estudo da influência da velocidade de deposição para revestimentos contendo 900 ppm Ce(IV) + BPO com uma e três camadas

Um revestimento para proteção temporária atua geralmente por meio do efeito barreira e está relacionado com a espessura do revestimento. Schroeder em 1969¹¹ iniciou a pesquisa sobre fatores que alterem a espessura. Dentre os fatores que afetam a espessura pode-se citar a velocidade de retirada pelo *Dip coating*.

Quanto maior essa velocidade (U) maior será a espessura (h) do revestimento obtido¹².

Essa relação é estabelecida pela equação de Landau – Levich³³, equação 2, na qual pode-se observar que a espessura é diretamente proporcional à velocidade de emersão. Na equação c é a constante Newtoniana para líquidos, n a viscosidade do líquido, U a velocidade de emersão, γ a tensão superficial do líquido em relação ao ar, e ρ é a densidade do líquido. Outro fator que altera a capacidade protetora do revestimento é o número de camadas depositadas, uma vez que pode aumentar a barreira de proteção.

$$h = c \frac{(nU)^{\frac{2}{3}}}{\gamma^{\frac{1}{6}}(\rho g)^{\frac{1}{2}}} \quad (2)$$

Diante disso estudou-se o caráter protetor dos revestimentos híbridos contendo 900 ppm de íons Ce(IV) + BPO, ou seja, o revestimento que apresentou o maior efeito barreira com a velocidade de 100 mm/min. Para este estudo foram depositadas uma e três camadas do sol nas velocidades de deposição de 100 mm/min (velocidade utilizada para deposição de todo estudo anterior), 300 e 500 mm/min.

4.4.1 Revestimentos com uma única camada e diferentes velocidades de deposição.

Para facilitar a identificação das amostras preparadas com as diferentes condições experimentais, a nomenclatura utilizada para a discussão foi feita de acordo com a Figura 30 e segue na Tabela VI para as amostras com uma camada e com três camadas.

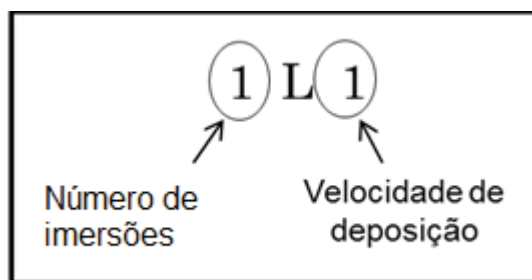


Figura 30: Significado da nomenclatura utilizada para as amostras discutidas neste item.

Tabela VI: Nomenclatura das amostras com uma e três imersões de deposição e diferentes velocidades de retirada.

Velocidade (mm / min)	Número de imersões	
	1	3
100	1L1	3L1
300	1L3	3L3
500	1L5	3L5

Para todas as amostras foi medido o potencial em circuito aberto (OCP) antes e após as medidas de impedância eletroquímica. Os valores obtidos se encontram na tabela abaixo.

Tabela VII: Valores de OCP para as amostras variando-se o número de imersões e a velocidade de emersão, em 0,05 mol L⁻¹ NaCl.

Amostra	Tempo de imersão / h	Eoci / (V vs, Ag/AgCl/KCl3M)	Eocf / V	Espessura / μm
Aço do substrato	1	-0,711	-0,709	—
	6	-0,731	-0,729	
	24	-0,722	-0,720	
Aço estanhado	1	-0,377	-0,378	—
	6	-0,446	-0,448	
	24	-0,522	-0,522	
1L1	1	-0,527	-0,525	0,34
	6	-0,567	-0,566	
	24	-0,578	-0,576	
	48	-0,585	-0,583	
	96	-0,622	-0,621	
1L3	1	-0,423	-0,424	0,21
	6	-0,469	-0,466	
	24	-0,494	-0,492	
	48	-0,499	-0,497	
	96	-0,543	-0,541	
1L5	1	-0,418	-0,416	0,62
	6	-0,617	-0,615	
	24	-0,615	-0,613	
	48	-0,614	-0,612	
	96	-0,617	-0,614	
	144	-0,619	-0,617	
3L1	1	-0,47	-0,468	0,33
	6	-0,527	-0,525	
	24	-0,528	-0,526	
	48	-0,536	-0,368	
	96	-0,558	-0,557	
3L3	1	-0,404	-0,402	0,27
	6	-0,45	-0,447	
	24	-0,459	-0,457	
	48	-0,47	-0,469	
	96	-0,471	-0,469	
3L5	1	-0,598	-0,602	1,32
	6	-0,617	-0,615	
	24	-0,615	-0,613	
	48	-0,614	-0,612	
	96	-0,617	-0,614	
	144	-0,618	-0,617	

Verifica-se que os valores de potencial obtidos para as amostras com revestimento são sempre superiores ao do aço e em muitas condições inferiores ao do aço estanhado nos mesmos tempos de imersão. O potencial do aço do substrato é estável a partir de 1 hora de imersão ao redor de $-0,71 \text{ V/Ag/AgCl/KCl}_{3\text{M}}$, conforme já observado na literatura⁸⁷. Já o aço estanhado utilizado neste trabalho apresenta um potencial em circuito aberto $-0,38 \text{ V/Ag/AgCl/KCl}_{3\text{M}}$ após 1 h de imersão e $-0,52 \text{ V/Ag/AgCl/KCl}_{3\text{M}}$ após 24 h, sugerindo que a camada de óxidos, especialmente de ferro também foi danificada.

Para as amostras com revestimento houve grande variação do potencial em circuito aberto em solução $0,05 \text{ mol L}^{-1} \text{ NaCl}$; o potencial foi dependente do número de imersões e da velocidade de retirada da amostra durante a formação do filme. Em trabalho anterior¹⁹ o potencial em circuito aberto com revestimento híbrido dopado com 50 ppm de íons Ce(IV) sobre aço carbono em solução $0,6 \text{ mol L}^{-1} \text{ NaCl}$ foi $-0,43 \text{ V/Ag/AgCl/KCl}_{3\text{M}}$ após 30 min de imersão; sobre o aço estanhado (CSN) foi $-0,47 \text{ V/Ag/AgCl/KCl}_{3\text{M}}$ no mesmo meio; e o aço estanhado (CSN) sem revestimento apresentou um potencial de $-0,57 \text{ V/Ag/AgCl/KCl}_{3\text{M}}$.

Os revestimentos incluídos neste tópico e depositados a 300 mm/min com 1 e 3 camadas mostraram os maiores valores de potencial em diferentes tempos de imersão, quando comparados aos revestimentos produzidos nas demais condições.

Considerando que estes não são os revestimentos mais espessos, nem os que deram maiores valores de impedância ou de resistência à corrosão, parece não haver uma correlação direta entre a resposta eletroquímica de EIS e os valores de potencial em circuito aberto. Os potenciais mais negativos medidos em circuito aberto foram os obtidos para o revestimento que forneceu a resposta mais resistiva nas medidas de impedância eletroquímica. Esse fato pode estar relacionado ao

crescimento de óxidos na superfície do substrato, sendo que com revestimento mais finos esse crescimento seria maior, justificando o potencial mais positivo. Já para os revestimentos com maior espessura esse crescimento de óxidos seria menor (menor entrada de oxigênio, superfície mais bloqueada,) medindo-se um potencial mais negativo.

4.4.1.1 Amostra 1L1 (uma camada e velocidade de 100 mm/min)

Como pode-se observar o revestimento denominado 1L1, Figura 31, não é uniforme, apresenta pontos com inúmeros defeitos e as marcas de laminação do aço são visíveis indicando um revestimento com baixa espessura.

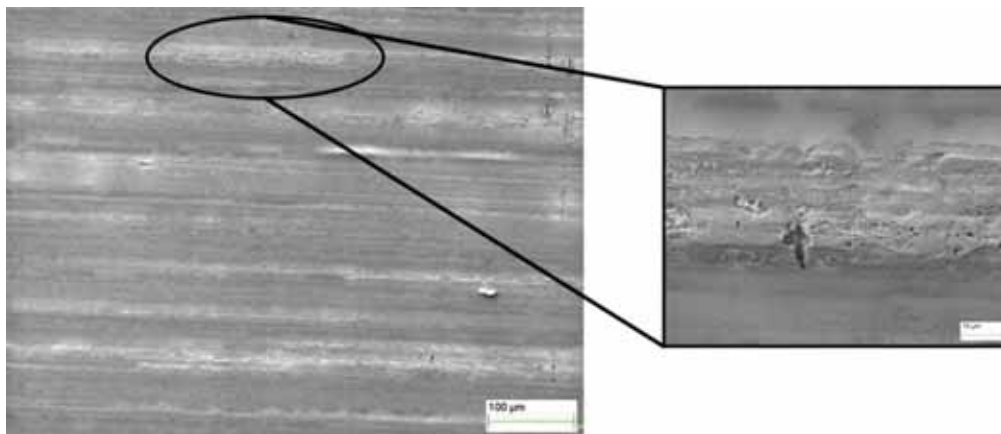


Figura 31: Imagem obtida por microscopia eletrônica da amostra 1L1.

Essa baixa espessura sugerida pelas micrografias é confirmada pela medida de GDOES, Figura 32. Como o GDOES nos permite identificar a composição elementar de uma amostra em profundidade e para se estimar a espessura observa-se a intersecção entre os elementos principais neste caso silício para o revestimento e estanho para o substrato, pois nesse ponto medimos a profundidade

máxima onde se observou a presença do silício em contato com o estanho e estimamos assim a espessura de 0,34 μm .

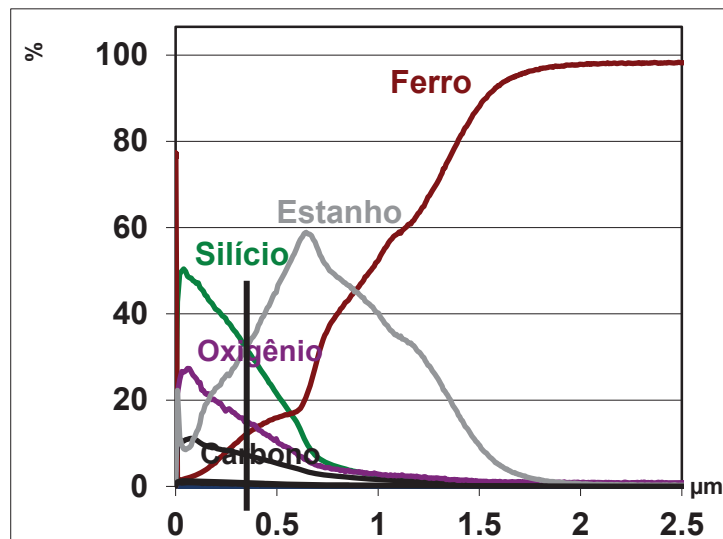
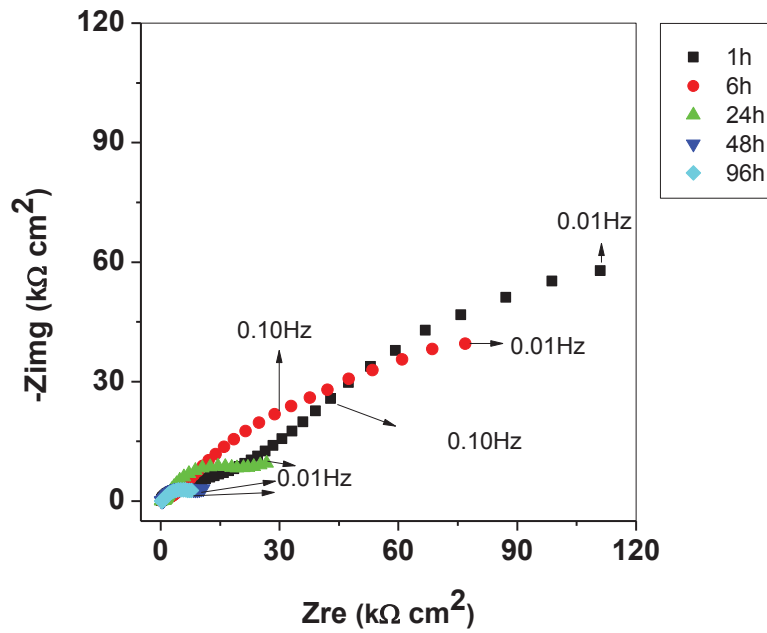
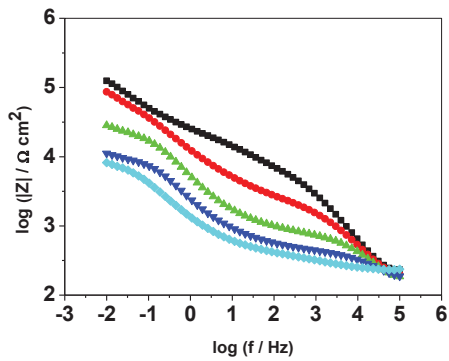


Figura 32: Gráfico de GDOES para a amostra 1L1(900 ppm de Ce(IV) + BPO velocidade de 100 mm/min e 1 imersão).

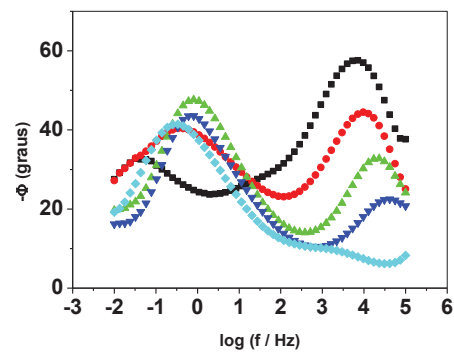
Após esses estudos, medidas de impedância eletroquímica foram realizadas, Figura 33, para se acompanhar qual a durabilidade do efeito barreira conferido por esse revestimento ao substrato. O efeito barreira desse revestimento pode ser observado até 48 h em contato com uma solução de NaCl 0.05 mol L⁻¹ ao se observar a entrada gradativa do eletrólito acompanhado da diminuição do ângulo de fase da constante de tempo em alta frequência (10⁴ Hz), Figura 33c. Ao observarmos o gráfico de Bode |Z|, Figura 33b, notamos que em baixas frequências o valor de |Z| varia significativamente após 6 h em contato com o eletrólito, indicando a ocorrência de fenômenos na superfície do substrato como, por exemplo, a formação de pontos de corrosão. A presença desse fenômeno justifica a diminuição de impedância real observada na Figura 33a.



(a)



(b)



(c)

Figura 33: Diagramas de impedância eletroquímica do revestimento 1L1 em meio de NaCl 0,05 mol L⁻¹ a) plano complexo, b) Bode |Z| c) Bode ângulo de fase.

4.4.1.2 Amostra 1L3 (uma camada e velocidade de 300 mm/min).

Como pode-se observar, o revestimento 1L3, Figura 34, apresenta característica semelhante ao 1L1. Por exemplo, a não uniformidade, apresentando pontos com inúmeros defeitos, as marcas de laminação do aço plenamente visíveis, o que indica um revestimento com baixa espessura.

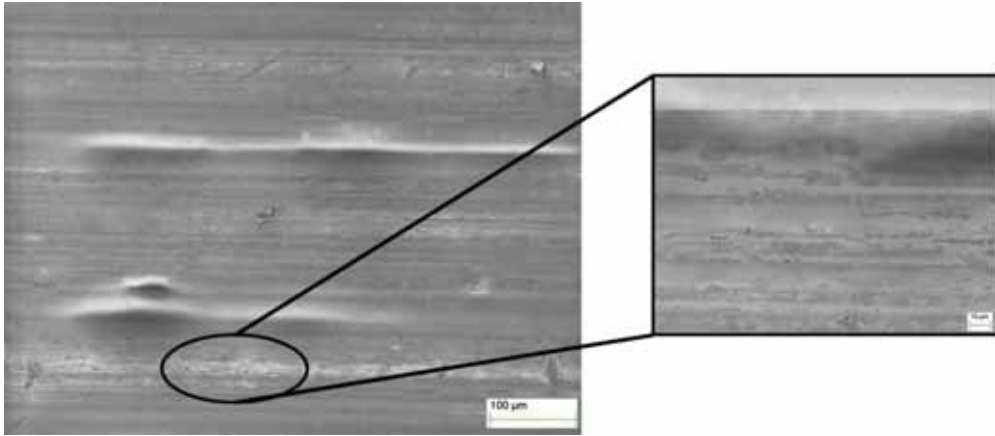


Figura 34: Imagem obtida por microscopia eletrônica da amostra 1L3 indicando regiões com defeitos.

Essa pequena espessura sugerida pelas micrografias é confirmada pela medida de GDOES, Figura 35, na qual também foi utilizada a presença de silício distribuído até a interface com o estanho do substrato, resultado numa espessura estimada em 0.21 μm.

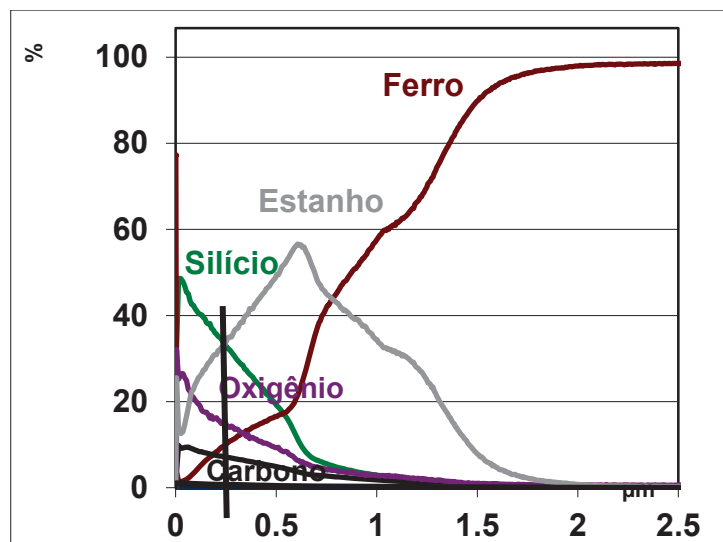
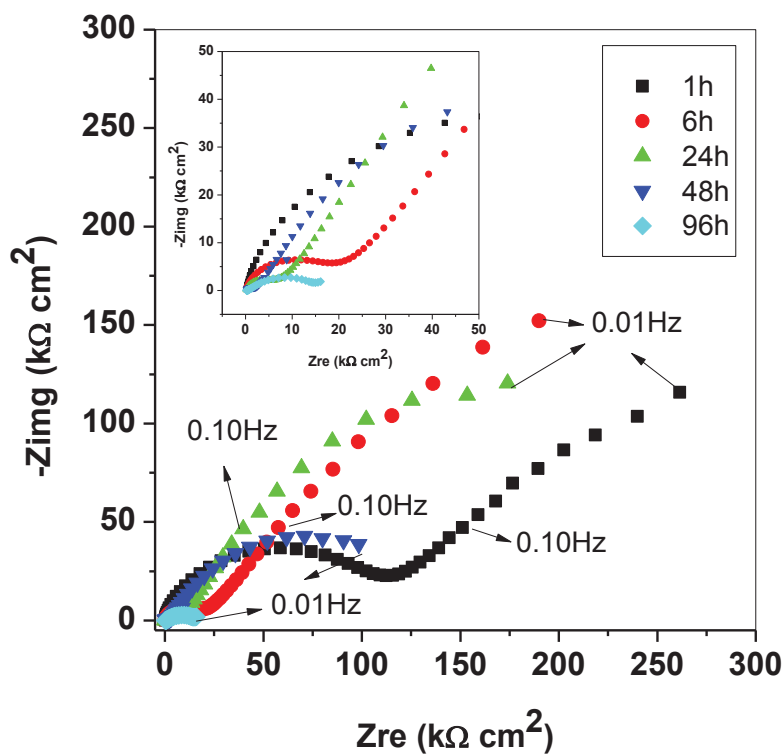


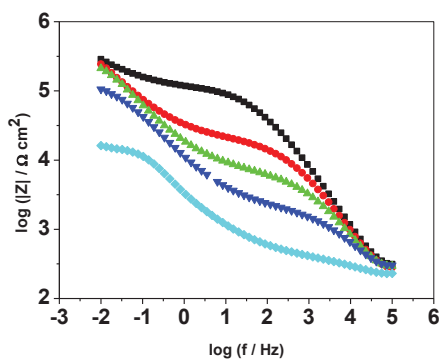
Figura 35: Gráfico de GDOES para a amostra 1L3 (900 ppm de Ce(IV) + BPO velocidade de 300 mm/min e 1 imersão).

Após essas análises, as medidas de impedância eletroquímica foram realizadas, Figura 36, para se avaliar o efeito barreira conferido por esse

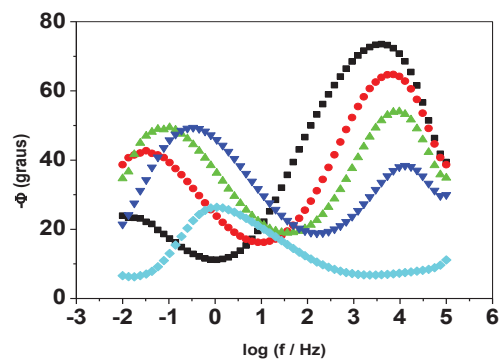
revestimento ao substrato. O efeito barreira desse revestimento pode ser observado novamente até 48 h em contato com uma solução de NaCl 0.05 mol L^{-1} ao acompanhar a diminuição do ângulo de fase da constante de tempo em alta frequência ($\approx 10^4 \text{ Hz}$) para o revestimento, Figura 36c. Ao observarmos o gráfico de Bode - $|Z|$, Figura 36b, nota-se que em altas frequências o $|Z|$ varia significativamente após 48 h em contato com o eletrólito indicando a ocorrência de absorção de água pelo revestimento. Ao observarmos a Figura 36a, notamos que antes das primeiras 24 h ocorre um processo difusional (ângulos de 45°) em alta frequência indicando a permeação do eletrólito no filme.



(a)



(b)



(c)

Figura 36: Diagramas de impedância eletroquímica do revestimento 1L3 em meio de NaCl 0,05 mol L⁻¹ a) plano complexo, b) Bode. |Z| c) Bode ângulo de fase.

4.4.1.3 Amostra 1L5 (uma camada e velocidade de 500 mm/min)

A amostra 1L5, Figura 37, apresenta uma superfície mais bem coberta, não observou-se defeitos como nas anteriores, o que indica a possibilidade de se ter uma espessura maior entre os revestimentos observados até aqui.

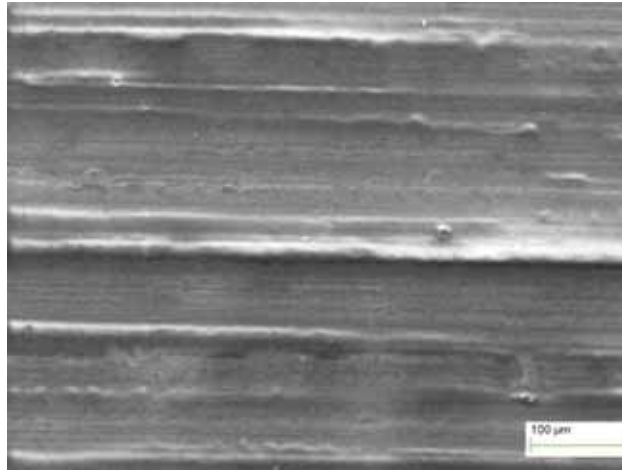


Figura 37: Imagem obtida por microscopia eletrônica da amostra 1L5.

Como sugerido pela micrografia, o revestimento mais espesso obtido dentre os com uma camada foi o 1L5, com velocidade de deposição de 500 mm/min, com espessura medida por GDOES de 0,62 μm, Figura 38.

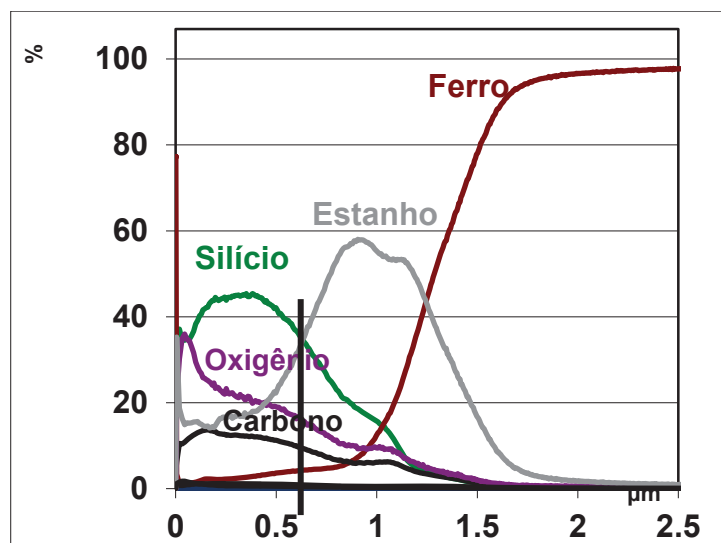
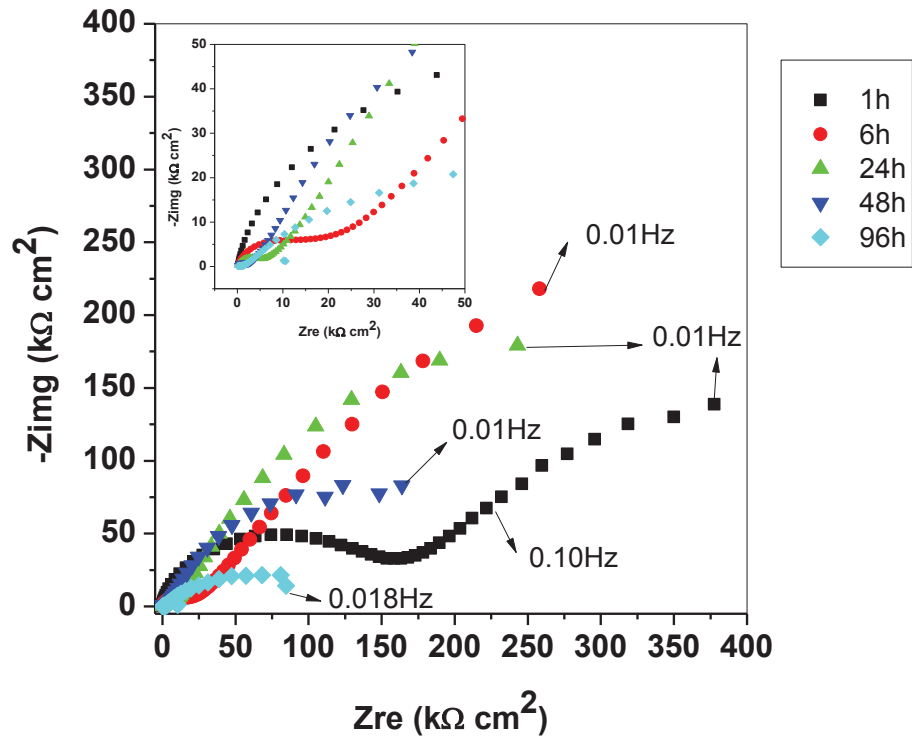


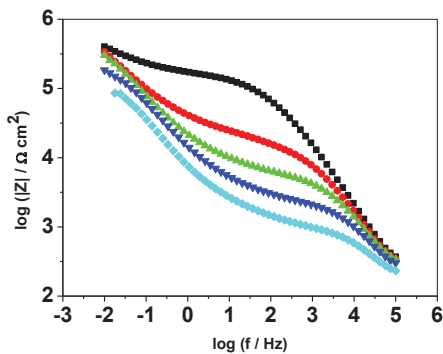
Figura 38: Gráfico de GDOES para a amostra 1L5 (900 ppm de Ce(IV) + BPO velocidade de 500 mm/min e 1 imersão).

Essa maior espessura conferiu à amostra 1L5 o maior efeito barreira, pois a superfície, como observado pelas micrografias de todos os revestimentos observados até esse ponto apresentaram regiões com muitos defeitos sendo então

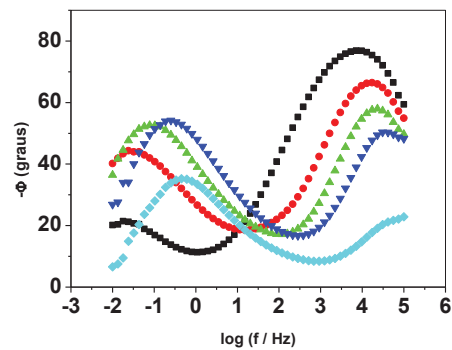
atribuído ao aumento de espessura a proteção temporária demonstrado pelos diagramas de impedância eletroquímica, Figura 39. Observa-se que o revestimento mantém a propriedade de efeito barreira até 96 h em contato com uma solução de NaCl 0,05 M, e a entrada gradativa do eletrólito foi novamente acompanhada com a diminuição do ângulo de fase da constante de tempo do revestimento em alta frequência ($\approx 10^4$ Hz), Figura 39c. Ao observarmos o gráfico de Bode - $|Z|$, Figura 39b, nota-se que em baixas frequências o valor de $|Z|$ varia pouco com o tempo de imersão, indicando a capacidade do revestimento em manter o efeito barreira por um tempo mais longo. Ao observarmos a Figura 39a, notamos que nas primeiras 48h ocorre um processo difusional (ângulos de 45°) em alta frequência indicando a permeação gradativa do eletrólito no filme.



(a)



(b)



(c)

Figura 39: Diagramas de impedância eletroquímica dos revestimentos 1L5 em meio de NaCl 0,05 mol L⁻¹ **a)** diagrama de impedância no plano complexo, **b)** Bode - |Z| **c)** Bode ângulo de fase.

4.4.2 Revestimentos com três camadas e diferentes velocidades de deposição

4.4.2.1 Amostra 3L1 (três camadas e velocidade de 100 mm/min)

A superfície observada através da micrografia da amostra 3L1, Figura 40, não é uniforme, apresenta pontos com inúmeros defeitos, marcas de laminação do aço

são visíveis, isto é, características muito semelhantes às observadas para a amostra 1L1, indicando novamente um revestimento com baixa espessura.

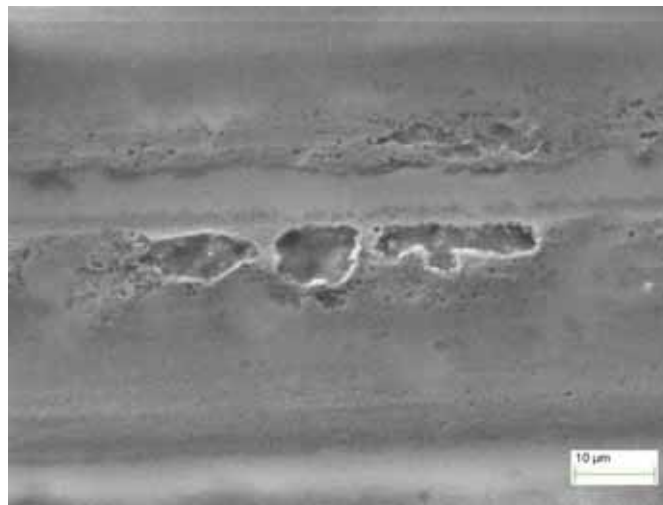


Figura 40: Imagem obtida por microscopia eletrônica da amostra 3L1 indicando regiões com presença de defeitos.

Como sugerido pela micrografia à medida de GDOES, Figura 41, mostrou que o revestimento presente na amostra 3L1 possui uma espessura de $0,33\ \mu\text{m}$. Essa espessura é praticamente a mesma medida para a amostra com apenas uma camada de deposição ($0,34\ \mu\text{m}$) indicando que nessa velocidade de deposição o número de camadas não influenciou na espessura do revestimento.

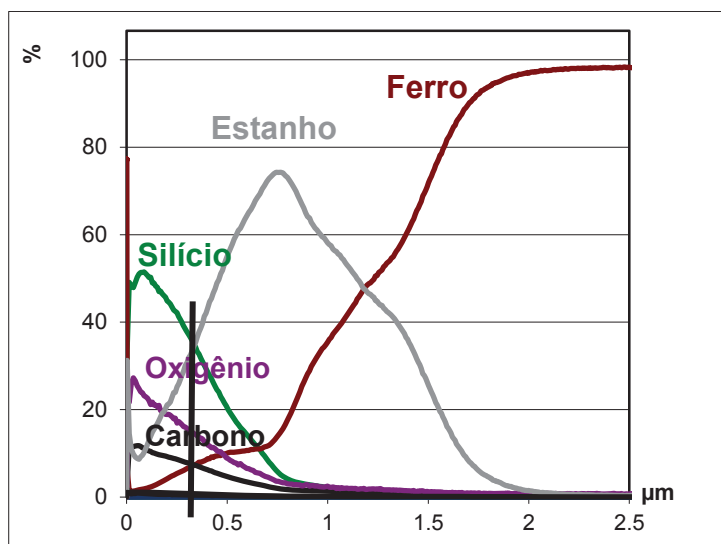
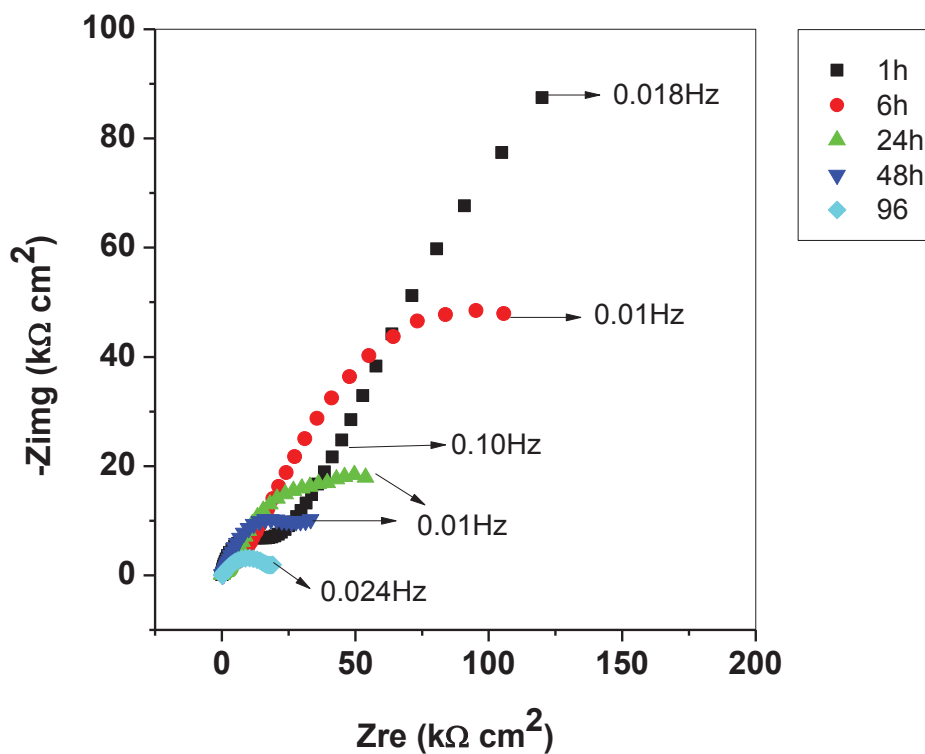
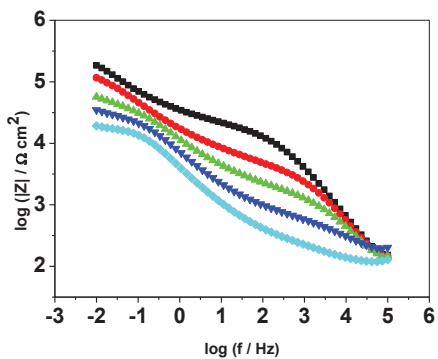


Figura 41: Gráfico de GDOES para a amostra 3L1(900 ppm de Ce(IV) + BPO velocidade de 100 mm/min e 3 imersões).

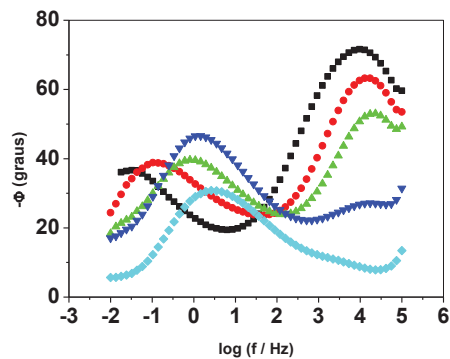
Essa semelhança quanto à espessura também se observa nas medidas de impedância, Figura 42, nas quais pode-se ressaltar um comportamento até menos protetor do que o medido para a amostra com uma camada. A impedância, Figura 42a, observada para 3L1 é ligeiramente menor do que para a 1L1 nos mesmos tempos de imersão. Exemplo, com 1 hora os valores de impedância real foram $1,2 \times 10^5$ e $1,5 \times 10^5 \Omega \text{ cm}^2$, e com 24 h de imersão foram 6×10^4 e $3 \times 10^4 \Omega \text{ cm}^2$ respectivamente. Esse menor caráter protetor também é observado na medida de Bode ângulo de fase, Figura 42c, no qual a diminuição do ângulo de fase da constante de tempo em alta frequência indica que após 24 h em contato com a solução o efeito barreira do revestimento não apresenta mais um empecilho para a penetração da solução permitindo a entrada do eletrólito sem qualquer dificuldade.



(a)



(b)



(c)

Figura 42: Diagramas de impedância eletroquímica dos revestimentos 3L1 em meio de NaCl 0,05 mol L⁻¹ a) plano complexo, b) Bode - |Z|, c) Bode ângulo de fase.

4.4.2.2 Amostra 3L3 (três camadas e velocidade de 300 mm/min)

De acordo com a micrografia da amostra 3L3, Figura 43, observou-se uma superfície com defeitos, as marcas de laminação ainda são visíveis, o que sugere novamente que a espessura desse revestimento é baixa.

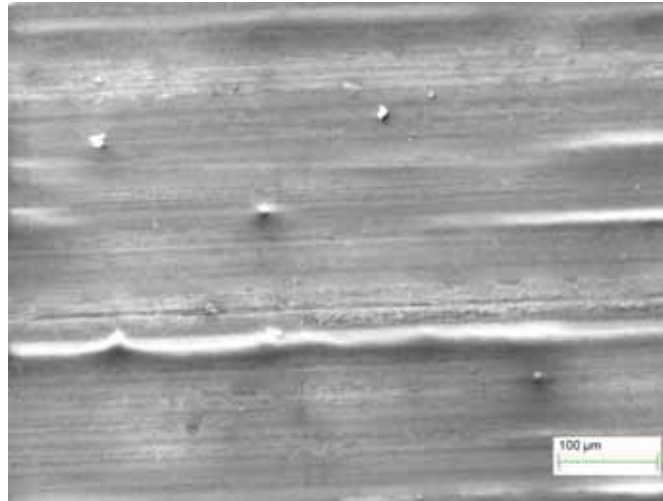


Figura 43: Imagem obtida por microscopia eletrônica da amostra 3L3.

O gráfico da análise por GDOES, Figura 44, confirma que a espessura desse revestimento 3L3 é próxima de 0,27 µm, ligeiramente maior do que a medida para a mesma velocidade, mas com uma camada (0,21 µm). Essa proximidade nas espessuras sugere que as seguidas imersões que compõem o revestimento não se sobrepõem a cada imersão, permanecendo apenas a última camada depositada, ou seja, basicamente apenas uma camada.

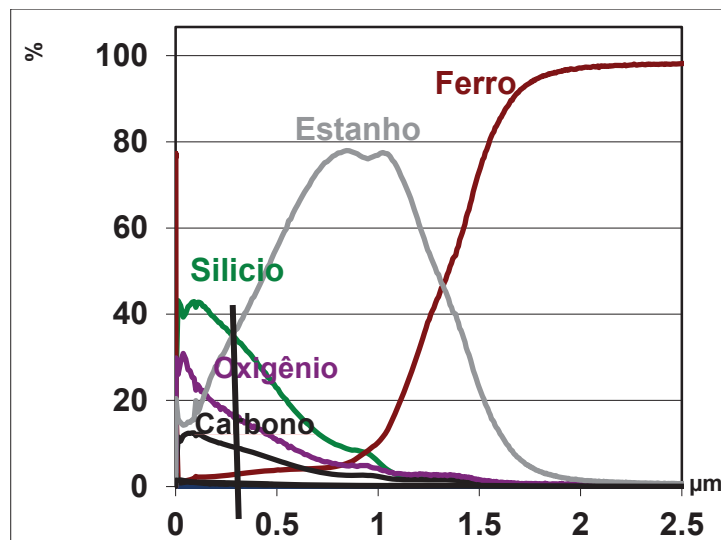
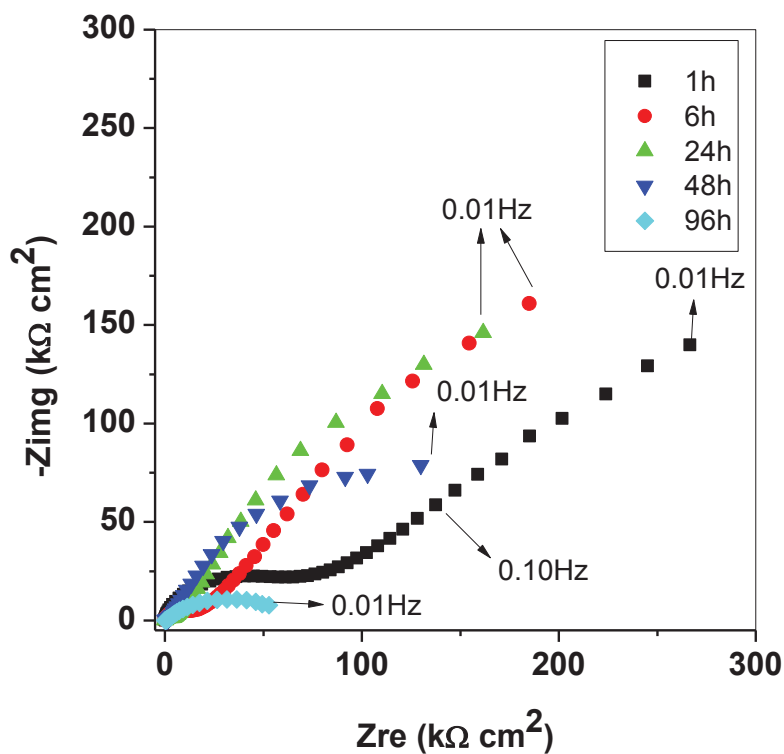
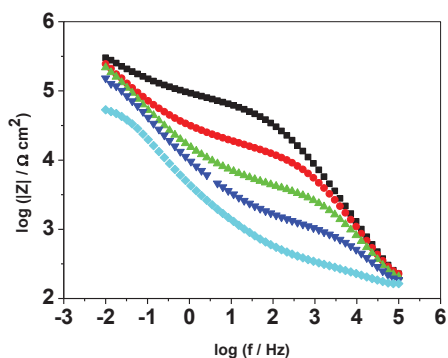


Figura 44: Gráfico de GDOES para a amostra 3L3 (900 ppm de Ce(IV) + BPO velocidade de 300 mm/min e 3 imersões).

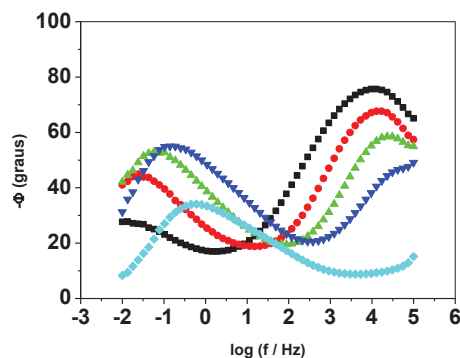
Essa semelhança entre os revestimentos 3L3 e 1L3 também se confirma nas medidas de impedância eletroquímica, Figura 45. Os gráficos de impedância no plano complexo (Figura 45a) mostram valores de impedância real ligeiramente superiores aos observados para 1 camada. Os gráficos do módulo de impedância, Figura 45b mostram valores de impedância muito próximos para 1 e 3 camadas, por exemplo, com 1 h de imersão ambos apresentam $|Z|$ da ordem de $3 \times 10^5 \Omega \text{ cm}^2$ e com o tempo de imersão são próximos e ligeiramente superiores aos obtidos com a amostral 3L1. Nos gráficos de Bode ângulo de fase, o ângulo de fase para a constante de tempo em alta frequência diminui gradativamente e em 48 h ainda apresenta um efeito barreira que não é mais observado em 96 h de imersão.



(a)



(b)



(c)

Figura 45: Diagramas de impedância eletroquímica dos revestimentos 3L3 em meio de NaCl 0,05 mol L⁻¹ a) plano complexo, b) Bode - |Z| c) Bode ângulo de fase.

4.4.2.3 Amostra 3L5 (três camadas e velocidade de 500 mm/min)

De acordo com as micrografias da amostra 3L5, Figura 46, observou-se um recobrimento mais homogêneo, acúmulo de locução formando aglomerados, as linhas que observou-se sugerem regiões com espessura maior de filme e notamos também aglomerados do próprio revestimento que permaneceu na superfície.

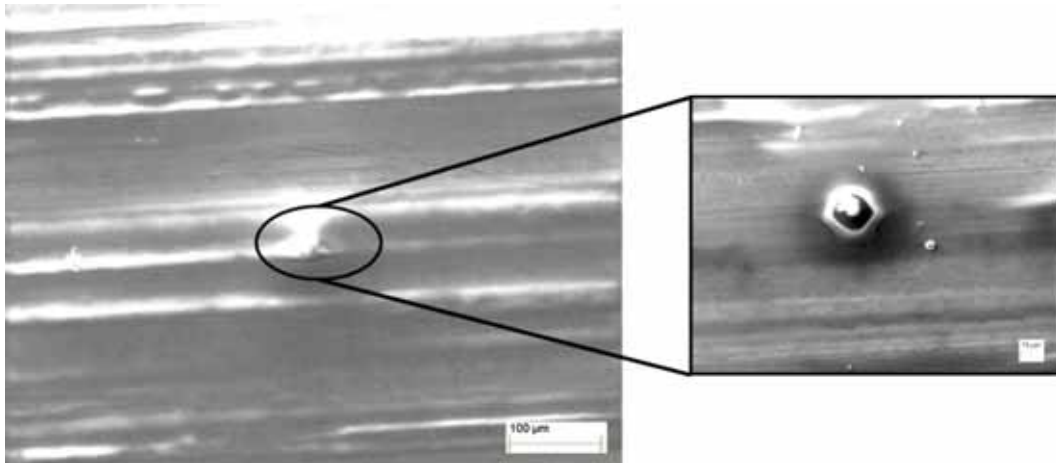


Figura 46: Imagem obtida por microscopia eletrônica da amostra 3L5 indicando uma superfície mais espessa com aglomerados da solução do revestimento.

A espessura obtida a partir da medida de GDOES, Figura 47, foi de $1,32\ \mu\text{m}$ confirmando a maior espessura sugerida pela micrografia. Esse aumento na espessura está relacionado com uma velocidade de retirada mais rápida, que de acordo com a equação de Landau-Levich, equação 2, mostra que a velocidade de retirada é diretamente proporcional à espessura. Outro fator que pode ter influenciado neste caso seria o número de imersões. Ao contrário do que se observou anteriormente quando se manteve a velocidade constante e variou-se apenas o número de imersões, a espessura desse filme foi maior do que o dobro da obtida com uma imersão ($1,32\ \mu\text{m}$ e $0,61\ \mu\text{m}$, respectivamente). Essa variação pode estar relacionada com o fato da camada anterior à deposição sucessiva ser mais espessa e a nova imersão não conseguir se dissolver totalmente. Assim estaria se depositando uma nova camada sobre parte da anterior e por isso se obteve apenas o dobro e não o triplo (três camadas) dos valores obtidos com uma única imersão.

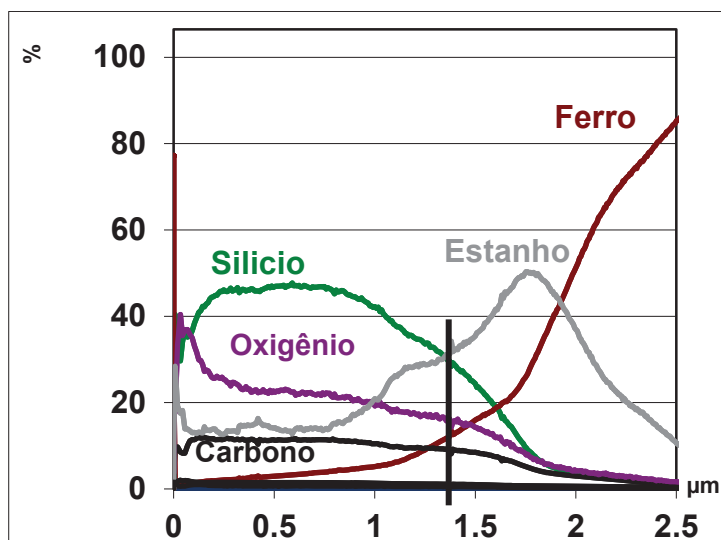
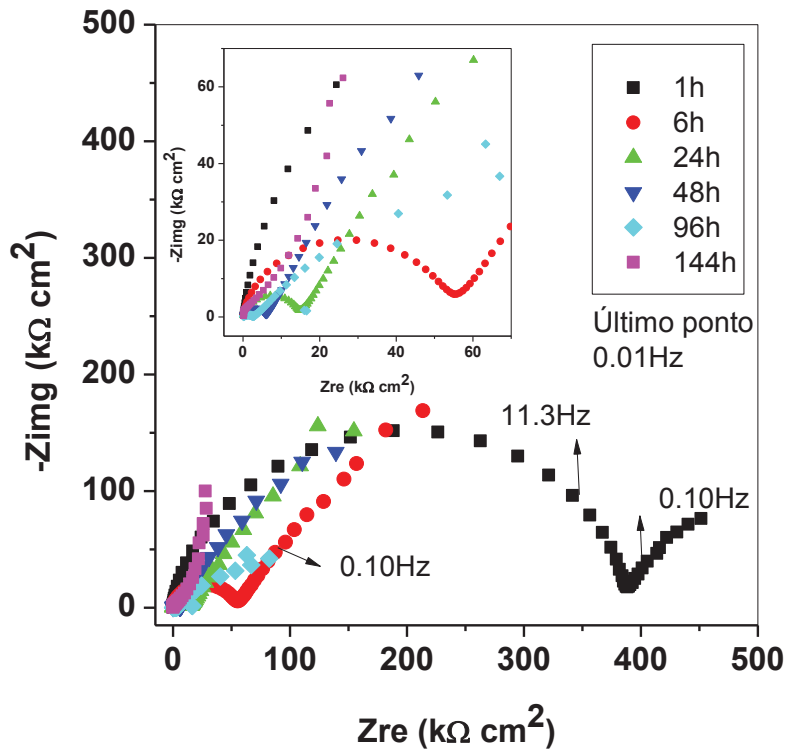
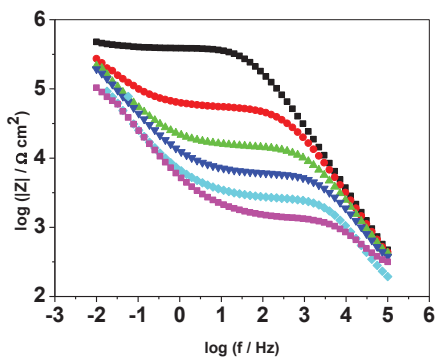


Figura 47: Gráfico de GDOES para a amostra 3L5 (900 ppm de Ce(IV) + BPO velocidade de 500 mm/min e 3 imersões).

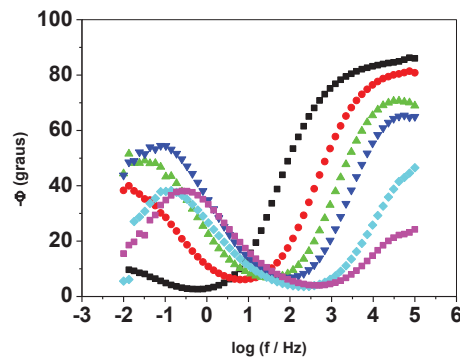
Esse aumento de espessura aumentou também o efeito barreira desse revestimento. A partir das medidas de impedância eletroquímica com o tempo observou-se que a impedância real, Figura 48a, desse filme foi maior que $4 \times 10^5 \Omega \text{ cm}^2$ para uma hora em contato com o eletrólito. Após 6 horas essa impedância se reduz para próximo de $2 \times 10^5 \Omega \text{ cm}^2$ e vai diminuindo gradativamente. Essa diminuição pode ser acompanhada tanto pela diminuição do ângulo de fase da constante de tempo em altas frequências (ângulo de fase diminui com o passar do tempo permanecendo visível e independente por mais de 144 h), Figura 48c como pela diminuição do $|Z|$, Figura 48b, deslocamento do patamar. Observou-se também que embora o patamar se desloque, em baixas frequências não se tem mudanças significativas indicando que o eletrólito não atingiu a superfície do substrato. Esse efeito na superfície passa a ser observado ligeiramente após 96 h em contato com a solução.



(a)



(a)



(c)

Figura 48: Gráficos de impedância eletroquímica dos revestimentos 3L5 em meio de NaCl 0,05 mol L⁻¹ **a)** diagrama de impedância no plano complexo, **b)** Bode - |Z| **c)** Bode ângulo de fase.

4.4.3 Estudo qualitativo da capacitância dos revestimentos

Ao se avaliar o comportamento da impedância em alta frequência é possível obter informações sobre as propriedades isolantes dos revestimentos. Ao aplicar esta abordagem em função do tempo de imersão é possível seguir o comportamento eletroquímico estritamente correlacionado com as propriedades do

revestimento⁸¹. Neste caso, a frequência escolhida para o cálculo da capacitância do revestimento foi de 10^4 Hz. Considerando-se o revestimento depositado no aço estanhado como o material do isolante de um capacitor de placas paralelas em que as placas ideais formadas pelo substrato e que ocorra a distribuição de carga entre o revestimento e a solução eletrolítica. A capacitância do revestimento pode ser calculada utilizando a equação 3⁸¹.

$$C = \frac{\varepsilon_0 \varepsilon_r \cdot S}{h} \quad (3)$$

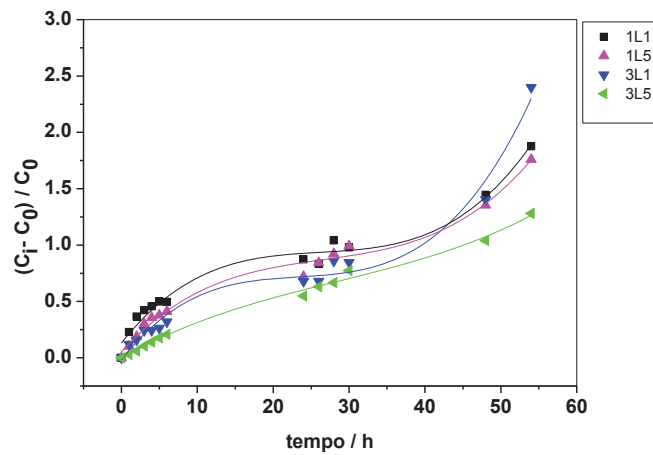
Onde ε_0 é a permissividade do vácuo, ε_r é a permissividade relativa do revestimento, S é a área exposta ao eletrólito, e h, a espessura do revestimento. Uma vez que a permissividade relativa de filmes híbridos é fortemente influenciada pela absorção de água, a capacitância desse revestimento tende a aumentar em função do tempo de imersão. O valor da capacitância pode ser extraído a partir da equação 4 do módulo de impedância para capacitores^{80,81}:

$$|Z_c| = \frac{1}{\omega C} \quad (4)$$

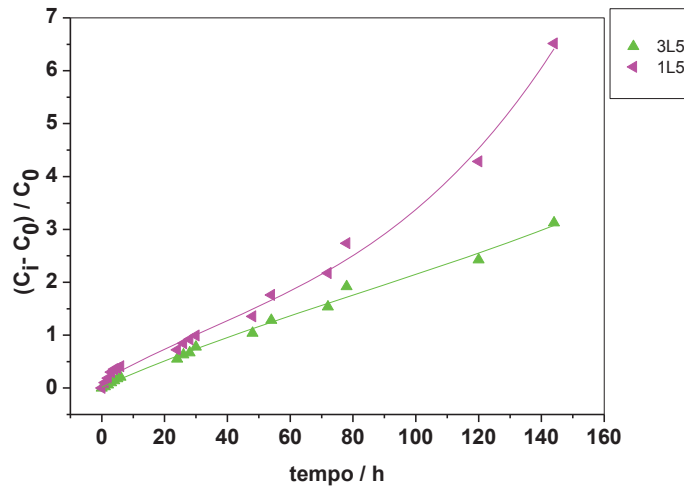
Nesta equação o $|Z_c|$ utilizado foi o medido na frequência (ω) de 10^4 Hz. Esta capacitância obtida pode ser expressa na forma de uma capacitância normalizada⁸¹, C_N equação 5:

$$C_N = \frac{C_{(i)} - C_{(0)}}{C_{(0)}} \quad (5)$$

onde $C_{(i)}$ é a capacitância do filme no tempo i e $C_{(0)}$ é a capacitância medida inicialmente. A Figura 49 mostra a capacitância do filme normalizada versus a capacitância inicial como uma função do tempo de imersão.



(a)



(b)

Figura 49: Gráficos de capacitância normalizada em relação à capacitância inicial como função do tempo de imersão: a) até 54 h, b) até 144 h.

É bem conhecido que a água de absorção pode ser associada com a difusão não reversível da água através do revestimento. A capacitância do revestimento aumenta devido à contribuição da quantidade de água preenchendo os espaços vazios no interior do filme. Ao considerar as tendências apresentadas na Figura 49a, a absorção de água em primeiro lugar é muito limitada por todos os revestimentos.

No entanto, a capacitância do revestimento 3L5 mostra um aumento mais limitado (Figura 49b) em relação à que é exibida por outros revestimentos, provavelmente devido à sua maior espessura.

Outros autores^{81,82} observaram um comportamento semelhante com um aumento da capacitância com a entrada de água indicando uma diminuição do efeito barreira para outros revestimentos e substratos.

4.4.4 Conclusão parcial

Dentre os revestimento estudados com uma imersão o que apresentou maior caráter protetor foi o filme com velocidade de emersão de 900 mm/min.

Também com a velocidade de 900 mm/min o filme com 3 imersões foi o que teve maior caráter protetor.

Dentre todos os revestimentos testados o mais protetor e com potencial de ser utilizado como proteção temporária foi o com 3 camadas e velocidade de 900 mm/min.

O número de imersões influenciou apenas na amostra com velocidade de 900 mm/min nas demais os revestimentos com uma e três imersões apresentaram comportamentos semelhantes sendo pouco protetores.

4.5 Circuitos equivalentes mais frequentemente utilizados no estudo desses revestimentos híbridos e estudo inicial de ajuste de alguns dados experimentais

Para muitos sistemas a interpretação de medidas de impedância eletroquímica (EIS) geralmente é feita através da correlação dos dados de impedância com um circuito elétrico equivalente que representa os processos físicos e químicos que estão ocorrendo no sistema em investigação. O maior problema em se utilizar circuitos equivalentes é decidir qual, dentre uma infinidade de possibilidades representa física e quimicamente o sistema estudado.

Se um filme depositado sobre uma superfície metálica bloqueia parte da superfície, equação 6, com um grau de cobertura (θ) independente do potencial e perfeitamente isolante, a superfície não bloqueada será igual a $(1-\theta)$ e este sistema pode ser descrito com um circuito formado por dois subcircuitos (RC) dispostos em paralelo⁷⁹. Não havendo transporte de massa, o circuito que descreve o espectro de impedância incluindo a resistência em série é representado na Figura 50, onde R_s é a resistência do eletrólito, R_1 a resistência do revestimento, C_1 é a capacitância do filme, R_2 a impedância Faradáica da área ativa e C_2 é a capacitância da dupla camada elétrica da área ativa. Se nenhuma das capacitâncias puder ser negligenciada a capacitância total será dada por:

$$C = \theta C_1 + (1-\theta)C_2 \quad (6)$$

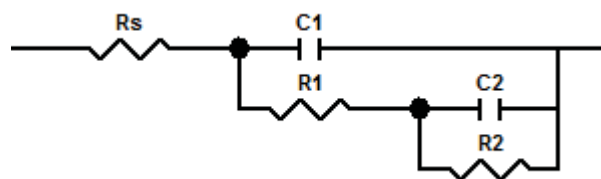


Figura 50: Esquema exemplificando o circuito para revestimentos perfeitamente isolantes que cobrem parcialmente a superfície metálica do eletrodo.

Um circuito equivalente similar pode representar um eletrodo coberto com uma camada porosa inerte em que o filme pode ser considerado espesso e com grau de cobertura próximo a unidade. Neste caso todos os parâmetros têm o mesmo significado anterior, porém R_1 representará a resistência do eletrólito dentro do poro⁸⁰⁻⁸⁶.

Quando ajustamos os circuitos para revestimentos reais, geralmente é necessário adicionar mais componentes como CPE (elemento de fase constante), indutores ou elementos de Warburg (W) para representar fisicamente o processo

ocorrendo na interface metal/solução⁸⁰. O CPE é geralmente utilizado no lugar da capacitância, uma vez que representa capacitores não ideais, e modela a distribuição de capacitâncias de determinada interface, distribuição esta consequência, por exemplo, da rugosidade, heterogeneidades da superfície etc.⁸⁰,

85, 86

Para revestimentos mais complexos como os híbridos dopados com cério sobre aço estanhado estudados por Suegama *et al.*²¹ foram ajustados dois tipos de circuitos, para tempos curtos e longos de imersão respectivamente (Figura 51).

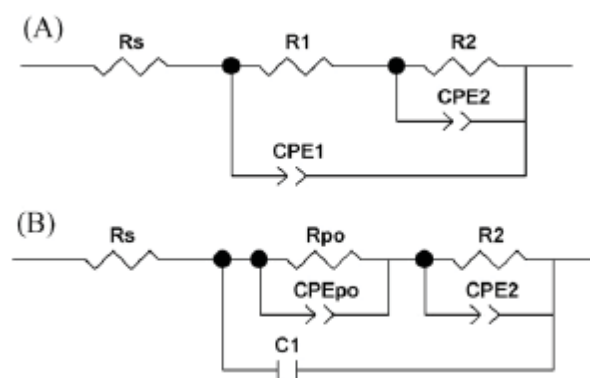


Figura 51: Circuitos equivalentes ajustados para sistemas de aço estanhado com revestimento híbrido de PMMA com íons cério: A) para tempos curtos, B) para tempos longos²¹.

Para tempos curtos de imersão foi ajustado o circuito com dois subcircuitos em cascata (Fig. 51A) atribuídos às respostas em alta frequência, R_1CPE_1 , do revestimento mais a camada de óxido de estanho da superfície, e em baixas frequências ao substrato metálico (interface solução/aço estanhado e aço), R_2CPE_2 .

O CPE é formado por dois parâmetros, o $CPE-P$, ou n , que é o expoente, que ao assumir valores iguais a 1 corresponde a uma resposta de um capacitor ideal; igual a 0,5 sugere respostas difusíonais, ou a presença de poros quando em

alta frequência; e possui valores intermediários quando o sistema que representa é heterogêneo, rugoso ou não possui uma distribuição homogênea de capacitâncias.

O parâmetro CPE-T, que pode ser representado por Y , está associado à admitância do material a que o circuito está relacionado. O elemento R1 observado no circuito corresponde à resistência elétrica do revestimento e da camada de óxido de estanho. Já o elemento R2 está associado a respostas da interface metálica do substrato, provavelmente uma resistência de transferência de carga.

Com o aumento nos tempo de imersão esse circuito (Figura 51A) não ajusta com perfeição os resultados experimentais, sendo necessária a introdução um novo conjunto de elementos (Figura 51B). Os elementos, R_{po} e CPE_{po} foram adicionados no lugar onde se observava apenas a resistência R1 do filme. Esse novo conjunto de parâmetros indica que com o passar do tempo ocorre a formação de poros na interface revestimento / substrato que introduz novos valores de resistência, relacionados às reações nas paredes do poro ativo e um caráter difusional devido aos produtos de corrosão formados. A Figura 52 ilustra os fenômenos que ocorrem no sistema revestimento / aço estanhado (CSN), aço em meio de cloreto à medida que aumenta o tempo de imersão.

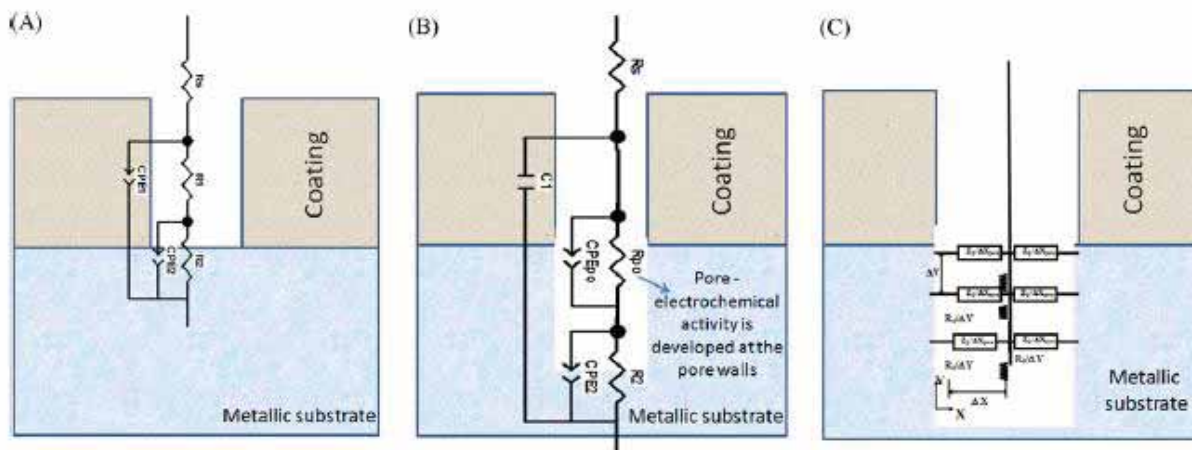


Figura 52: Esquema de uma amostra com substrato metálico recoberto por filme híbrido associado aos circuitos para (A) tempos curtos, (B) tempos longos, (C) circuito equivalente para reações dentro dos poros²¹.

Há casos em que um elemento de Warburg (W) deve ser associado aos demais no circuito. Isso ocorre quando o fenômeno de difusão se destaca. A complexidade do sistema requer a utilização de circuitos equivalentes mais complexos podendo ser mais difícil o ajuste aos dados experimentais e a interpretação quantitativa dos resultados. Um exemplo dessa utilização foi discutido por Sakai *et al.*⁶⁷ que estudaram revestimentos formados por cada componente utilizado nos filmes híbridos sobre aço estanhado (mesmo utilizado nesta tese) para entender qual a importância deles no revestimento final. Os elementos presentes nesses circuitos são, R_s que é atribuído à resistência do eletrólito, $CPE_{(coat)}$ que é composto pela capacitância do filme, Y ($CPE-T$), e um expoente n ($CPE-P$), $R_{(po)}$ que é atribuído à resistência no poro, $CPE_{(di)}$ representa a capacitância na dupla camada e o elemento de Warburg, W_s , que indica difusão de produtos de corrosão que pode ser finita quando o valor do elemento $W-P$ que compõe o Warburg é igual a 0,25 ou infinita quando esse mesmo parâmetro é igual a 0,5. Sendo o melhor revestimento encontrado por Sakai⁶⁷ foi o formado com TEOS e MPTS, (TM) cujos circuitos ajustados estão representados nas Figuras 50B e 50C. Para tempos de 1 h

de imersão o melhor ajuste foi o similar a revestimentos homogêneos, sendo composto por 2 sub circuitos dispostos em cascata relacionados à resposta do revestimento, em alta frequência, ($CPE_{(coat)}$ e $R_{(po)}$) e em baixa frequência ao substrato ($CPE_{(dl)}$ e $R_{(ct)}$). Com o aumento do tempo de imersão, 24 a 96 h o melhor ajuste encontrado foi com o circuito presente na Figura 53C, no qual um elemento de Warburg foi adicionado indicando que o eletrólito já está reagindo com o substrato devido à presença de trincas ou defeitos no revestimento, que foram observados por AFM.

Para o revestimento contendo MMA e MPTS, MM7, o circuito ajustado para tempos até 72 h encontra-se na Figura 53C, o que indicou que desde o início esse revestimento apresentou trincas que permitiram a penetração do eletrólito ocasionando uma difusão por essas trincas. Com 96 h de imersão o circuito ajustado foi o representado na Figura 53D, indicando que a difusão ocorre por todos os poros do substrato não apenas pelas trincas como em tempos menores. Já para as amostras contendo TEOS, MPTS e MMA o circuito ajustado para tempos de 1 h está mostrado na Figura 53A, onde observou-se a presença de um Warburg no lugar dos elementos correspondentes ao substrato. Esse novo elemento representa o transporte de espécies eletroquimicamente ativas pelos inúmeros defeitos observados na superfície. Para 24 h o circuito corresponde ao da Figura 53B, e com 96 h foi ajustado o circuito presente na Figura 53D, que indica uma superfície deteriorada na qual os processos de difusão estão presentes em todo o filme⁶⁷.

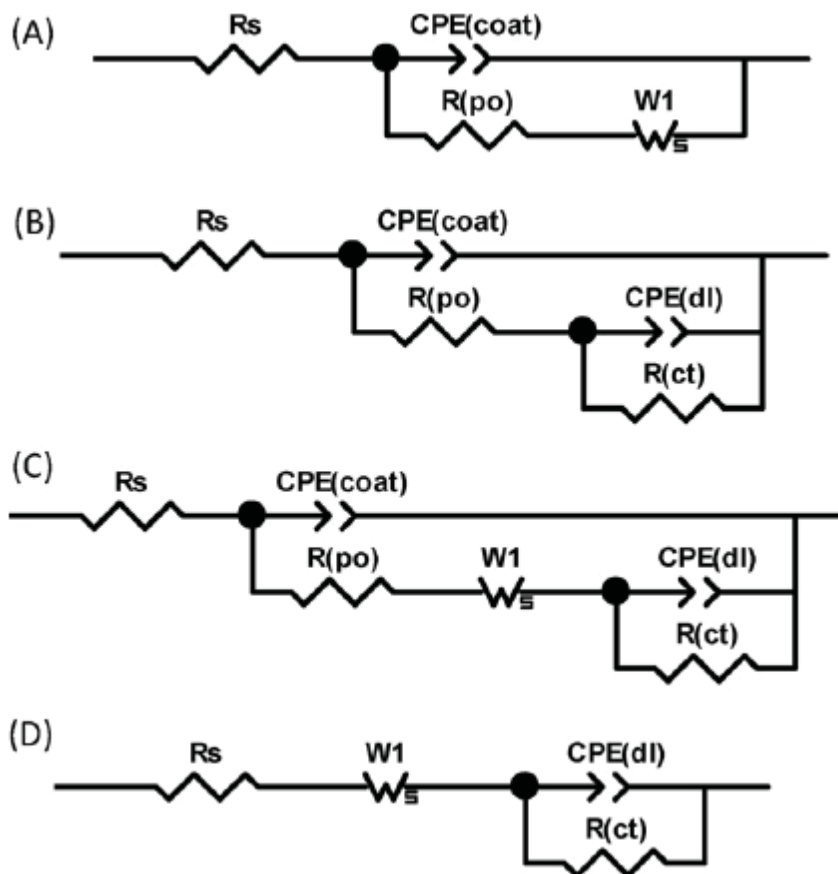


Figura 53: Ajustes dos circuitos para filmes em contato com o eletrólito em tempos curtos de imersão (A) e (B) e para tempos longos de imersão (C) e (D)⁶⁷.

Para o revestimento que apresentou um melhor efeito barreira, 900 ppm de Ce(IV) 500 mm/min e 3 imersões, e para o substrato foram ajustados circuitos elétricos equivalentes presentes na Figura 54. Os gráficos estão representados nas figuras 55 e 56 respectivamente. Os valores de cada elemento podem ser observados na tabela 7, sendo R_s a resistência da solução para todos os circuitos.

Através desse ajuste podemos observar que para as primeiras horas em contato com o eletrólito o substrato foi ajustado com dois sub circuitos em cascata, Figura 54a. Foi ajustado um CPE em paralelo com R_2 , que pode estar relacionado ao estanho presente na superfície. Para o segundo sub circuito, foi ajustado um C em paralelo com R_2 , que sugere a capacitância da dupla camada elétrica das

regiões com o aço exposto e sua resistência. Após 24 h em imersão, observa-se que o EC presente ajustado, Figura 54b, na qual o segundo sub circuito some permanecendo apenas um, indicando que a contribuição inicial do estanho foi superada pela formação produtos de corrosão do aço do substrato.

Para o revestimento 3L5, o EC que melhor ajustou, Figura 54c possui dois sub circuitos em cascata, sendo que o primeiro CPE1 e R2, podem estar relacionados ao revestimento. O segundo CPE2 e R3 podem estar relacionados com reações que ocorram no interior dos poros desse revestimento. Essa configuração de circuito permanece constante para todos os tempos de imersão estudados (até 144h).

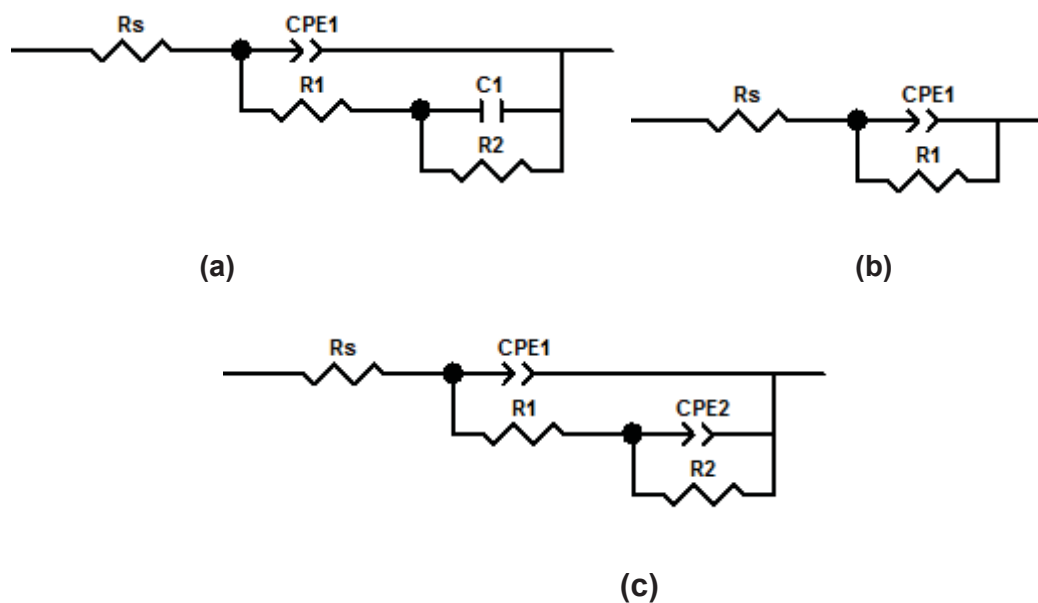
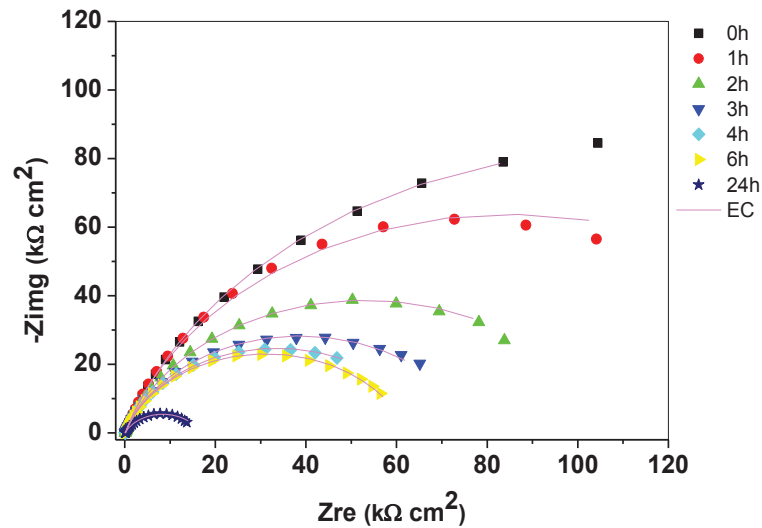


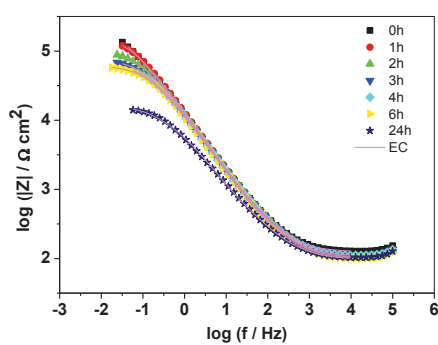
Figura 54: Ajustes dos circuitos para o substrato e amostra 3L5 (melhor efeito barreira) em contato com o eletrólito NaCl 0.5 mol L⁻¹. Para tempos curtos de imersão do substrato (a), tempos longos de imersão do substrato (b) e para as 144h acompanhadas do revestimento 3L5 (c).

Os ajustes foram bons com χ^2 da ordem de 10^{-3} para o revestimento 3L5 e de 10^{-4} para o substrato.

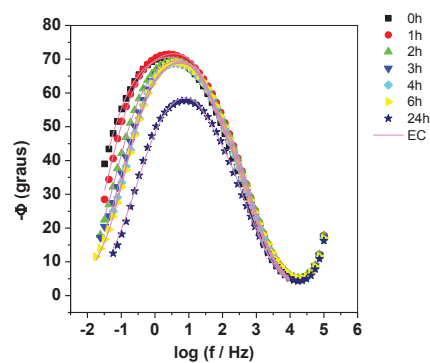
Uma análise mais detalhada de cada elemento e sua atribuição exata ainda esta sendo realizada para melhor entendimento da ação desses revestimentos como protetores temporários do aço estanhado contra a corrosão



(a)

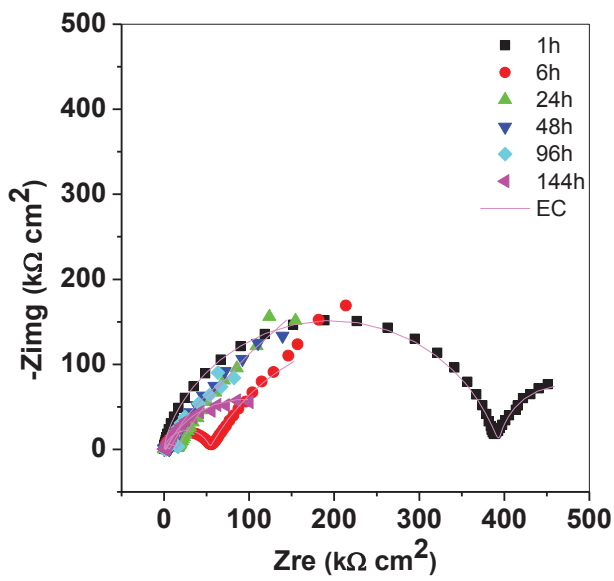


(b)

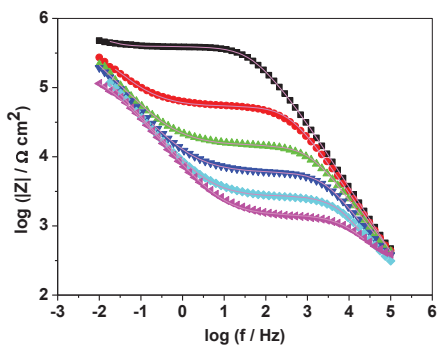


(c)

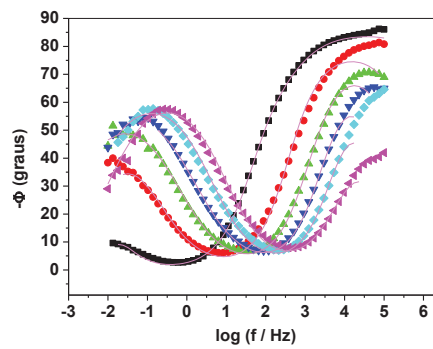
Figura 55: Diagramas de impedância eletroquímica em meio de $\text{NaCl } 0,05 \text{ mol L}^{-1}$ com os ajustes de circuito equivalente para o substrato aço estanhado. **a)** diagrama de impedância no plano complexo, **b)** Bode - $|Z|$ **c)** Bode ângulo de fase.



(a)



(b)



(c)

Figura 56: Diagramas de impedância eletroquímica em meio de NaCl 0,05 mol L⁻¹ com os ajustes de circuito equivalente para a amostra 3L5. a) diagrama de impedância no plano complexo, b) Bode - |Z| c) Bode ângulo de fase.

Tabela VII: Parâmetros dos circuitos elétrico equivalentes para a amostra 3L5 e para o substrato sobre aço estanhado. O erro em % associado a cada parâmetro esta entre parênteses.

	t / h	Rs	CPE1-T	CPE1-P	R1 (W cm ²)	C1	CPE2-T	CPE2-P	R2 (W cm ²)	χ^2
Substrato	0	125.5	1.68x10 ⁻⁵	0.79	2214	1.30x10 ⁻⁶	---	---	1.2x10 ⁵	3.1x10 ⁻⁴
		(0.39)	(0.53)	(0.13)	(6.07)	(3.6)	---	---	(1.35)	
	1	104.2	1.53 x10 ⁻⁵	0.8	1991	1.45x10 ⁻⁶	---	---	1.69x10 ⁵	6.7x10 ⁻⁴
		(0.59)	(0.82)	(0.17)	(7.4)	(4.5)	---	---	(1.32)	
	2	103	1.67 x10 ⁻⁵	0.79	1880	1.33x10 ⁻⁶	---	---	1.0x10 ⁵	2.9x10 ⁻⁴
		(0.41)	(0.56)	(0.12)	(5.5)	(3.3)	---	---	(0.73)	
	3	110.6	1.75 x10 ⁻⁵	0.79	1626	1.5x10 ⁻⁶	---	---	7.6x10 ⁴	3.7x10 ⁻⁴
		(0.46)	(0.66)	(0.16)	(6.7)	(3.9)	---	---	(0.74)	
	4	109	1.73 x10 ⁻⁵	0.79	1542	1.44x10 ⁻⁶	---	---	6.6x10 ⁴	3.9x10 ⁻⁴
		(0.46)	(0.74)	(0.17)	(6.6)	(3.9)	---	---	(0.89)	
	6	97.95	1,76 x10 ⁻⁵	0.79	1337	1.6x10 ⁻⁶	---	---	6.1x10 ⁴	5.0x10 ⁻⁴
		(0.54)	(0.78)	(0.18)	(6.6)	(3.9)	---	---	(0.65)	
	24	99.77	3.80 x10 ⁻⁵	0.72	2510	1.73x10 ⁻⁶	---	---	1.4x10 ⁴	5.2x10 ⁻⁴
		(0.56)	(1.05)	(0.26)	(11.3)	(8.3)	---	---	(2.2)	
3L5	2	78	1.7x10 ⁻⁸	0.88	2.07x10 ⁵	---	2.5x10 ⁻⁵	0.7	3.9x10 ⁵	4.9x10 ⁻³
		*(--)	** (2.8)	(0.3)	(0.7)	***---	(4.5)	(--)	(11)	
	6	78	2.11x10 ⁻⁸	0.88	53619	---	2.1x10 ⁻⁵	0.7	4.41x10 ⁵	7.9x10 ⁻³
		(--)	(5.4)	(0.6)	(1)	---	(3.9)	(--)	(12)	
	24	153	3.2x10 ⁻⁸	0.86	14549	---	2.8x10 ⁻⁵	0.67	9.28x10 ⁵	2.4x10 ⁻³
		(--)	(5)	(0.5)	(0.8)	---	(1)	(1)	(14)	
	48	150	5.2x10 ⁻⁸	0.83	6003	---	2.8x10 ⁻⁵	0.73	8.8x10 ⁴	1.2x10 ⁻³
		(--)	(4.6)	(0.5)	(0.5)	---	(1.3)	(--)	(12)	
	96	303	4.1x10 ⁻⁸	0.89	2380	---	3.6x10 ⁻⁵	0.71	3.89x10 ⁵	3.1x10 ⁻³
		(--)	(13)	(1.4)	(1)	---	(1)	(0.7)	(9)	
	144	290	1.2x10 ⁻⁷	0.82	1141	---	3.7x10 ⁻⁵	0.72	1.85x10 ⁵	2.0x10 ⁻³
		(--)	(15)	(1.7)	(1.1)	---	(0.8)	(0.5)	(3)	

*Os traços indicam que o parâmetro foi fixado durante o ajuste. **Número em parênteses representa o erro em % para cada elemento. *** Indica parâmetro não presente no ajuste.

5. Conclusões e Perspectivas futuras

5.1 Conclusões Finais

Como observou-se, a superfície do aço estanhado utilizada não é uniforme na sua composição de estanho, criando regiões de maior susceptibilidade à corrosão como foi observado em todas as medidas de impedância das amostras com e sem revestimento variando-se o tempo de imersão.

Dentre os métodos estudados para a preparação do revestimento o que apresentou melhor resultado considerando que esse filme poderia ser aplicado em latas de conservas alimentícias foi o que utiliza banho de glicerina.

Para os revestimentos estudados adicionando diferentes concentrações de íons Ce(III) ou Ce (IV) com ou sem a presença de BPO observou-se que o BPO é importante para a obtenção de revestimentos com maior efeito barreira.

Os íons Ce(III) não atuam intensificado a polimerização, atuam apenas como inibidores da corrosão do substrato dependente de sua concentração.

A adição de íons Ce(IV) na concentração de 900 ppm com BPO na formulação mostrou maior reticulação e polimerização dentre as diversas concentrações estudadas. Utilizando essa condição como base variou-se as velocidades e o número de imersão e obteve-se o melhor revestimento com a velocidade de 500 mm / min e três imersões.

Para a aplicação de um revestimento híbrido sobre aço estanhado como proteção temporária à corrosão, o mais indicado, segundo o presente estudo, é composto de 900 ppm Ce (IV) com BPO sintetizado em banho de glicerina a 45 °C, com 3 imersões e velocidade de retirada de 500 mm / min.

5.2 Perspectivas futuras

- Aplicar verniz epóxi-fenólico, utilizado comercialmente, sobre a amostra que apresentou melhor resultado com o revestimento híbrido ora estudado e comparar com o comercial.
- Analisar os elementos dos circuitos equivalentes ajustados para os diagramas de impedância e contribuir para uma melhor compreensão da atuação desses revestimentos
- Realizar medidas eletroquímicas com latas comerciais para comparar com os resultados obtidos.
- . Variar o tempo de polimerização do MMA (metil metacrilato) com BPO (peróxido de benzoila) e com os íons cério(IV) antes de adicionar essa fase orgânica com os demais reagentes que compõem o híbrido.

Referências

- 1 SANCHEZ, C.; SOLER-ILLIA, G. J. de A. A.; RIBOT, F.; LALOT, T.; MAYER, C. R.; CABUIL, V. Designed hybrid organic-inorganic nanocomposites from functional nanobuilding blocks. **Chemistry of Materials**, v. 13, n. 10, p. 3061-3083, 2001.
- 2 WANG, D.; BIERWAGEN, G. P. Sol-gel coatings on metals for corrosion protection. **Progress in Organic Coatings**, v. 64, p. 327-338, 2009.
- 3 ZHENG, S.; LI, J. Inorganic-organic sol gel hybrid coatings for corrosion protection of metals. **Journal of Sol-Gel Science and Technology**, v. 54, p. 174-187, 2010.
- 4 ZHELUDKEVICH, M. L.; SALVADO, I. M.; FERREIRA, M. G. S. Sol-gel coatings for corrosion protection of metals. **Journal of Materials Chemistry**, v. 15, p. 5099-5111, 2005.
- 5 JOSÉ, N. M.; PRADO, L. A. S. A. Materiais híbridos orgânico – inorgânico: preparação e algumas aplicações. **Química Nova**, v. 28, p. 281-288, 2005.
- 6 SARMENTO, V. H. V. **Estrutura e propriedades de materiais híbridos siloxano-PMMA preparados pelo processo sol-gel**. 2005. 160 f. Tese (Doutorado em Química) - Instituto de Química, Universidade Estadual Paulista, Araraquara, 2005.
- 7 ATIK, M.; LUNA, F. P.; MESSADDEQ, S. H.; AEGERTER, M. A. Ormocer (ZrO₂-PMMA) films for stainless steel corrosion protection. **Journal of Sol-Gel Science and Technology**, v. 8, p. 517-522, 1997.
- 8 MESSADDEQ, S. H.; PULCINELLI, S. H.; SANTILLI, C. V.; GUASTALDI, A. C.; MESSADDEQ, Y. Microstructure and corrosion resistance of inorganic-organic (ZrO₂-PMMA) hybrid coating on stainless steel. **Journal of Non-Crystalline Solids**, v. 247, p. 164-170, 1999.

9 ONO, S.; TSUGE, H.; NISHI, Y.; HIRANO, S. Improvement of corrosion resistance of metals by an environmentally friendly silica coating method. **Journal of Sol-Gel Science and Technology**, v. 29, p. 147-153, 2004.

10 TRABELSI, W.; CECILIO, P.; FERREIRA, M. G. S.; MONTEMOR, M. F. Electrochemical assessment of the self-healing properties of Ce-doped silane solutions for the pre-treatment of galvanised steel substrates. **Progress in Organic Coatings**, v. 54, n. 4, p. 276-284, 2005.

11 SARMENTO, V. H. V.; SCHIAVETTO, M. G.; HAMMER, P.; BENEDETTI, A. V.; FUGIVARA, C. S.; SUEGAMA, P. H.; PULCINELLI, S. H.; SANTILLI, C. V. Corrosion protection of stainless steel by polysiloxane hybrid coatings prepared using the sol-gel process. **Surface & Coatings Technology**, v. 204, p. 2689-2701, 2010.

12 DEFLORIAN, F.; ROSSI, S.; FEDRIZZI, L.; FEDEL, M. Integrated electrochemical approach for the investigation of silane pre-treatments for painting copper. **Progress in Organic Coatings**, v. 63, n. 3, p. 338-344, 2008.

13 ZANDI-ZAND, R.; ERSHAD-LANGROUDI, A.; RAHIMI, A. Organic-inorganic hybrid coatings for corrosion protection of 1050 aluminum alloy. **Journal of Non-Crystalline Solids**, v. 351, p. 1307-1311, 2005.

14 TRABELSI, W.; TRIKI, E.; DHOUBI, L.; FERREIRA, M. G. S.; ZHELUDKEVICH, M. L.; MONTEMOR, M. F. The use of pre-treatments based on doped silane solutions for improved corrosion resistance of galvanised steel substrates. **Surface and Coatings Technology**, v. 200, p. 4240-4250, 2006.

15 ZANDI-ZAND, R.; ERSHAD-LANGROUDI, A.; RAHIMI, A. Silica based organic-inorganic hybrid nanocomposite coatings for corrosion protection. **Progress in Organic Coatings**, v. 53, n. 4, p. 286-291, 2005.

16 ZHELUDKEVICH, M. L.; SERRA, R.; MONTEMOR, M. F.; MORANDA SALVADO, I. M.; FERREIRA, M. G. S. Corrosion protective properties of nanostructured sol-gel hybrid coatings to AA2024-T3. **Surface and Coatings Technology**, v. 200, n. 9, p. 3084-3094, 2006.

- 17 LAMAKA, S. V.; MONTEMOR, M. F.; GALIO, A. F.; ZHELUDKEVICH, M. L.; TRINDADE, C.; DICK, L. F.; FERREIRA, M. G. S. Novel hybrid sol-gel coatings for corrosion protection of AZ31B magnesium alloy. **Electrochimica Acta**, v. 53, n.14, p. 4773-4783, 2008.
- 18 DEFLORIAN, F.; ROSSI, S.; FEDRIZZI, L. Silane pre-treatments on copper and aluminium. **Electrochimica Acta**, v. 51, n. 27, p. 6097-6103, 2006.
- 19 ANDREATTA, F.; PAUSSA, L.; ALDIGHERI, P.; LANZUTTI, A.; RAPS, D.; FEDRIZZI, L. Corrosion behaviour of sol-gel treated and painted AA2024 aluminium alloy. **Progress in Organic Coatings**, v. 69, p. 133-142, 2010.
- 20 SUEGAMA, P. H.; MELO, H. G. de; BENEDETTI, A. V.; AOKI, I. V. Influence of cerium (IV) ions on the mechanism of organosilane polymerization and on the improvement of its barrier properties. **Electrochimica Acta**, v. 54, n. 9, p. 2655-2662, 2009.
- 21 SUEGAMA, P. H.; SARNENTO, V. H. V.; MONTEMOR, M. F.; BENEDETTI, A. V.; MELO, H. G.; AOKI, I. V.; SANTILLI, C. V. Effect of cerium (IV) ions on the anticorrosion properties of siloxane-poly(methyl methacrylate) based film applied on tin coated steel. **Electrochimica Acta**, v. 55, p. 5100-5109, 2010.
- 22 ARAMAKI, K. Self-healing mechanism of an organosiloxane polymer film containing sodium silicate and cerium(III) nitrate for corrosion of scratched zinc surface in 0.5 M NaCl. **Corrosion Science**, v 44, n. 7, p. 1621-1632, 2002.
- 23 ARAMAKI, K. Self-healing mechanism of protective film prepared on a $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3$ -pretreated zinc electrode by modification with $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2$ and Na_3PO_4 . **Corrosion Science**, v. 45, n. 5, p. 1085-1101, 2003.
- 24 ARAMAKI, K. A self-healing protective film prepared on zinc by treatment in a $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3$ solution and modification with $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3$. **Corrosion Science**, v. 47, n. 5, p. 1285-1298, 2005.
- 25 ZHELUDKEVICH, M. L.; SERRA, R.; MONTEMOR, M. F.; YASAKAU, K. A.; MIRANDA SALVADO, I. M.; FERREIRA, M. G. S. Nanostructured sol-gel coatings

doped with cerium nitrate as pre-treatments for AA2024-T3 - corrosion protection performance. **Electrochimica Acta**, v. 51, n. 2, p. 208-217, 2005.

26 PAUSSA, L.; ROSERO-NAVARRO, N. C.; ANDREATTA, F.; CASTRO, Y.; DURAN, A.; APARICIO, M.; FEDRIZZI, L. Inhibition effect of cerium in hybrid sol-gel films on aluminium alloy AA2024. **Surface and Interface Analysis**, v. 42, n. 4, p. 299-305, 2010.

27 ARENAS, M. A.; CONDE, A.; DE DAMBORENEA, J. J. Cerium: a suitable green corrosion inhibitor for tinplate. **Corrosion Science**, v. 44, n. 3, p. 511-520, 2002.

28 HAMMER, P.; SCHIAVETTO, M. G.; SANTOS, F. C. dos; BENEDETTI, A. V.; PULCINELLI, S. H.; SANTILLI, C. V. Improvement of the corrosion resistance of polysiloxane hybrid coatings by cerium doping. **Journal of Non-Crystalline Solids**, v. 356, p. 2606-2612, 2010.

29 SHI, H.; LIU, F.; HAN, E. Corrosion behaviour of sol-gel coatings doped with cerium salts on 2024-T3 aluminum alloy. **Materials Chemistry and Physics**, v. 124, n. 1, p. 291-297, 2010.

30 ZHONG, X.; LI, Q.; HU, J.; YANG, X.; LUO, F.; DAI, Y. Effect of cerium concentration on microstructure, morphology and corrosion resistance of cerium-silica hybrid coatings on magnesium alloy AZ91D. **Progress in Organic Coatings**, v. 69, n. 1, p. 52-56, 2010.

31 GARCIA-HERAS, M.; JIMENEZ-MORALES, A.; CASAL, B.; CALVAN, J. C.; RADZKI, S.; VILLEGAS, M. A. Preparation and electrochemical study of cerium-silica sol-gel thin films. **Journal of Alloys and Compounds**, v. 380, p. 219-224, 2004.

32 PALOMINO, L. E. M.; SUEGAMA, P. H.; AOKI, I. V.; PASZTI, Z.; MELO, H. G. de. Investigation of the corrosion behaviour of a bilayer cerium-silane pre-treatment on Al 2024-T3 in 0.1 M NaCl. **Electrochimica Acta**, v. 52, n. 27, p. 7496-7505, 2007.

- 33 MALFATTI, C. F.; MENEZES, T. L.; RADTKE, C.; ESTEBAN, J.; ANSART, F.; BONINO, J. P. The influence of cerium ion concentrations on the characteristics of hybrid films obtained on AA2024-T3 aluminum alloy. **Materials and Corrosion**, v. 63, n. 9, p. 819-827, 2012.
- 34 CAMBON, J. B.; ESTEBAN, J.; ANSART, F.; BONINO, J. P.; TURQ, V.; SANTAGNELI, S. H.; SANTILLI, C. V.; PULCINELLI, S. H. Effect of cerium on structure modifications of a hybrid sol-gel coating, its mechanical properties and anti-corrosion behavior. **Materials Research Bulletin**, v. 47, p. 3170-3176, 2012.
- 35 CAMBON, J. B.; ANSART, F.; BONINO, J. P.; TURQ, V. Effect of cerium concentration on corrosion resistance and polymerization of hybrid sol-gel coating on martensitic stainless steel. **Progress in Organic Coatings**, v. 75, p. 486-493, 2012.
- 36 BRANDÃO, V. **Cultura gastronômica: histórias das conservas**. Disponível em: <http://correiogourmand.com.br/info_01_cultura_gastronomica_01_11.htm>. Acesso em: 15 jan. 2013.
- 37 CATÓLICA PORTO. Escola Superior de Biotecnologia. **Embalagens metálicas**. Disponível em: <<http://www.esb.ucp.pt/twt/embalagem/MyFiles/biblioteca/publicacoes/sebenta/seb31.pdf>>. Acesso em: 15 jan. 2013.
- 38 AGÊNCIA NACIONAL DE VIGILÂNCIA SANITÁRIA. Resolução RDC nº 20 de 22 de março de 2007. Aprova o regulamento técnico sobre disposições para embalagens, revestimentos, utensílios, tampas e equipamentos metálicos em contato com alimentos. **Diário Oficial da União**, Brasília, DF, 26 mar. 2007. Disponível em: <http://portal.anvisa.gov.br/wps/wcm/connect/edbef8804745959d9d90dd3fbc4c6735/RDC_20_2007.pdf?MOD=AJPERES>. Acesso em: 15 jan. 2013.
- 39 NAVARRO-ROSETO, N.C.; PELLICE, S. A.; DURÁN, A.; APARICIO, M. Corrosion protection of aluminium alloy AA2024 with cerium doped methacrylate-silica coatings. **Journal of Sol-Gel Science and Technology**, v. 52, p. 31-40, 2009.

40 NIKKOLA, J.; MAHLBERG, R.; MANNILA, J.; JAMSA, S. Effect of curing process on simulated antisoiling properties of sol-gel coating on pine sapwood. **Journal of Coatings Technology Research**, v. 7, p. 441-448, 2010.

41 TAN, A. L. K.; SOUTAR, A. M. Hybrid sol-gel coatings for corrosion protection of copper. **Thin Solid Films**, v. 516, p. 5706-5709, 2008.

42 BASHO, E. N.; SAKAI, R. T.; CRUZ, F. M. DI L. da; MELO, H. G. de; BENEDETTI, A. V.; SUEGAMA, P. H. Study of the influence of the rare earth elements (Ce^{3+} and Ce^{4+}) concentration on the siloxanes coating applied on the copper surface. **ECS Transactions**, v. 43, n. 1, p. 3-7, 2012.

43 BLANCO, M. **Mundo automotivo**: com alumínio, Brasil entra nos trilhos. 2007. Disponível em: <<http://www.abal.org.br/aluauto/ed14/mundoautomotivo1.asp>>. Acesso em: 07 out. 2011.

44 ALIBABA. Global Trade Starts Here. **Silicone fumed de Aerosil 300**. Disponível em: <http://portuguese.alibaba.com/product-free/Aerosil_300_fumed_silica-111474600.html>. Acesso em: 07 out. 2011.

45. COSMOS PLASTICS & CHEMICALS. **AEROSIL® R 972 hydrophobic fumed silica**. Disponível em: <<http://www.cosmoschemicals.com/msds/68%20611-44-9.pdf>>. Acesso em: 07 out. 2011.

46 CONDE, A.; DURÁN, A.; DAMBORENEA, J. J. Polymeric sol-gel coatings as protective layers of aluminium alloys. **Progress in Organic Coatings**, v. 46, p. 288-296, 2003.

47 PEPE, A.; APARICIO, M.; CERE, S.; DURAN, A. 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.

48 PAUSSA, L.; ROSERO-NAVARRO, N. C.; ANDREATTA, F.; CASTRO, Y.; DURÁN, A.; APARICIO, M.; FEDRIZZI, L. Inhibition effect of cerium in hybrid sol-gel films on aluminium alloy AA2024. **Surface and Interface Analysis**, v. 42, p. 299-305, 2010.

49 ROSERO-NAVARRO, N. C.; PAUSSA, L.; ANDREATTA, F.; CASTRO, Y.; DURÁN, A.; APARICIO, M.; FEDRIZZI, L. Optimization of hybrid sol–gel coatings by combination of layers with complementary properties for corrosion protection of AA2024. **Progress in Organic Coatings**, v. 69, p. 167-174, 2010.

50 MRAD, M.; MONTEMOR, M. F.; DHOUIBIA, L.; TRIKI, E. Deposition of hybrid 3-GPTMS's film on AA2024-T3: dependence of film morphology and protectiveness performance on coating conditions. **Progress in Organic Coatings**, v. 73, p. 264-271, 2012.

51 CABRAL, A. M.; DUARTE, R. G.; MONTEMOR, M. F.; FERREIRA, M. G. S. A comparative study on the corrosion resistance of AA2024-T3 substrates pre-treated with different silane solutions composition of the films formed. **Progress in Organic Coatings**, v. 54, p. 322-331, 2005.

52 SNIHIROVA, D.; LAMAKA, S. V.; MONTEMOR, M. F. "SMART" protective ability of water based epoxy coatings loaded with CaCO₃ microbeads impregnated with corrosion inhibitors applied on AA2024 substrate. **Electrochimica Acta**, v. 83, p. 439-447, 2012.

53 BALASKAS, A. C.; KARTSONAKIS, I. A.; SNIHIROVA, D.; MONTEMOR, M. F.; KORDAS, G. Improving the corrosion protection properties of organically modified silicate–epoxy coatings by incorporation of organic and inorganic inhibitors. **Progress in Organic Coatings**, v. 72, p. 653-662, 2011.

54 ZOMORODIAN, A.; BRUSCIOTTI, F.; FERNANDES, A.; CARMEZIM, M. J.; MOURA E SILVA, T.; FERNANDES, J. C. S.; MONTEMOR, M. F. Anti-corrosion performance of a new silane coating for corrosion protection of AZ31 magnesium alloy in Hank's solution. **Surface & Coatings Technology**, v. 206, p. 4368-4375, 2012.

55 MONTEMOR, M. F.; FERREIRA, M. G. S. Electrochemical study of modified bis-[triethoxysilylpropyl] tetrasulfide silane films applied on the AZ31 Mg alloy. **Electrochimica Acta**, v. 52, p. 7486-7495, 2007.

56 GALIO, A. F.; LAMAKA, S. V.; ZHELUDKEVICH, M. L.; DICK, L. F. P.; MÜLLER, I. L.; FERREIRA, M. G. S. Inhibitor-doped sol–gel coatings for corrosion protection of magnesium alloy AZ31. **Surface & Coatings Technology**, v. 204, p. 1479-1486, 2010.

57 LAMAKA, S. V.; MONTEMOR, M. F.; GALIO, A. F.; ZHELUDKEVICH, M. L.; TRINDADE, C.; DICK, L. F.; FERREIRA, M. G. S. Novel hybrid sol–gel coatings for corrosion protection of AZ31B magnesium alloy. **Electrochimica Acta**, v. 53, p. 4773-4783, 2008.

58 TAN, A. L. K.; SOUTARA, A. M.; ANNERGRENA, I. F.; LIUB, Y. N. Multilayer sol–gel coatings for corrosion protection of magnesium. **Surface & Coatings Technology**, v. 198, p. 478-482, 2005.

59 PEPE, A.; GALLIANO, P.; CERÉ, S.; APARICIO, M.; DURÁN, A. Hybrid silica sol–gel coatings on Austempered Ductile Iron (ADI). **Materials Letters**, v. 59, p. 2219-2222, 2005.

60 GALLARDO, J.; DURÁN, A.; DAMBORENEA, J. J. Electrochemical and *in vitro* behavior of sol–gel coated 316L stainless steel. **Corrosion Science**, v. 46, p. 795-806, 2004.

61 PEPE, A.; APARICIO, M.; DURÁN, A.; CERÉ, S. Cerium hybrid silica coatings on stainless steel AISI 304 substrate. **Journal of Sol-Gel Science and Technology**, v. 39, p. 131-138, 2006.

62 VARELA CASELIS, J. L.; RUBIO ROSAS, E.; CASTANO MENESES, V. M. Hybrid PMMA–silica anticorrosive coatings for stainless steel 316L. **Corrosion Engineering, Science and Technology**, v. 47, n. 2, p. 131-137, 2012.

63 CATALÁ, R.; CABANES, J. M.; BASTIDAS, J. M. An impedance study on the corrosion properties of lacquered tinfoil cans in contact with tuna and mussels in pickled sauce. **Corrosion Science**, v. 40, n. 9, p. 1455-1467, 1998.

64 DANTAS, S. T.; SARON, E. S.; GATTI, J. B.; KIYATAKA, P. H. M.; DANTAS, F. B. H. Estabilidade de ervilha em conserva em embalagem metálica com baixo

revestimento de estanho. **Brazilian Journal Food Technology**, v. 14, n. 3, p. 249-257, 2011.

65 DANTAS, S. T.; SOARES, B. M. C.; SARON, E. S.; GATTI, J. B.; KIYATAKA, P. H. M. Avaliação de latas de folha de flandres para acondicionamento de leite condensado. **Brazilian Journal Food Technology**, v. 13, n.1, p. 52-59, 2010.

66 DANTAS, S. T.; GATTI, J. B.; SARON, E. S.; HELLMEISTER, F. B.; OLIVEIRA, M. L. de. **Estudo do desempenho de embalagens metálicas para acondicionamento de café solúvel**. Disponível em: <<http://www.sapc.embrapa.br/index.php/start-download/i-simposio-de-pesquisa-dos-cafes-do-brasil/169-estudo-do-desempenho-de-embalagens-metalicas-para-acondicionamento-de-cafe-soluvel>>. Acesso em: 06 jan. 2012.

67 SAKAI, R. T.; CRUZ, F. M. DI L. da; MELO, H. G. de; BENEDETTI, A. V.; SANTILLI, C. V.; SUEGAMA, P. H. Electrochemical study of TEOS, TEOS/MPTS, MPTS/MMA and TEOS/MPTS/MMA films on tin coated steel in 3.5% NaCl solution. **Progress in Organic Coatings**, v. 74, p. 288-301, 2012.

68 MORA, N.; CANO, E.; POLO, J. L.; PUENTE, J. M.; BASTIDAS, J. M. Corrosion protection properties of cerium layers formed on tinplate. **Corrosion Science**, v. 46, p. 563-578, 2004.

69 CRUZ, F. M. DI L. da; SUEGAMA, P. H.; FUGIVARA, C. S.; SANTILLI, C. V.; DELLA NOCE, R.; BENEDETTI, A. V. Influence of benzoyl peroxide (BPO) on polysiloxane thin films doped with Ce(III) onto tin coated steel and their anticorrosion properties. **ECS Transactions**, v. 43, n. 1, p. 9-16, 2012.

70 HUANG, X.; LI, N. Structural characterization and properties of lanthanum film as chromate replacement for tinplate. **Applied Surface Science**, v. 254, p. 1463-1470, 2007.

71 HUANG, X.; LI, N.; CAO, L.; ZENG, J. Electrodeposited lanthanum film as chromate replacement for tinplate. **Materials Letters**, v. 62, p. 466-469, 2008.

72 HUANG, X.; LI, N. Structural characterization and properties of the TiO₂ film on tinplate. **Journal of Alloys and Compounds**, v. 465, p. 317-323, 2008.

73 CARVALHO, H. W. P.; SUZANA, A. F.; SANTILLI, C. V.; PULCINELLI, S. H. Synthesis, structure, and thermal stability of poly(methyl methacrylate)-co-poly(3-tri(methoxysilyl)propyl methacrylate)/montmorillonite nanocomposites. **Polymer engeneering and science**. Disponível em: <<http://onlinelibrary.wiley.com/doi/10.1002/pen.23364/abstract>>. Acesso em: 27 jan. 2013.

74 PAUSSA, L.; ROSERO NAVARRO, N. C.; BRAVIN, D.; ANDREATTA, F.; LANZUTTI, A.; APARICIO, M.; DURÁN, A.; FEDRIZZI, L. ZrO₂ sol-gel pre-treatments doped with cerium nitrate for the corrosion protection of AA6060. **Progress in Organic Coatings**, v. 74, p. 311-319, 2012.

75 SILVERTEIN, M. R.; WEBSTER, F. X. **Identificação espectrométrica de compostos orgânicos**. 6. ed. Rio de Janeiro: LTC, 2000. p. 85-151.

76 GOLDSTEIN, J.; NEWBURY, D. E.; JOY, D. C.; LYMAN, C. E.; ECHLIN, P.; LIFSHIN, E.; SAWYER, L.; MICHAEL, J. R. **Scanning electron microscopy and X-ray microanalysis**. 3rd. ed. New York: Springer, 2003.

77 EATON, P.; WEST, P. **Atomic force microscopy**. Oxford: Oxford University Press, 2010.

78 NELIS, T.; PAYLING, R. **Glow discharge optical emission spectroscopy: a practical guide**. London: Royal Society of Chemistry, 2003.

79 BASHO, E. N. **Influência da adição de íons cério em revestimentos híbridos orgânico-inorgânicos contra corrosão do cobre**. 2011. 55 f. Trabalho de Conclusão de Curso (Bacharelado em Química) – Departamento de Química, Universidade Federal da Grande Dourados, Dourados, 2011.

80 ORAZEM, M. E.; TRIBOLLET, B. **Electrochemical impedance spectroscopy**. Hoboken: John Wiley & Sons, 2008.

81 PAUSSA, L.; ROSERO-NAVARRO, N. C.; ANDREATTA, F.; BRAVIN, D.; DURAN, A.; FEDRIZZI, L. Cerium nitrate doped ZrO₂ sol-gel pre-treatments as adhesion promoters: an electrochemical characterization. In: INTERNACIONAL

CORROSIÓN CONGRESS, 18th, 2011, Perth. **Abstract...** Perth: Australasian Corrosion Association, 2011. p. 846-853.

82 ANDREATTA, F.; ALDIGHERI, P.; PAUSSA, L.; DI MAGGIO, R.; ROSSI, S.; FEDRIZZI, L. Electrochemical behaviour of ZrO₂ sol-gel pre-treatments on AA6060 aluminium alloy. **Electrochimica Acta**, v. 52, p. 7545-7555, 2007.

83 BEAUNIER, L.; EPELBOIN, I.; LESTRADE, J. C.; TAKENOUTI, H. Etude electrochimique, et par microscopie electronique a balayage, du fer recouvert de peinture. **Surface Technology**, v. 4, p. 237-254, 1976.

84 BONORA, P. L.; DEFLORIAN, F.; FEDRIZZI, L. Electrochemical impedance spectroscopy as a tool for investigating underpaint corrosion. **Electrochimica Acta**, v. 41, p. 1073-1082, 1996.

85 DE LEVIE, R. On the impedance of electrodes with rough interfaces. **Journal of Electroanalytical Chemistry**, v. 261, p. 1-9, 1989.

86 CAI, M.; PARK, S. M. Oxidation of zinc in alkaline solutions studied by electrochemical impedance spectroscopy. **Journal of the Electrochemistry Society**, v. 143, p. 3895-3902, 1996.

87 WOLYNEC, S. **Técnicas eletroquímicas em corrosão**. São Paulo: Ed.USP, 2003.

88 SUEGAMA, P. H.; GUILMANY, J. M.; BENEDETTI, A. V.; FERNANDEZ, J.; DELGADO, J.; FUGIVARA, C. S. Electrochemical behavior of thermally sprayed stainless steel coatings in 3.4% NaCl solution. **Corrosion Science**, v. 47, n. 3, p. 605-620, 2005.

89 BOUKAMP, B. A. A linear Kronig-Kramers Transform test for immittance data validation. **Journal of The Electrochemical Society**, v. 142, n. 6, p. 1885-1894, 1995.