INTERCORR2008_060

Copyright 2008, ABRACO
Trabalho apresentado durante o INTERCORR 2008, em Recife/PE, no mês de maio de 2008.
As informações e opiniões contidas neste trabalho são de exclusiva responsabilidade do(s) autor(es).

Estudo eletroquímico da influência das condições de hidrólise na obtenção de um filme polissilânico dopado com Ce (iv) na proteção contra corrosão do aço carbono "galvannealed"

V. R. Capelossi[1], P.H.Suegama[2], I. V. Aoki[3]

Abstract

For economic and environmental issues, the viability of using silanes is studied as an alternative pre-treatment for "galvannealed" steel. The aim of this work is to study the influence of the hydrolysis parameters of the bis-1.2-[triethoxysilylpropyl]tetrasulfide (BTESPTS) dopped with íons Ce^{4+} in the attainment of a polysilane film for corrosion protection of a "galvannealed" steel. A design of experiments was planned for the BTESPTS with three independents variables, being two variables in three levels of variation, hydrolysis time (45 min, 90 min and 135 min) and concentration of silane in solution (1%, 2% and 3% in mass of solution water/ethanol (50/50%)) and one in two levels of variation, pH = 4.0 and 6.5. As responses, the real impedance value at 30 mHz, the corrosion current density and the contact angle values were used. The "galvannealed" steel samples were coated by a dip-coating process with a descending rate of 10 cm/s with a stop in the hydrolysis solution for 2 minutes and after immersion they were cured at 150ºC temperature for 40 minutes. The electrochemical measurements had been performed in aerated 0.1 mol. L^{-1} de NaCl. The results show that the three studied variables, time of hydrolysis, silane concentration and pH of the solution are statistically significant. Silane concentration is the variable of greatest effect. Best conditions to obtain the BTESPTS film (the better corrosion resistance) are pH=4.0, 135 minutes of hydrolysis and 3% silane concentration.

Keywords: sulfo silane, galvannealed,steel hydrolysis conditions, cerium (IV) ions**.**

[1] Doutoranda em Engenheira Química - Departamento de Engenharia Química, Escola Politécnica, USP
[2] Doutora em Química – Departamento de Engenharia Química, Escola Politécnica, USP
[3] Professora Doutora em Engenheira Química – Departamento de Engenharia Química, Escola Politécnica, USP

Resumo

Por questões econômicas e ambientais, estuda-se a viabilidade de utilizar os silanos como pré-tratamento alternativo para o aço "galvanealed". O objetivo deste trabalho é estudar a influência dos parâmetros de hidrólise do bis-1,2-[(triethoxysilil)propil]tetrasulfeto (BTESPTS) dopado com íons Ce^{4+} na obtenção de um filme polissilânico para proteção à corrosão. Foi utilizado um projeto de experimentos para o BTESPTS com três variáveis independentes sendo duas com três níveis de variação, tempo de hidrólise (45 min, 90 min e 135 min) e concentração de silano na solução (1%, 2% e 3% em massa de solução água/etanol (50/50%)) e uma com dois níveis de variação, pH da solução de hidrólise= 4,0 e 6,5. Como variáveis de resposta utilizaram-se o valor da impedância real a 30 mHz, a densidade de corrente de corrosão e o valor médio do ângulo de contato. As amostras de aço galvannealed foram revestidas no dip-coating com velocidade descendente de 10 cm/s e foram imersas na solução de hidrólise por 2 minutos e após imersão foram curadas a temperatura de 150ºC por 40 min. As medidas eletroquímicas foram obtidas em solução aerada de NaCl 0,1 mol L^{-1}. Os resultados mostram que as três variáveis estudadas, tempo de hidrólise, concentração de silano e pH da solução são estatisticamente significativas, sendo a concentração de silano a de maior efeito, indicando que a melhor condição de obtenção do filme BTESPTS (que fornece maior resistência à corrosão) foi pH=4,0, 135 min e 3% de silano.

Palavras-chave: sulfo silanos, aço galvannealed, condições de hidrólise, íons cério (IV).

Introdução

A pesquisa na aplicação de silanos na proteção contra corrosão de metais tem sido intensamente desenvolvida. Silanos organofuncionais são híbridos de compostos organo-inorgânicos que podem ser usados como agentes de acoplamento de interfaces organo-inorgânica. Dois grupos de organosilanos podem ser diferenciados: mono-silanos contêm somente um Si por molécula, ligado a três grupos OR e os bis-silanos têm dois Si por molécula e seis grupos OR no total, sendo o grupo OR hidrolisável. Outra classificação dos silanos é quanto à presença de um grupo funcional, como amina, vinila, metóxi, entre outras, inseridas na cadeia orgânica, assim classificando os silanos como não funcionais e funcionais [1-8].

O aço "galvannealed" resulta do recozimento da chapa de aço revestida de zinco a 500°C-550°C, onde ocorre uma interdifusão do ferro e do zinco, convertendo o revestimento de zinco em quatro fases distintas de liga Fe-Zn que influenciam as propriedades mecânicas: fase gama – maior concentração de ferro e menos resistente à corrosão; fase eta – não apresenta boas propriedades de soldagem e pintura; fase zeta – apresenta uma maior concentração de zinco, porém promove trincamento do "galvanneald" e a fase delta – mais dúctil e resistente à corrosão [9-13]. Com o objetivo de fornecer proteção contra corrosão do aço "galvanealed" conferida pelos silanos, foram iniciados estudos visando a obtenção de filmes mais protetores, sendo variadas as condições de preparo e uso de agentes polimerizantes redox para facilitar a formação do filme [1-8].

Neste trabalho, foi estudado um filme de um de bis-silano funcional de bis-1,2-[(triethoxysilil) propil] tetrasulfeto (BTESPTS). Considerando-se a falta de informações sobre as condições de obtenção do filme sobre o aço "galvanealed", busca-se encontrar as condições onde se possam obter os filmes de polissilanos modificados ou não para aumentar a resistência à corrosão de modo que o processo possa ser aplicado industrialmente, e substituir o atual processo de fosfatização que libera resíduo tóxico ao meio ambiente. Foi empregado projeto estatístico de experimentos com o objetivo de estudar a influência das variáveis no processo de hidrólise como concentração do silano, pH da solução de hidrólise e tempo de hidrólise e chegar em condições próximas do ótimo para esse processo, com o menor número de experimentos. O desempenho dos filmes obtidos foi medido por técnicas eletroquímicas (pelo valor da impedância real à 30 mHz e a densidade de corrente de corrosão) e por medidas do ângulo de contato da superfície revestida com os filmes de silano. Foram levantadas as curvas de polarização e feitas medidas de ângulo de contato para determinar o grau de hidrofobicidade da superfície do aço "galvanealed" revestida de silanos.

Experimental

Utilizou-se aço-carbono "galvanealed" produzido pela CSN em forma de chapas com recobrimento de zinco de 120 g m^{-2} e nas dimensões (3,2 x 5,1 x 0,8) cm^{3} como substrato. Os corpos-de-prova (cdps) foram inicialmente limpos manualmente com auxílio de estopa com álcool e acetona, seguindo-se de limpeza e desengraxe com acetona em banho ultrasônico por 15 minutos e posterior enxágüe com água deionizada.

Em seguida, os substratos eram imersos por 10 minutos em um desengraxante alcalino comercial Max Fer ZNL 70 da Itamarati Metal Química aquecido (temperatura = 60°C – 70°C) para a remoção de gorduras e óleos e simultâneo ataque alcalino do substrato (tratamento alcalino) para gerar grupos hidroxila em sua superfície. Foram lavadas várias vezes com água deionizada para remover o desengraxante e feito o teste de quebra d'água. Os cdps foram considerados limpos se passavam nesse teste, ou seja, se não apresentavam o

fenômeno de quebra d´água. Após etapa de desengraxe, os corpos-de-prova foram secos com jato de ar quente e armazenados em dessecador.

Utilizou-se o silano bis-1,2-[(trietoxisilil) propil] tetrasulfeto (BTESPTS). A solução solvente utilizada era composta de 50% em massa de água e 50% em massa de etanol (as condições de hidrólise estudadas diferem da encontrada na literatura, onde se utiliza solução alcoólica contendo somente 10% de água), pois a proposta do grupo de pesquisa é de usar mais água para aplicar o processo de forma segura (solvente com alto *flash point*) na indústria, variando-se o pH (4,0 e 6,5).

Na solução solvente a ser utilizada para o silano BTESPTS foram adicionados 200 ppm do sal hexanitrato cerato (IV) de amônio P.A. (CAN) o que resulta em 50 ppm de íons Ce(IV) e formando soluções 1/99, 2/98 ou 3/97 (%m/m BTESPTS /solução solvente) e cada solução foi hidrolisada a temperatura ambiente por 45 min, 90 min ou 135 min, sob agitação. O substrato foi revestido no *dip-coating* com velocidade descendente de 10 cm s^{-1} e parado para imersão por 2 min, ficando exposto por 2 minutos à temperatura ambiente antes de iniciar o processo de cura. As condições de cura foram fixadas em 40 min a 150ºC, em estufa.

No estudo do BTESPTS, foi feito um projeto de experimentos, ver Tabela 2, na qual é possível observar duas variáveis independentes em três níveis de variação cada uma, 32=9 experimentos, em uma combinação fatorial com uma variável independente em dois níveis de variação, 21=2 experimentos, totalizando 18 experimentos, que foram realizados em ordem aleatória para evitar a influência dos erros determinados pela ordem de realização dos ensaios.

O tratamento estatístico das variáveis de resposta foi feito por meio das variáveis independentes codificadas, como mostra a Tabela 1. Na Tabela 1, apresentam-se os níveis de variação para as variáveis estudadas, bem como os valores reais e codificados. Os três níveis de variação estudados (por exemplo: tempo de hidrólise = 45 min, 90 min e 135 min) foram codificados, variando de –1 a +1. As variáveis de resposta (variáveis dependentes) utilizadas foram: valor da impedância real a 30 mHz, densidade de corrente de corrosão e ângulo de contato. A análise estatística foi baseada nos valores codificados das variáveis independentes estudadas.

No tratamento estatístico dos dados é recomendado trabalhar apenas com as variáveis independentes na sua forma codificada, pois facilita a interpretação dos coeficientes dos modelos de regressão. O significado das variáveis codificadas pode ser entendido, considerando um espaço de variação para as variáveis independentes codificadas na forma de um cubo de aresta igual a dois (l = 2) e centro igual a zero (0,0), conforme Figura 1 [14].

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

$$x = \frac{C - \upsilon_1}{\upsilon_2} \quad \text{onde } \nu_1 = \text{valor do meio e } \nu_2 = (\text{variação total}/2) \quad .....(1)$$

As variáveis codificadas são representadas em uma matriz de valores codificados (-1, 0 e +1) com ensaios e respostas (Tabela 2) que permite a análise dos dados através do Software Statistica v. 7.1 [15].

Os experimentos de monitoramento de potencial de circuito aberto foram realizados em solução naturalmente arejada e não-agitada de NaCl 0,1 mol L^{-1}, em temperatura ambiente, e as curvas de polarização de Tafel foram obtidas após estabilização do potencial em circuito aberto, sendo a velocidade de varredura (vv)= 0,5 mV s^{-1}, e os intervalos de potenciais foram de $-0{,}250\ V < \eta < +0{,}350\ V/Ag|AgCl|KCl_{sat}$, relativo ao potencial em circuito aberto. Estas medidas foram obtidas em um potenciostato-galvanostato EG&G/PAR, modelo 273A controlado pelo programa Softcorr M352.

As medidas de espectroscopia de impedância eletroquímica (EIS) foram realizadas no potencial de circuito aberto, após estabilização do mesmo em solução de NaCl 0,1 mol L^{-1}. O intervalo de freqüências foi de 50 kHz a 5 mHz com amplitude de pertubação do potencial de 10 mV rms e 10 medidas realizadas por década logarítmica de freqüência em um potenciostato-galvanostato EG&G/PAR, modelo 273A acoplado a um analisador de freqüência Solartron modelo 1255B, controlado pelo programa de hardware, Zplot.

O tempo para estabilização do potencial de circuito aberto (Eoc) para os corpos-de-prova revestidos com BTESPTS foi de três horas. Os ensaios eletroquímicos foram realizados na seguinte seqüência: primeiro Eoc x tempo, depois medidas de EIS e por último as curvas de polarização.

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

As medidas de ângulo de contato realizadas pelo método Dinâmico de tensiometria de Wilhelmy foram feitas utilizando o equipamento Thermo Cahn Modelo DCA 300. As medidas foram realizadas pela imersão da superfície das amostras de aço "galvanealed" em água deionizada com e sem a camada de silano [16,17].

Resultados e Discussões

1. Análise Estatística

Os resultados encontrados das variáveis dependentes impedância real a 30 mHz, densidade de corrente de corrosão e ângulo de contato, para cada experimento da matriz de ensaios, estão reunidos na Tabela 2.

Realizando-se a análise estatística (software Statistica v.7.1.) dos dados encontrados para a resposta impedância real a 30 mHz foi possível estabelecer um modelo matemático/estatístico que representa a variação da impedância, como resposta, com o tempo de hidrólise (x_1), concentração de silano (x_2) e pH da solução (x_3), como representado na equação (2).

A Tabela 3 mostra o efeito de cada variável independente e suas relações lineares e quadráticas na variável resposta de impedância real que influência o modelo. Analisando os valores de nível de significância P, as variáveis, x_1, x_2 e x_3 são significativas para o nível de significância 0,05 (o que significa nível de confiança de 95%) assim como as relações lineares entre $x_1.x_2$ e $x_2.x_3$. Para os termos quadráticos (x_1^2) e (x_2^2), o nível de confiança é de 81,2% e 84,7% respectivamente, sendo este valor maior que o limite mínimo (80%) descrito por Box *et.al.* [18] Então, as variáveis quadráticas (x_1^2) e (x_2^2) podem ser consideradas no modelo descrito pela equação 2.

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

onde Z_{est} = valor estimado da impedância.

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

Verifica-se também que para o tempo de hidrólise máximo, alta concentração de silano e baixo pH obtém-se o maior valor de impedância (ensaio nº 17 da tabela 2), indicando que o tempo de hidrólise (x_1) e a concentração de silano (x_2) tem efeito positivo enquanto que o pH (x_3) tem efeito negativo no modelo, representado pelos sinais negativos dos coeficientes do modelo na equação(2). A variável que exerce a mais forte influência e positiva é a concentração de silano (efeito +89,42, ver Tabela 3)

Na Figura 2 é possível observar a superfície de resposta para a impedância real em função dos valores codificados (concentração de silano e tempo de hidrólise), sendo o pH da solução de hidrólise considerado como a variável no ponto mínimo (-1) correspondente a 4,0. Os valores positivos e codificados de tempo de hidrólise e concentração de silano representam, respectivamente, alto tempo de hidrólise e alta concentração de silano. Os maiores valores da impedância são observados nos valores mais positivos de tempo de hidrólise e mais positivos de concentração de silano, indicando que para uma maior proteção contra a corrosão, avaliada pelos maiores valores de impedância real, os filmes de silano devem ser obtidos em tempo de hidrólise elevado (135 min) e alta concentração de silano (3%).A Figura 3 mostra a regressão linear entre os valores observados e os valores preditos pelo modelo. O valor de R^2 é 91,6% e indica a proximidade dos dados experimentais ao modelo (equação 1), mostrando o quanto o modelo é significativo (Box *et.al.*) [18].

Os resultados da variável resposta *densidade de corrente de corrosão* (i_{corr}), estão reunidos na Tabela 2 e permitiram a obtenção do modelo matemático/estatístico representado pela equação (3).

$$i_{correst} = 108{,}17 + 4{,}50x_1 + 2{,}33x_2 + 0{,}72x_3 \qquad (3)$$

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

A Tabela 4 mostra os efeitos de cada variável e suas relações lineares e quadráticas na variável dependente i_{corr}. Observa-se que dos valores de nível de significância, *P*, duas variáveis x_1, tempo de hidrólise e x_2, concentração de silano são significativas para o nível de significância 0,05 (o que significa nível de confiança de 95%). A variável pH da solução (x_3) apresentou nível de confiança de 81,5%, o mais baixo e será considerada no modelo por estar acima de 80% (Box *et.al.*) [18].

Verifica-se também para a resposta i_{corr} que para o tempo de hidrólise máximo, alta concentração de silano e baixo pH obtém-se o menor valor de densidade de corrente de corrosão (ensaio nº 17 da tabela 2), indicando que o tempo de hidrólise (x_1), a concentração de silano (x_2) e o pH (x_3) têm efeito positivo no modelo, salientando-se o baixo valor positivo para o coeficiente pH (x_3) que está representado pelos sinais positivos dos coeficientes do modelo. A análise do gráfico pareto (Figura 5) confirma o efeito positivo das variáveis tempo de hidrólise (x_1), concentração de silano (x_2) e pH (x_3) e verifica-se o baixo valor do nível de significância para a variável pH (Tabela 4)

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

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

Os resultados da variável resposta *ângulo de contato* estão reunidos na Tabela 2 e permitiram a obtenção do modelo matemático/estatístico usando o software Statistica v.7.1. representado ela equação (4).

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

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

A Tabela 5 mostra os efeitos de cada variável e suas relações lineares e quadráticas na variável resposta e que influência o modelo. Observa-se que dos valores de nível de significância, *P*, as variáveis x_1, x_2 e x_3 as interações x_2x_3, $x_1^2x_3^2$ e o termo quadrático $(x_1)^2$ são significantes para o nível de significância 0,05 (o que significa nível de confiança de 95%). As variáveis de maior influência e efeito positivo no modelo são a concentração de silano (efeito 22,23) e o tempo de hidrólise (efeito 12,08) e verifica-se o efeito negativo do pH (x_3), em concordância total com os resultados obtidos com as respostas impedância real e densidade de corrente de corrosão. Saliente-se o elevado coeficiente de determinação do modelo obtido com a resposta ângulo de contato, 97,2%. Os melhores resultados de resistência à corrosão dos filmes de silano BTESPTS, ou seja, maiores ângulos de contato, devem ser obtidos para maiores concentrações de silano e maiores tempos de hidrólise. O fato das interações quadráticas entre essas variáveis, $x_1^2x_3^2$ e $(x_1)^2$ terem efeitos negativos, significa que haverá um ponto de máximo ou de mínimo(pois há curvatura no modelo) para essas variáveis, no presente caso a curvatura está na faixa de menores valores de ângulo de contato, indicando ser um ponto de mínimo e que somente nos valores máximos das variáveis é que se consegue o melhor resultado, mantendo o pH no valor mínimo de 4,0. Isso pode ser verificado na superfície de resposta do modelo (Figura 6)

A Figura 6 apresenta a superfície de resposta para a resposta ângulo de contato em função dos valores codificados (concentração de silano e tempo de hidrólise), sendo o pH considerado como a variável no ponto mínimo (-1) correspondente a pH=4,0. Os maiores valores de ângulo de contato são observados nos valores mais positivos de tempo de hidrólise e mais positivos de concentração de silano, indicando que para uma maior proteção contra a corrosão, considerando os valores de ângulo de contato, os filmes de silano devem ser obtidos na concentração de 3% de silano e tempo de hidrólise (135 min). Resultado coerente com aquele obtido para a resposta impedância.

A Figura 7 mostra a dispersão dos pontos (valores observados) em relação a reta dos valores preditos (regressão linear). O valor do coeficiente de determinação R^2 é elevado, sendo 97,2%, mostrando a adequação do modelo aos resultados experimentais obtidos.

Os resultados obtidos indicam que as respostas impedância, densidade de corrente de corrosão e ângulo de contato estão em coerência plena entre si, no estudo da hidrólise do silano BTESPTS aditivado com íons cério(IV).

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

2. Ensaios Eletroquímicos

Medidas de Potencial de Circuito Aberto

As curvas de potencial de circuito aberto (E_{OC}) em função do tempo obtidas para as amostras de aço “galvanealed”, aço fosfatizado e para as amostras revestidas com BTESPTS, para diferentes concentrações do silano, após 3 horas de imersão, em solução de NaCl 0,1 mol L^{-1} são apresentadas na Figura 8 e verifica-se que o aço “galvanealed” revestido apresenta potenciais de circuito aberto mais positivos.

Medidas de Espectroscopia de Impedância Eletroquímica, EIS.

As medidas de espectroscopia de impedância eletroquímica (EIS) foram obtidas após três horas de imersão. A Figura 9 mostra os resultados fixando o tempo de hidrólise em 135 min e o pH da solução de hidrólise em 4,0 e variando as concentrações de BTESPTS. No

diagrama de Nyquist (Figura 9 A), é possível observar, pelo diâmetro do arco capacitivo, que a impedância total aumenta com o aumento da concentração de silano, ou seja, $Z'_{3,0} > Z'_{2,0} > Z'_{1,0}$. No diagrama de Bode log |Z| x log f (Figura 9 B), em baixas freqüências observa-se o valor da impedância total do aço "galvanealed" com e sem revestimento e que em todas as condições utilizadas a impedância total aumenta com o aumento da concentração de silano empregada. Os resultados obtidos com as amostras revestidas com o BTESPTS são sempre superiores aos obtidos para o aço galvanealed fosfatizado, que é referência de pré-tratamento para esse aço. A análise dos valores de ângulo de fase do diagrama de Bode (Figura 9 C), para as amostras revestidas com silano, observa-se um ângulo de fase acima de 70° por larga faixa de freqüências, indicando um melhor efeito barreira, já que as constantes aparecem no mesmo intervalo de freqüência pata todos os casos. O aço revestido com filmes de silano apresenta maior valor de ângulo de fase que as amostras não revestidas, indicando também uma maior proteção conferida ao aço.

Levantamento das Curvas de Polarização Potenciodinâmicas

As curvas de polarização obtidas após 210 min de imersão em solução de NaCl 0,1 mol L^{-1} do aço "galvanealed", aço "galvanealed" fosfatizado e aço "galvanealed" com filme de BTESPTS, estão representadas na Figura 10. As curvas catódicas e anódicas foram obtidas na mesma área da amostra e com potencial crescente, para todas as amostras.

Verifica-se na Figura 10 que os potenciais de corrosão do aço "galvanealed" revestido com BTESPTS apresentam valores muito próximos e levemente maiores do que os potenciais do aço "galvanealed" e do aço "galvanealed" fosfatizado. É possível observar ainda que a parte catódica das curvas com e sem filme de silano apresentam corrente limite indicando a reação catódica de redução de oxigênio dissolvido no eletrólito. Na Figura 10 fixando o pH da solução de hidrólise em 4,0 e o tempo de hidrólise em 135 min e variando a concentração de silano, é possível observar que a amostra com 3% de BTESPTS apresenta as menores respostas de densidade de corrente e a menor densidade de corrente de corrosão e, conseqüentemente, o melhor efeito barreira.

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

O resultado obtido de impedância, na melhor condição de obtenção do filme foi da ordem de $10^5\ \Omega\ cm^2$, enquanto que, na literatura, os valores para o aço galvanizado protegido com silanos estão na ordem de $10^6\ \Omega\ cm^2$ a $10^7\ \Omega\ cm^2$ [1-7]. No entanto, as condições de obtenção do filme (nossa solução de hidrólise possui muito menos álcool e utilizamos o etanol ao invés de metanol) e o substrato utilizados, neste estudo, são diferentes das condições utilizadas nos trabalhos da literatura [19-25].

3. Caracterização da Superfície

Microscopia Eletrônica de Varredura (SEM)

A Figura 11 mostra as micrografias obtidas por SEM da superfície das mostras do aço "galvanealed" antes (Figuras 11A e 11B) e após (Figura 11C) 24 horas em imersão em solução de NaCl 0,1 mol L^{-1}. Nas Figuras 11 A e 11 B é possível observar que a superfície do aço "galvanealed" é irregular, apresentando áreas lisas (mais altas) e outras com fase em forma de

"bastonetes" (Figura 11B). Esse revestimento é composto por quatro fases intermetálicas de Zn/Fe (fase gama, fase eta, fase zeta e fase delta) [9-13]. Quando a amostra foi imersa no eletrólito, verificou-se que a superfície se tornou uniforme (sem os altos e baixos), provavelmente porque os produtos de corrosão crescem sobre a superfície e outros podem ser dissolvidos. Experimentalmente observou-se primeiro a formação de produtos de corrosão da cor branca (provavelmente óxidos e cloretos básicos de zinco – conhecido como corrosão branca) e após mais 24 horas de imersão, observou-se a formação de produtos de corrosão de coloração avermelhada (óxidos de ferro, que migraram para a superfície).

A Figura 12A mostra a imagem de elétrons retroespalhados do aço "galvanealed" revestido com BTESPTS antes da imersão no eletrólito e os espectros correspondentes de EDS de dois pontos indicados (áreas 1 e 2 da superfície), mostrando que há regiões onde o filme é mais espesso (área 2) e outras onde o filme é mais fino (área 1). A espessura do filme é deduzida pela intensidade do pico do elemento Si que é maior na área 2. Outra evidência da espessura maior do filme na área 2 é a menor intensidade do pico de Zn e Fe relativos ao substrato (revestimento de zinco sobre aço) nessa região. A área 2 é a região onde estão os bastonetes típicos da microestrutura (ver Figura 12A). A área 1 apresenta o espectro mostrando picos mais intensos de Zn e aparece o pico de Al, elemento adicionado ao banho de zinco para retardar o crescimento de fases ricas em Zn-Fe, estimulando o aparecimento da fase mais rica em zinco (fase zeta). O pico de enxofre é mais intenso na região 2 dos bastonetes, talvez explicando a cor mais escura dessa região e a maior afinidade da fase zeta pelo enxofre do BTESPTS. A Figura 12B mostra a imagem de elétrons secundários da superfície do aço "galvanealed" revestido com BTESPTS após 24 h de imersão em solução de NaCl 0,1 de mol L^{-1}. Comparando as Figuras 12B com 11C, é possível observar que o aço "galvanealed" sem filme de silano (Figura 11C) apresenta uma quantidade mais elevada de produtos de corrosão indicando que o eletrólito ataca esta amostra mais facilmente do que a amostra revestida com BTESPTS (Figura 12B), indicando que o filme de BTESPTS se comporta como uma barreira eficiente contra a corrosão para o aço "galvanealed".

Conclusões

O planejamento experimental e a análise estatística dos dados aliado às análises eletroquímicas utilizados no estudo das condições de hidrólise do silano bis-1,2-[(trietoxisilil)propil] tetrasulfeto (BTESPTS) aditivado com íons Ce(IV) possibilitou determinar as melhores condições de obtenção dos filmes de sulfosilano sobre o aço "galvanealed".

Os resultados eletroquímicos mostram que as condições de hidrólise interferem na obtenção do filme de silano e, conseqüentemente nas propriedades protetivas do filme na superfície do aço "galvanealed".

A obtenção do filme protetor do silano BTESPTS nas condições estudadas só foi possível com a adição de íons de Ce^{+4} e a resistência contra a corrosão do substrato tratado foi maior que a do aço "galvanealed" fosfatizado.

A utilização de 50% de água e 50% de álcool, como solução solvente na obtenção da solução de hidrólise dos silanos, mostrou-se adequada e poderá ser utilizada em práticas industriais, resultado este, inovador em relação ao que a literatura tem apresentado, com soluções de hidrólise com elevadas concentrações de álcoois como o metanol ou etanol.

O tratamento estatístico dos dados mostrou que a melhor condição para obtenção do filme de BTESPTS com 50 ppm de íons Ce^{+4} e que oferece uma maior resistência contra a corrosão do aço "galvanealed" se dá com a concentração de 3% do silano BTESPTS, pH 4,0 e 135 minutos de hidrólise da solução.

Referências bibliográficas

1. PALANIVEL, V. M. **Modified Silane Thin Films as an Alternative to Chromates for Corrosion Protection of AA2024-T3 Alloy**, University of Cincinnati, Master, Engineering: Materials Science, 2003. 153p.

2. PLUEDDEMANN, E. P. **Silane Coupling Agents**, 2nd Ed., Plenum Press, New York, 1991, 272p.

3. XUEMING, W., GUOLI, L., AIJU, L., ZUOGUANG, Z. Influence of thermal curing on the fabrication and properties of thin organosilane films coated on low carbon steel substrates **Journal of Materials Processing Technology**, *v. 186, 2007, p.259-264*.

4. BRINKER, C. J.; SCHERER, G. W.; **Sol-Gel Science The Physics and Chemistry of Sol-Gel Processing**.1th ed..New York: Academic Press.1990

5. ZHU, D., van OOIJ, W. J., Enhanced corrosion resistance of AA 2024-T3 and hot-dip galvanized steel using a mixture of bis-[triethoxysilylpropyl]tetrasulfide and bis-[trimethoxysilylpropyl]amine, **Electrochimica Acta**, v. 49, 2004, p.1113-1125.

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

7. SUEGAMA, P.H., RECCO, A.A.C., TSCHIPTSCHIN, A.P., AOKI, I.V., **Progress in Organic Coatings**. 2007. doi:10.1016/j.porgcoat.2007.07.006

8. SUEGAMA, P. H., MELO, H. G., RECCO, A. A. C., TSCHIPTSCHIN, A. P., AOKI, I. V.; Corrosion behaviour of carbon steel protected with single and bi-layer of silane films filled with silica nanoparticles. **Surface & Coatings Technology**. On line desde 30/10/2007. doi: 10.1016/j.surfcoat.2007.10.028

9. BAKSHI, S. D., DUTTA, M., BANDYOPADHYAY, N., RAJESH, N. Improvement in galvanealed coating of IF-HS steel strips by combined GDOES and colour-etching method, **Surface and Coatings Technology**, v. 201, 2007, p. 4547-4552

10. XU, C., LIN, Z.Q., LI, S.H., ZHANG, W.G., Research on shear strength of galvannealed coatings**, Materials & Design**, v. 28, 2007, p.1668-1671.

11. LEE, H., JUN, C.-H., SONG, J., HONG, J.-W.; The estimation of phase fractions in a galvannealed steel sheet using independent component analysis, **Chemometrics and intelligent laboratory systems**, v. 87, 2007, p. 81-87.

12. BANDYOPADHYAY, N., JHA, G., SINGH, A.K., ROUT, T.K., RANI, N.; Corrosion behaviour of galvannealed steel sheet, **Surface & Coatings Technology**, v. 200, 2006, p. 4312-4319.

13. QUEIROZ, F. M.; COSTA, I.; Electrochemical, chemical and morphological characterization of galvannealed steel coating, **Surface & Coatings Technology**, v.201, 2007, p. 7024-7035.

14. CAPIOTTO, N.; **Uso do silano BTSE como protetivo contra a corrosão de laminados de aço carbono.** Dissertação (Mestrado) – Engenharia Química. Escola Politécnica da Universidade de São Paulo, 2006.

15. Stat Soft, Inc.2300 East 14th street Tulsa, OK 74104 USA, Statistica Application.

16. LANDER, L. M.; SIEWIERSKI, L. M.; BRITTAIN, W. J.; VOLER, E. A.; A Systematic Comparison of Contact Angle Methods, **Langmuir**, 1993, 9, 2237-2239.

17. TRETINNIKOV, O.N.; IKADA, Y.; Dynamic Wetting and Contact Angle Hysteresis of Polymer Surface Studied with the Modified Wilhelmy Balance Method, **Langmuir**, 1994, 10, 1606-1614.

18. BOX. G. E. P.; HUNTER. W. G.; HUNTER. J. S.; **Statistics for Experimenters: an introducion to design data analysis and a model bulding**. 1th ed. Wiley: New York. 1978.

19. FERREIRA, M. G. S., DUARTE, R. G., MONTEMOR, M. F., SIMÕES, A. M. P., Van SCHAFTINGHEN, T., Le PEN, C., TERRYN, H., HÖRZENBERGER, F., Silanes and rare earth salts as chromate replacers for pre-treatments on galvanised steel, **Electrochimica Acta**, v. 49, 2004, p. 2927-2935.

20. MONTEMOR, M. F., CABRAL, A. M., ZHELUDKEVICH, M. L., FERREIRA, M. G. S., The corrosion resistance of hot dip galvanized steel pretreated with Bis-functional silanes modified with microsilica, **Surface and Coatings Technology**, v. 200, 2006, p.2875-2885.

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

22. MONTEMOR, M. F., SIMÕES, A. M., FERREIRA, M. G. S., WILLIAMS, B., EDWARDS, H., The corrosion performance of organosilane based pre-treatments for coatings on galvanised steel, **Progress in Organic Coatings**, v. 38, 2000, p. 17-26.

23. MONTEMOR, M. F., FERREIRA, M.G.S., Cerium salt activated nanoparticles as fillers for silane films: Evaluation of the corrosion inibithion performance on galvanised steel substrates **Electrochimica Acta**, v.52, 2007, p.6976-6987.

24. TRABELSI, W., CECILIO, P., FERREIRA, M.G.S., YASAKAU, K., ZHELUDKEVICH, M. L., MONTEMOR, M.F., Surface evaluation and electrochemical behaviour of doped silane pre-treatments on galvanised steel substrates, **Progress in Organic Coatings**, v. 59, 2007, p. 214-223.

25. MONTEMOR, M. F., SIMÕES, A. M., FERREIRA, M. G. S., Composition and corrosion behaviour of galvanised steel treated with rare-earth salts: the effect of the cation, **Progress in Organic Coatings**, *v.* 44, 2002, 111-120.

Ilustrações e Tabelas

Tabela 1: Níveis de variação das variáveis independentes utilizadas na hidrólise do BTESPTS.

Variáveis Independentes	Valores Reais e Codificados		
	-1 (mínimo)	0 (médio)	+1 (máximo)
Tempo de Hidrólise	45 min	90 min	135 min
Concentração de Silano	1,0	2,0	3,0
pH da Solução de Hidrólise	4,0	----	6,5

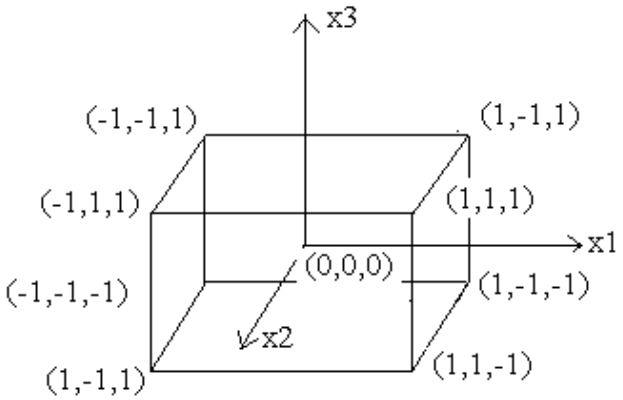


Figura 1: Espaço de variação na forma cúbica para as variáveis independentes, x_1 (tempo de hidrólise), x_2 (Concentração) e x_3 (pH) [14].

Tabela 2 – Matriz de ensaios para as variáveis independentes em valores reais e codificados: concentração de silano, tempo de hidrólise e pH da solução de hidrólise, tendo como resposta os valores da impedância real a 30 mHz, da densidade de corrente de corrosão e do ângulo de contato. (BTESPTS)

Variáveis Independentes							Variáveis Dependentes		
Número de Ensaios	Tempo de hidrólise (min)		Concentração de Silano BTESPTS (%m/m)		pH da solução de hidrólise		Impedância real a 30 mHz (kΩ cm²)	Densidade de Corrente de Corrosão (10^{-7} A cm^{-2})	Ângulo de Contato (graus)
Aço Galvannealed sem tratamento							1,7	112,0	60,9
Aço Galvannealed Fosfatizado							6,1	34,0	93,8
1	45	(-1)	1,0	(-1)	4,0	(-1)	3,4	110,0	83,8
2	45	(-1)	1,0	(-1)	6,5	(+1)	6,6	4,5	84,6
3	45	(-1)	2,0	(0)	4,0	(-1)	51,4	9,1	103,2
4	45	(-1)	2,0	(0)	6,5	(+1)	28,3	12,0	98,2
5	45	(-1)	3,0	(+1)	4,0	(-1)	90,4	1,3	110,6
6	45	(-1)	3,0	(+1)	6,5	(+1)	29,2	16,0	101,5
7	90	(0)	1,0	(-1)	4,0	(-1)	10,5	29,0	85,8
8	90	(0)	1,0	(-1)	6,5	(+1)	20,9	2,8	90,7
9	90	(0)	2,0	(0)	4,0	(-1)	27,3	12,0	91,1
10	90	(0)	2,0	(0)	6,5	(+1)	19,9	16,0	88,8
11	90	(0)	3,0	(+1)	4,0	(-1)	136,9	2,3	116,6
12	90	(0)	3,0	(+1)	6,5	(+1)	53,3	5,2	103,4
13	135	(+1)	1,0	(-1)	4,0	(-1)	28,1	12,0	95,9
14	135	(+1)	1,0	(-1)	6,5	(+1)	28,3	8,6	100,6
15	135	(+1)	2,0	(0)	4,0	(-1)	57,7	7,5	107,6
16	135	(+1)	2,0	(0)	6,5	(+1)	78,2	5,0	107,6
17	135	(+1)	3,0	(+1)	4,0	(-1)	224,0	1,5	129,5
18	135	(+1)	3,0	(+1)	6,5	(+1)	100,5	1,5	113,2

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

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

Coeficiente de Determinação R^2 = 91,6%

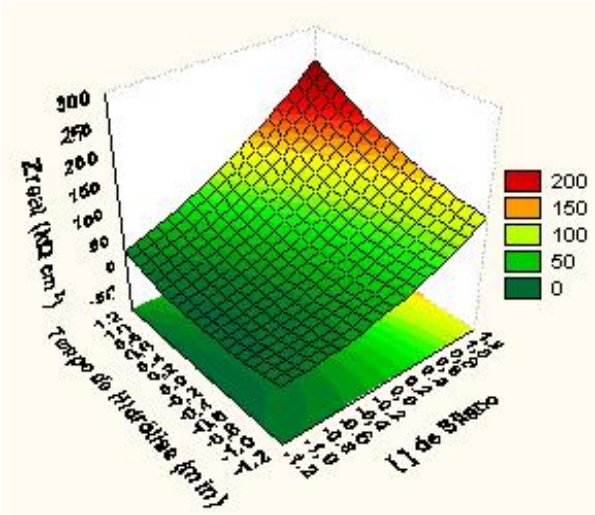


Figura 2: Superfície de resposta dos valores da impedância real (Z') em função das variáveis codificadas concentração de silano (x_2) e tempo de hidrólise (x_1) para o pH 4,0.

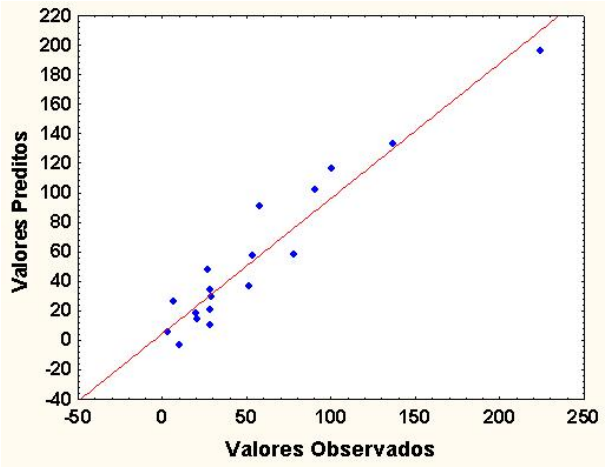


Figura 3 - Valores preditos e observados e os resíduos do modelo da impedância real (Z') como resposta.

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

Variáveis Independentes	Efeitos	Coeficiente	Desvio Padrão	Student (t)	Probabilidade (p)
Termo Constante	108,17	108,17	0,50	217,51	**0,0000**
Tempo de hidrólise $\mathbf{x_1}$	9,00	4,50	0,61	7,39	**0,0001**
Tempo de hidrólise x_1^2	0,50	0,25	0,53	0,47	0,6482
Concentração de silano $\mathbf{x_2}$	4,67	2,33	0,61	3,83	**0,0050**
Concentração de silano x_2^2	0,50	0,25	0,53	0,47	0,6482
pH da solução $\mathbf{x_3}$	1,44	0,72	0,50	1,45	**0,1845**
x_1*x_2	1,50	0,75	0,75	1,00	0,3441
$x_1*x_2^2$	1,33	0,75	0,65	1,16	0,2791
x_1*x_3	-1,33	0,68	0,61	1,09	0,3056
x_2*x_3	-1,33	-0,67	0,61	-1,09	0,3056

Coeficiente Determinação R^2 = 90,5%

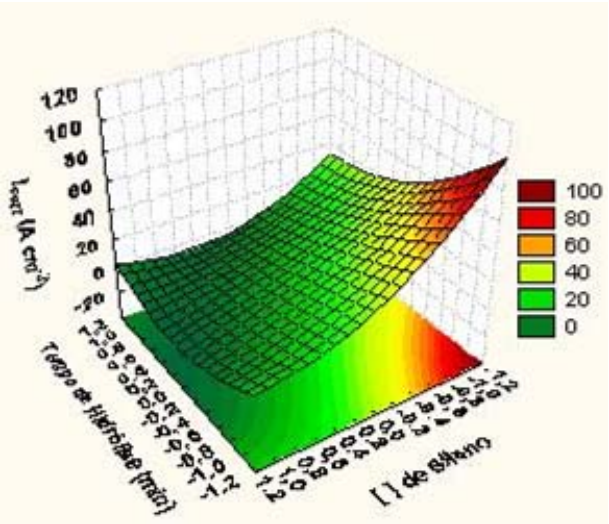


Figura 4 - Superfície de Resposta dos valores da densidade de corrente de corrosão (i_{corr}) em função das variáveis codificadas concentração de silano (x_2) e tempo de hidrólise (x_1).

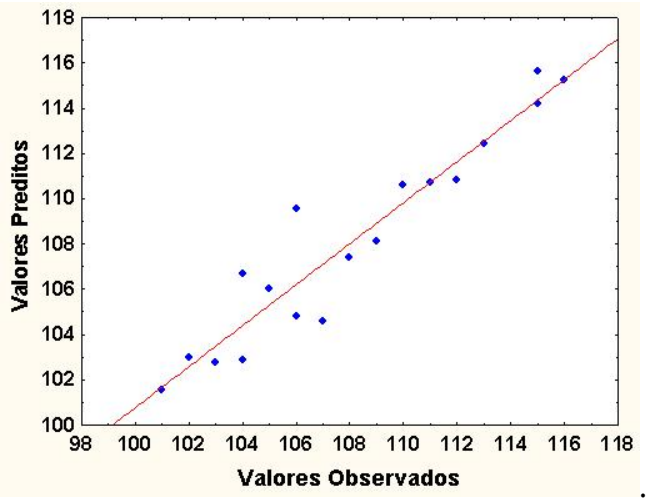


Figura 5 - Valores preditos e observados e os resíduos do modelo da densidade de corrente de corrosão (i_{corr}) como resposta

Tabela 5 – Coeficientes de regressão do modelo e os efeitos das variáveis: tempo de hidrólise, concentração de silano e pH da solução, para a resposta o ângulo de contato.

Variáveis Independentes	Efeitos	Coeficiente	Desvio Padrão	Student (t)	Probabilidade (p)
Termo constante	100,71	100,71	0,66	152,14	**0,0000**
Tempo de Hidrólise $\mathbf{x_1}$	12,08	6,04	0,81	7,45	**0,0000**
Tempo de Hidrólise $\mathbf{x_1^2}$	-6,96	-3,48	0,70	-4,96	**0,0008**
Concentração de Silano $\mathbf{x_2}$	22,23	11,12	0,81	13,71	**0,0000**
Concentração de Silano x_2^2	-1,93	-0,97	0,70	-1,38	0,2018
pH da Solução $\mathbf{x_3}$	-3,94	-1,97	0,66	-2,98	**0,0155**
$\mathbf{x_1^2 * x_3^2}$	-5,43	-2,72	0,74	-3,65	**0,0053**
$x_1 * x_3$	0,28	0,14	0,81	0,17	0,8651
$\mathbf{x_2 * x_3}$	-8,17	-4,08	0,81	-5,04	**0,0007**

Coeficiente Determinação R^2 = 97,2%

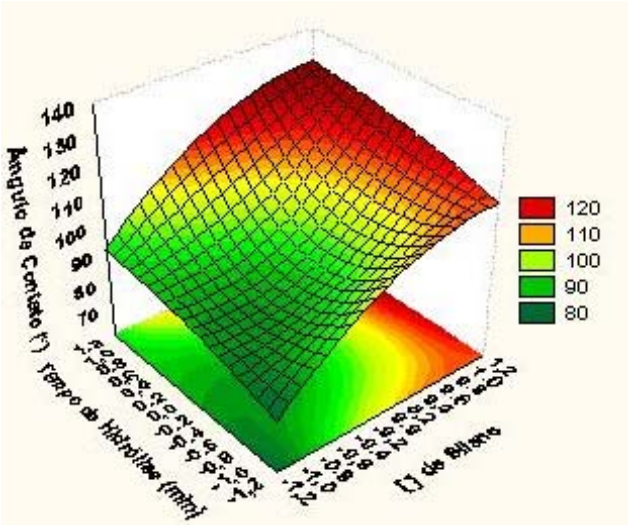


Figura 6 - Superfície de Resposta dos valores de ângulo de contato (θ) em função das variáveis codificadas concentração de silano (x_2) e tempo de hidrólise (x_1) no pH 4,0.

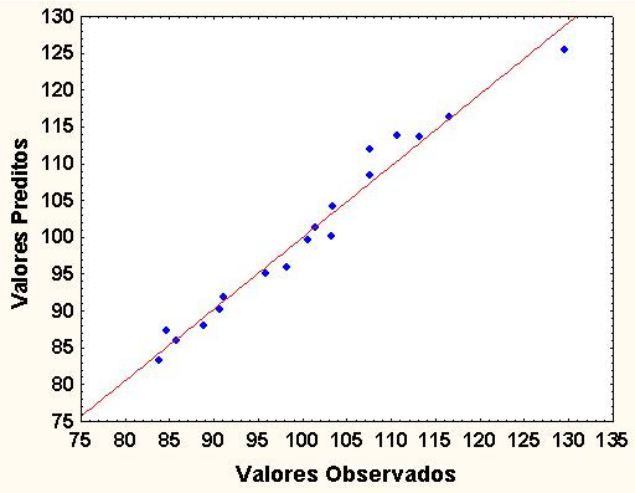


Figura 7 - Valores preditos e observados e os resíduos do modelo do ângulo de contato (θ) como resposta.

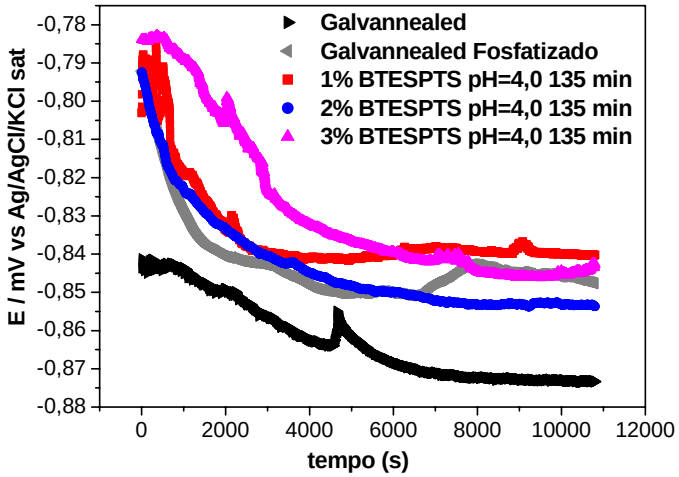
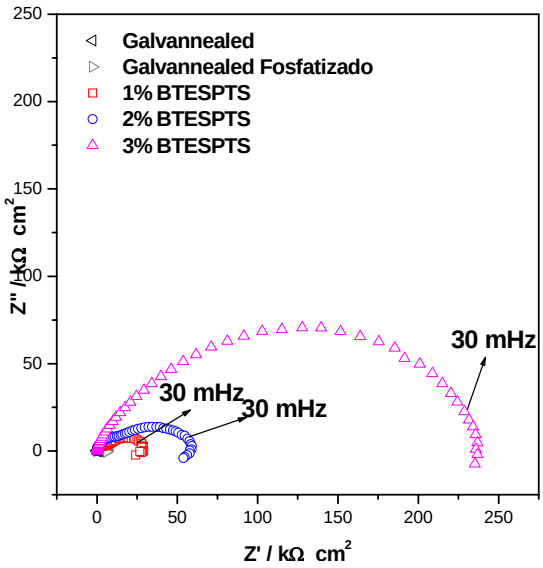
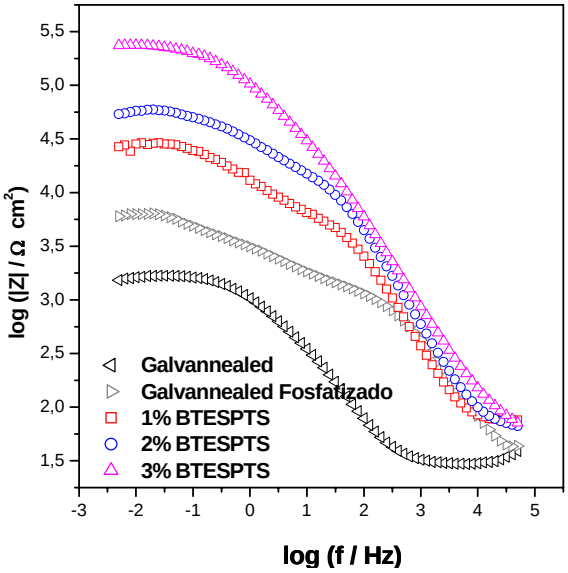


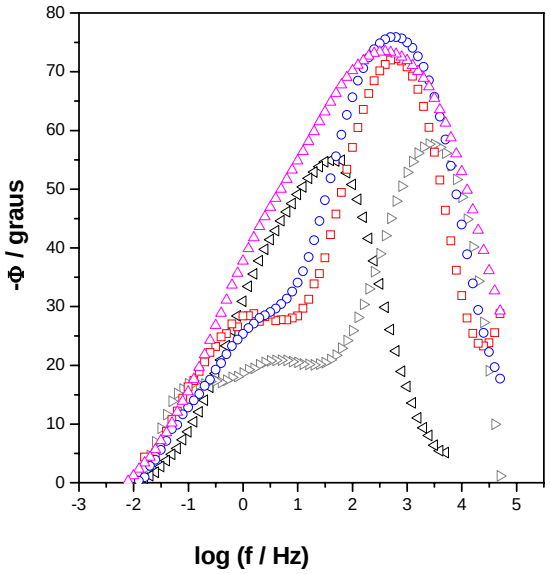
Figura 8 - Monitoramento do E_{OC} com o tempo para as amostras revestidas com diferentes concentrações do silano BTESPTS, em solução de NaCl 0,1 mol L^{-1}.



(A)



(B)



(C)

Figura 9 - Diagramas de Nyquist (A) e de Bode ((B) e (C)) do aço galvannealed, aço galvannealed fosfatizado e aço galvannealed com filme de diferentes concentrações de BTESPTS, 135 min de hidrólise e pH 4,0, obtidos após 3 horas de imersão em solução de NaCl 0,1 mol L^{-1}.

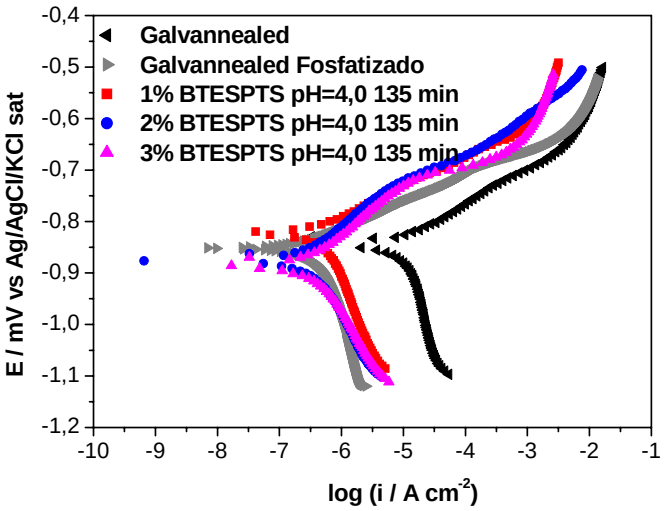


Figura 10 - Curvas de Polarização do aço galvannealed, aço galvannealed fosfatizado e aço galvannealed revestido com BTESPTS para diferentes concentrações de BTESPTS, em meio aerado e após 210 min de imersão em solução 0,1M de NaCl, com velocidade de varredura vv=0.5 mV s^{-1}

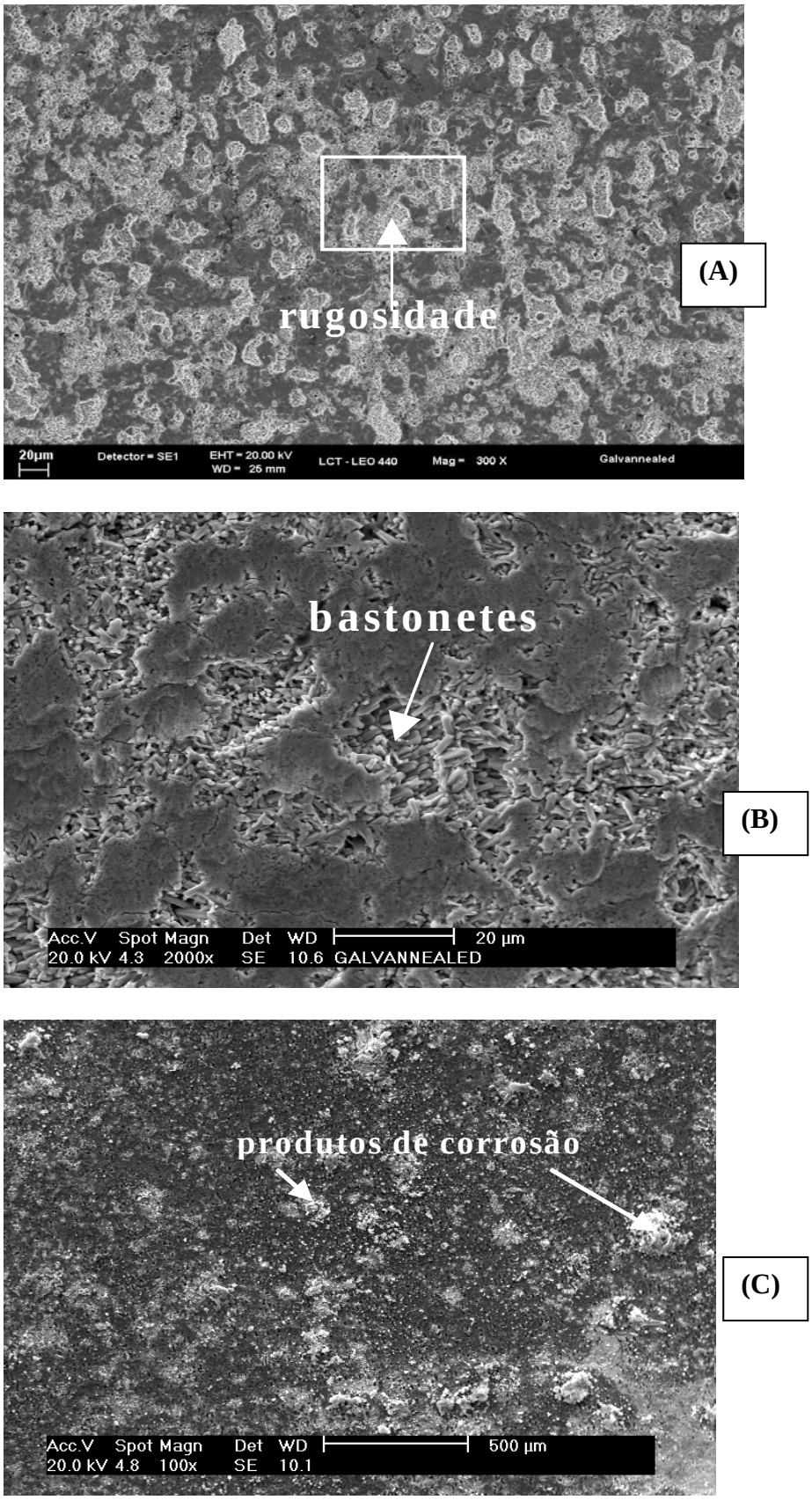


Figura 11 - Imagens de SEM de: (A) e (B) aço galvannealed sem tratamento antes e (C) depois de 24 horas de imersão em solução 0,1 mol L^{-1} NaCl.

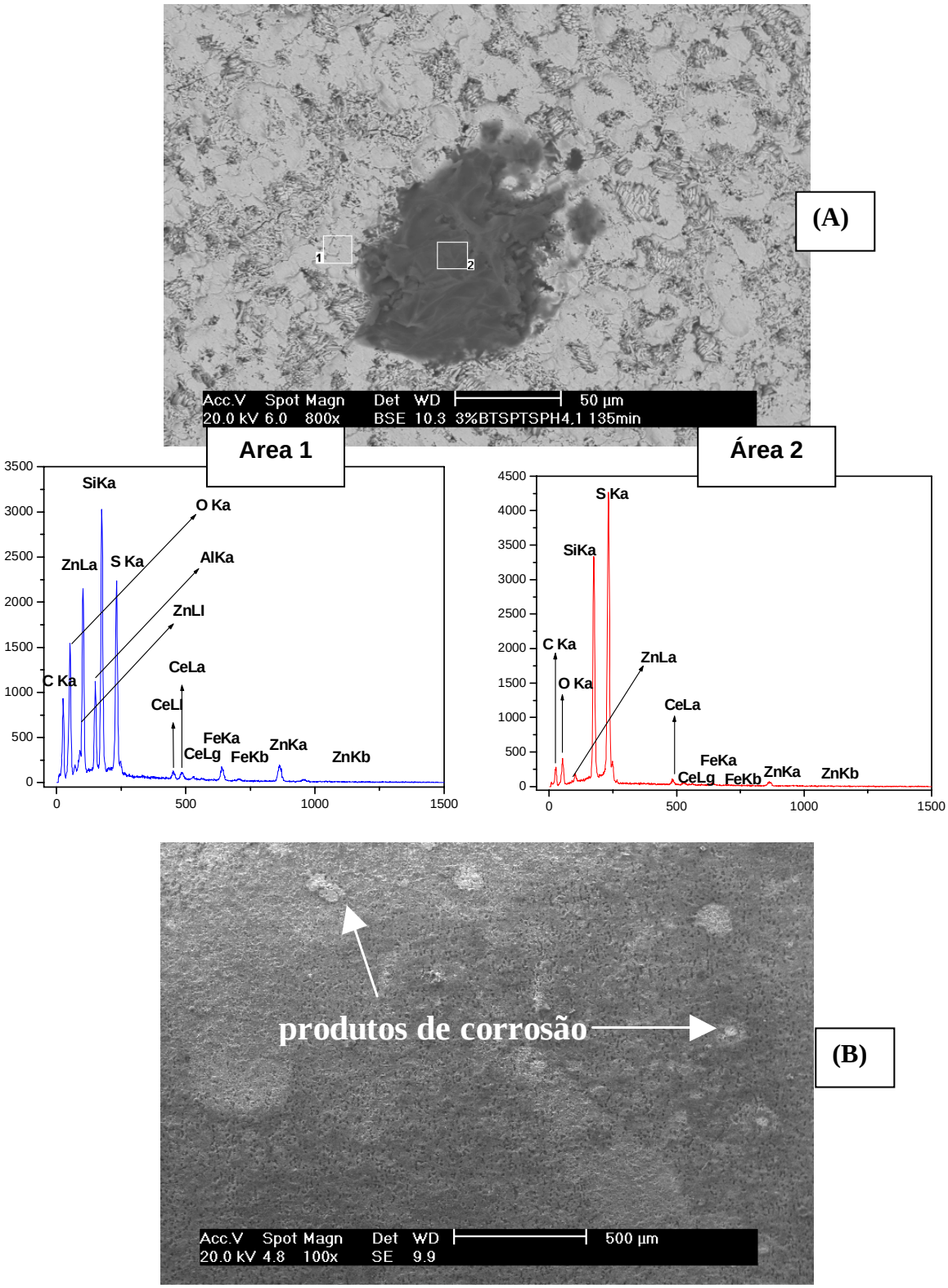


Figura 12 - Imagens de SEM de: (A) imagem de eletróns retroespalhados e espectro de EDS do aço galvannealed com filme de BTESPTS antes e (B) depois da imersão por 24 h em solução 0,1 mol L^{-1} NaCl.