

Copyright 2016, ABRACO

Trabalho apresentado durante o INTERCORR 2016, em Búzios/RJ no mês de maio de 2016.

As informações e opiniões contidas neste trabalho são de exclusiva responsabilidade do(s) autor(es).

Estudo das condições de hidrólise para a obtenção do filme a base de silanos (3-Aminopropil)triétoxissilano (APTES) e (3-Glicidiloxipropil)trimetoxissilano (GPTMS) como pré-tratamento do aço galvaneado na proteção contra a corrosão

Kleber Gustavo da Silva Souza^a, Franco Dani Rico Amado^b, Vera Rosa Capelossi^c

Abstract

The use of new alloys in the industry have increased, such as the galvanized steel and consequently it grows the study of protection methods with optimized properties interface. Hybrids are a modern innovation used as coatings and arise to replace the alkoxides, which feature interface problems and mechanical performance in metals. The preparation of organic hybrid sol-gel process has been widely studied due to its low cost when reducing environmental impact and is seen as a new alternative in terms of multifunctional materials. Based on this perspective arise silanes which are organofunctional molecules known for acting as bonding agents between inorganic and organic surfaces, adhesion promoters in paint systems and also for provide corrosion protection. To contribute to the research and development of these new anti-corrosion methods, this paper aims to propose an alternative methodology based on the optimization of the conditions for obtaining the film through a factorial design, grounded on electrochemical tests electrochemical impedance spectroscopy (EIS). The results showed that the best condition for obtaining the film was 6% of silane in the ratio 1: 2 (APTES / GPTMS) and hydrolysis time of 90 min.

Keywords: galvanized steel; silanes APTES / GPTMS; corrosion, experimental design 3³, EIE.

Resumo

A utilização de novas ligas metálicas na indústria têm aumentado, a exemplo do aço galvaneado e conseqüentemente cresce o estudo de métodos de proteção com interface de propriedades otimizadas. Os híbridos são uma inovação moderna utilizada como revestimentos e surgem em substituição aos alcóxidos, que apresentam problemas de interface e desempenho mecânico nos metais. A preparação de híbridos orgânicos por processo sol-gel tem sido vastamente estudada devido ao baixo custo na redução de impacto ambiental e é visto como uma nova alternativa em termos de materiais multifuncionais. Com base nessa perspectiva surgem os silanos que são moléculas organofuncionais conhecidas por atuarem como agentes de ligação entre superfícies orgânicas e inorgânicas, promotores de adesão em sistemas de pinturas e também por fornecerem proteção à corrosão. Para contribuir com a pesquisa e desenvolvimento desses novos métodos anticorrosivos, este trabalho tem por

^a Engenheiro de Produção – Universidade Estadual de Santa Cruz

^b Doutor, Engenharia Química – Universidade Estadual de Santa Cruz

^c Doutora, Engenharia Química – Universidade Estadual de Santa Cruz

objetivo propor uma metodologia alternativa, baseada na otimização das condições de obtenção do filme através de um planejamento experimental fatorial, fundamentado em ensaios eletroquímicos de espectroscopia de impedância eletroquímica (EIE). Os resultados mostraram que a melhor condição de obtenção do filme foi para 6% de silano na proporção 1:2 (APTES/GPTMS) e tempo de hidrólise em 90 min.

Palavras-chave: Aço *galvannealed*; silanos APTES/GPTMS; corrosão, planejamento experimental, EIE.

Introdução

Um processo de revestimento é a galvanização por imersão a quente em elevadas temperaturas. No entanto, o calor excessivo pode modificar as propriedades mecânicas desses materiais, sendo necessário, em alguns casos, o emprego de aços com propriedades mecânicas selecionadas (1). O aço "*galvannealed*" resulta do tratamento térmico da chapa galvanizada, ou seja, aço revestido de zinco. Este apresenta excelente resistência à corrosão e adesão à pintura, sendo amplamente utilizado na indústria automobilística (2). Embora o aço "*galvannealed*" possua maior caráter protetivo à corrosão quando comparado a aços carbono comuns, a formação de revestimento híbrido orgânicos-inorgânicos sobre a superfície deste aço pode possibilitar na melhora desta proteção.

Segundo Nadia & Luís Antônio, materiais híbridos orgânico-inorgânicos são preparados pela combinação de componentes orgânicos e inorgânicos, sendo alternativa para a produção de novos materiais multifuncionais nanoestruturados, com uma larga faixa de aplicações (3).

Uma das principais rotas de obtenção de materiais híbridos orgânico-inorgânicos é o processo sol-gel. Os géis poliméricos são, geralmente, preparados a partir de soluções, onde se promovem as reações de hidrólise e condensação. A utilização de revestimentos híbridos é muito atrativa devido à sua grande eficácia, facilidade de aplicação e baixo custo, além de provocar impactos ambientais bem menores que os processos à base de cromatos ou de fosfatos atualmente empregados industrialmente (4).

Uma alternativa pode ser o uso de silanos, cuja utilização gera resíduos de baixa toxicidade e que necessitam de pouco tratamento para o seu descarte adequado. Os silanos são utilizados com frequência na fabricação de materiais compósitos e destacam-se quando utilizados como agentes de acoplamento entre interfaces orgânico-inorgânicas (5).

Sendo assim, este trabalho tem por objetivo propor uma metodologia de pré-tratamento do aço "*galvannealed*" mais sustentável que a cromatização e fosfatização, mediante a avaliação de parâmetros experimentais na etapa de hidrólise e validação da metodologia por análise estatística.

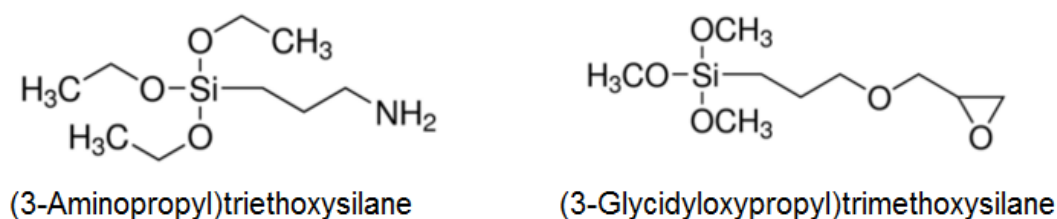
Metodologia

A pesquisa foi conduzida com a utilização de um planejamento experimental fatorial qualitativo, de 3³, para suas variáveis: proporção entre silanos (sinergismo), concentração de silano no solvente e tempo de hidrólise, todos definidos em três níveis distintos e com intervalos proporcionais e simétricos entre si. Na Tabela 1 abaixo estão as variáveis estudadas e seus níveis definidos.

Tabela 1: Planejamento fatorial experimental 3³

Variáveis independentes		N1 (-1)	N2 (0)	N3 (+1)
Sinergismo (APTES / GPTMS) – Proporção entre silanos	V1	2:1	1:1	1:2
Concentração de silano no solvente	V2	2%	4%	6%
Tempo de hidrólise	V3	30min	90min	150min

Foram utilizados organossilanos não funcionais como o 3-aminopropyltriethoxysilane (APTES, cuja fórmula molecular é $\text{H}_2\text{N}(\text{CH}_2)_3\text{Si}(\text{OCH}_3)_3$) e funcionais como o (3-Glycidyloxypropyl)trimethoxysilane (GPTMS, cuja fórmula molecular é $\text{C}_9\text{H}_{20}\text{O}_5\text{Si}$). Abaixo têm-se a Figura 1 com a imagem retirada do site do fornecedor, a empresa Sigma-Aldrich.

**Figura 1 - Silanos utilizados na pesquisa. Fornecedor Sigma-Aldrich.**

Para sustentar a aplicação dos híbridos orgânico-inorgânicos em metais foram analisadas as principais variáveis de hidrólise (tempo e concentração de silano), além do sinergismo entre silanos (APTES:GPTMS), que influem na determinação da melhor condição deste processo.

O procedimento metodológico pode ser definido em 5 etapas:

- I. Preparação dos corpos-de-prova (CPs) (corte e furo);
- II. Hidrólise sob agitação;
- III. Limpeza dos CPs (manual, sonicação e desengraxe);
- IV. Silanização pela técnica “*dip-coating*”;
- V. Cura em estufa.

Etapa I

O substrato metálico utilizado foi o aço *galvannealed*. Os corpos-de-prova (CPs) foram cortados com auxílio de uma guilhotina, nas dimensões de 25mm x 25mm x 0,9mm. Com ajuda de uma furadeira de bancada foram furados e armazenados em dessecador até momento de sua utilização. A Figura 2 apresenta um dos 28 CPs utilizados na pesquisa (27 CPs do planejamento fatorial 3³ mais o CP branco, ou seja, sem revestimento).



Figura 2 - Corpo de prova cortado e furado (CP).

Etapa II

Na etapa da hidrólise foi preparada uma solução solvente constituída de água destilada / álcool etílico (50% / 50% v/v). Este solvente deverá ter seu pH ajustado em 4 com ácido acético glacial e auxílio de um pHmetro. Por se tratar de um ácido fraco e de fácil volatilidade, este não interfere diretamente no processo de hidrólise (6-7). É neste pH que a taxa de hidrólise é máxima e a condensação é mínima, colaborando com uma solução rica em hidroxilas (OH) que são os agentes a se ligarem ao substrato metálico (8). O solvente foi levado ao agitador magnético e sob agitação foi adicionado os silanos (primeiramente o APTES e posterior o GPTMS), cuja concentração foi estudada em três níveis 2%, 4% e 6% do volume total e com o solvente em 98%, 96% e 94% em volume total da solução. Esta solução continuou a hidrolisar no agitador magnético nos tempos estudados de 30min, 90min e 150min. A figura 3 mostra o gráfico indicando as taxas de hidrólise e condensação mediante variação do pH.

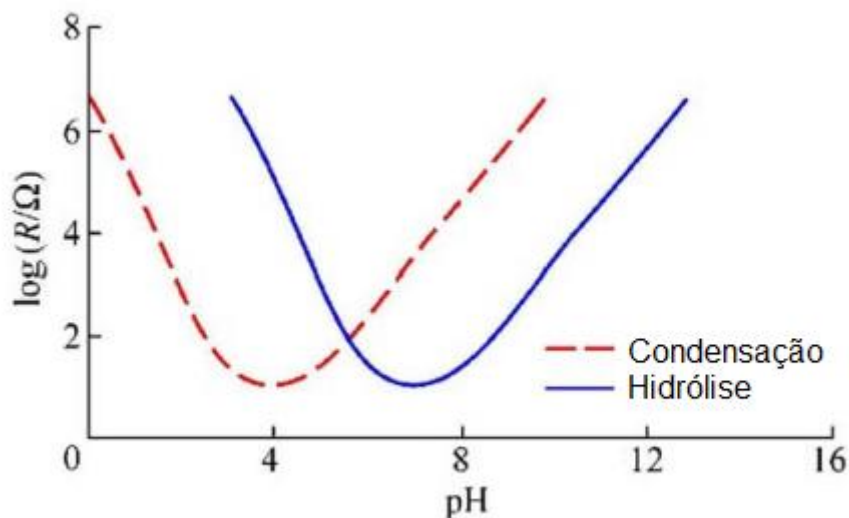


Figura 3 - Taxa de hidrólise e condensação de um silano típico.

Etapa III

Enquanto a solução aguardava o tempo de hidrólise, paralelamente foi executada a limpeza dos CPs. Estes foram limpos manualmente utilizando-se de algodão molhado em álcool etílico, lavados com água destilada e secos sempre com ar quente de um secador ou soprador de ar quente. A próxima etapa foi imergir verticalmente o CP em um becker com acetona até que este esteja completamente submerso, permanecendo por 10min no ultrassom, sendo retirados após este tempo, lavados com água destilada e secos com ar quente. Esta etapa teve

por objetivo a aplicação de um processo conhecido como sonoquímica ou sonicação que é área da pesquisa onde as moléculas sofrem reações químicas devido a aplicação de diferentes frequências de ultrassom (20kHz – 10MHz). O princípio de limpeza de uma superfície no ultrassom é o da colisão em alta velocidade do líquido (no caso a acetona) na superfície do substrato causando o colapso das bolhas formadas pela radiação sônica (9).

Uma solução de 5% do desengraxante saloclean N667 é preparada no procedimento subsequente. O CP após sair do ultrassom foi lavado, seco e imerso por 10min, sob agitação e a temperatura de 55 °C nesta solução desengraxante. Ao final do tempo estimado foi novamente retirado, lavado com água destilada e novamente seco. Estas etapas contemplam a limpeza por completo das chapas metálicas e fazem parte da preparação do CP para então ser imerso na solução hidrolisada em uma etapa conhecida como silanização a partir do método “*dip-coating*”.

Etapa IV

Ao final do tempo estimado para hidrólise o CP já preparado (cortado, furado e limpo em etapas antecedentes) foi imerso na solução hidrolisada, e ficou silanizando por 25min sob agitação. Segundo Capelossi, a natureza porosa natural da superfície desse aço, consequência do tratamento térmico do revestimento de zinco leva à necessidade de tempo maior de imersão do metal na solução hidrolisada do silano para que seja completamente molhada levando à formação de um filme compacto e homogêneo (10).

A solução hidrolisada deve ser rica em hidroxilas (OH), que se ligam ao substrato metálico por ligações de ponte de hidrogênio e ao perder água durante a cura estas ligações passam a ser ligações com caráter mais forte devido ao grupamento siloxano (SiOSi), que não são verdadeiramente covalentes, mas contêm uma elevada proporção de caráter iônico (11).

Child & Van Ooij, afirmam que um filme de silano de boa qualidade deve apresentar ligações covalentes do tipo SiOMe com o substrato metálico e rede de siloxanos (SiOSi), tenha espessura de 50 a 100nm, seja homogêneo sem porosidade, seja estável à atmosfera e tenha um grande número de grupos funcionais para que possam se ligar à camada polimérica subsequente. A Figura 4 apresenta o processo de silanização (12).

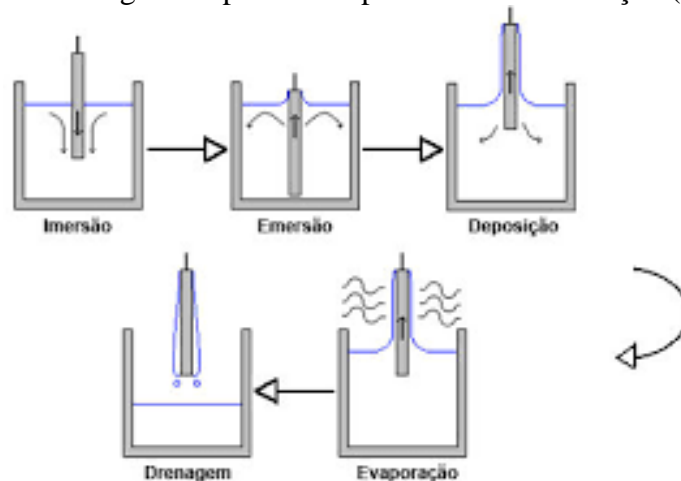


Figura 4 - Silanização pelo método do "*dip-coating*".

Etapa V

Ao final dos 25min de silanização o CP foi imerso e posto a curar em estufa pré-aquecida por 60min e 150°C. O desenvolvimento de revestimentos híbridos orgânico-inorgânico via processo sol-gel devem ter boa abrasão com o metal e curar a baixas temperaturas evitando a modificação da microestrutura das ligas sem propiciar o surgimento de fissuras, no intuito de evitar a corrosão (13).

Avaliação das melhores condições e procedimentos experimentais

Para o desenvolvimento dos objetivos estabelecidos foram realizados ensaios específicos de caracterização do revestimento, como: 1º Potencial de circuito aberto (*open circuit potential* – OCP); 2º EIE – Espectroscopia de Impedância Eletroquímica (*electrochemical impedance spectroscopy* - EIS); 3º Resistência à polarização (*Polarization Resistance* – PR); 4º Curva de polarização anódica e catódica (Tafel). Dessa forma foi possível determinar o ponto ótimo da hidrólise para o sinergismo entre os silanos escolhidos, tanto da concentração destes nas soluções como para o tempo de hidrólise.

A confiabilidade e viabilidade dos resultados foram obtidas com o experimento fatorial, podendo ou não ser feitos em duplicata. Para isso, o planejamento fatorial deve ter níveis em intervalos simétricos e os demais fatores que não serão estudados dentro do planejamento fatorial como variáveis independentes, como: tempo e temperatura de cura; temperatura na hidrólise; proporção do solvente (água destilada e etanol); velocidade de emersão; concentração de saloclean; tempo de silanização entre outras, devem ser mantidas fixas para todas as formulações dos CPs estudados.

Garantir que toda vidraria utilizada esteja sempre limpa contribuiu para não contaminação da solução a ser hidrolisada, garantindo assim uma taxa máxima de hidrólise e mínima de condensação, desde que o ajuste do pH seja em 4. Caso a solução hidrolisada esteja turva e com precipitado é sinal que houve contaminação, logo, condensação. Todos estes procedimentos deram segurança aos resultados.

Para validação da metodologia, foi utilizado o software Statistic v.10 para uma análise estatística do planejamento fatorial experimental para os resultados da variável dependente, ou de resposta, impedância real ($Z'_{real} / \text{Ohm.cm}^2$), mostrando o grau de interação entre as variáveis independentes estudadas por meio de gráficos de análise de superfície, análise de significância (ANOVA), do gráfico de Pareto, além do gráfico de preditos e observados.

Os melhores resultados dos ensaios eletroquímicos indicam qual o melhor nível dentre aqueles estudados no planejamento fatorial, definindo os pontos otimizados para este modelo. O planejamento fatorial experimental 3^3 gerou 27 CPs mais uma amostra branca, sem revestimento, porém submetida a etapa referente à limpeza do CP (Etapa III). A Tabela 2 abaixo apresenta as formulações estudadas no planejamento.

Tabela 2 - Formulações propostas para o planejamento fatorial 3^3 .

	V1	V2	V3
CP1	2:1	2%	30min
CP2	1:1	2%	30min
CP3	1:2	2%	30min
CP4	2:1	4%	30min
CP5	1:1	4%	30min

CP6	1:2	4%	30min
CP7	2:1	6%	30min
CP8	1:1	6%	30min
CP9	1:2	6%	30min
CP10	2:1	2%	90min
CP11	1:1	2%	90min
CP12	1:2	2%	90min
CP13	2:1	4%	90min
CP14	1:1	4%	90min
CP15	1:2	4%	90min
CP16	2:1	6%	90min
CP17	1:1	6%	90min
CP18	1:2	6%	90min
CP19	2:1	2%	150min
CP20	1:1	2%	150min
CP21	1:2	2%	150min
CP22	2:1	4%	150min
CP23	1:1	4%	150min
CP24	1:2	4%	150min
CP25	2:1	6%	150min
CP26	1:1	6%	150min
CP27	1:2	6%	150min

Ensaio Eletroquímicos

Os ensaios eletroquímicos foram realizados no Laboratório de Materiais e Meio Ambiente (LAMMA – UESC), considerando o tempo de 7 dias após a confecção dos CPs. O equipamento utilizado para o ensaio foi um potenciostato/galvanostato Metrohm Autolab, modelo PGSTAT302N, com módulo de impedância e controlado pelo software NOVA 1.11. Para tratamento dos dados e plotagem dos gráficos de Nyquist e Bode (ângulo de fase e módulo de impedância), utilizou-se o software Microcal[®] Origin[®] 8.0.

Foi utilizada uma célula eletroquímica com três eletrodos: eletrodo de referência Ag|AgCl|KCl_{sat}, contra eletrodo fio de titânio revestido com ródio com 1,6 mm de diâmetro e 10 cm de altura e eletrodo de trabalho o aço *galvannealed* com área exposta de 1 cm², sendo o eletrólito uma solução aquosa de HCl 0,1 mol.L⁻¹.

Os ensaios eletroquímicos foram realizados em meio não agitado e na seguinte sequência: inicialmente registrou-se o potencial de circuito aberto (*open circuit potential* – OCP) por 5400 s; após a estabilização do sistema foram realizados os ensaios de espectroscopia de impedância eletroquímica (*electrochemical impedance spectroscopy* - EIS); seguidos da Resistência à polarização (*Polarization Resistance* – PR) e por fim, foram obtidas as curvas de polarização potenciodinâmica anódicas e catódicas (curva de Tafel) com declives em +/- 250 mV vs OCP com velocidade de varredura de 0,5 mV/s, iniciadas após 120 s do término dos ensaios de EIS. Os ensaios de EIS foram realizados no OCP no intervalo de frequência de 100 kHz a 10 mHz com 10 pontos/década logarítmica e amplitude de perturbação de 10 mV (rms).

Resultados e discussão

Ensaio Eletroquímicos

A Figura 5 mostra os resultados do diagrama de Nyquist para os 27 CPs e para amostra branca. Enquanto que a Figura 6 e Figura 7 apresentam os diagramas de Bode (módulo de impedância e ângulo de fase), também para todas as amostras.

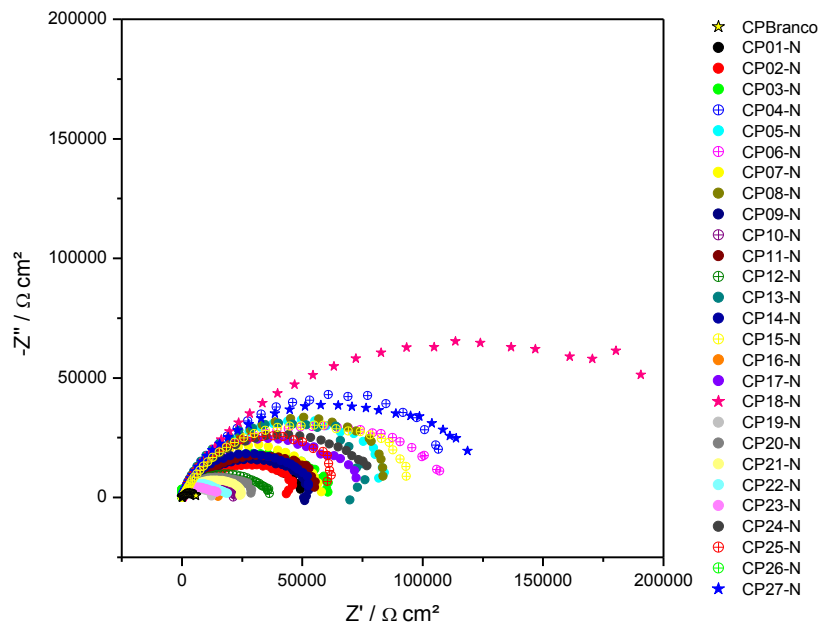


Figura 5 - Diagrama de Nyquist para os 27 CPs e a amostra branca.

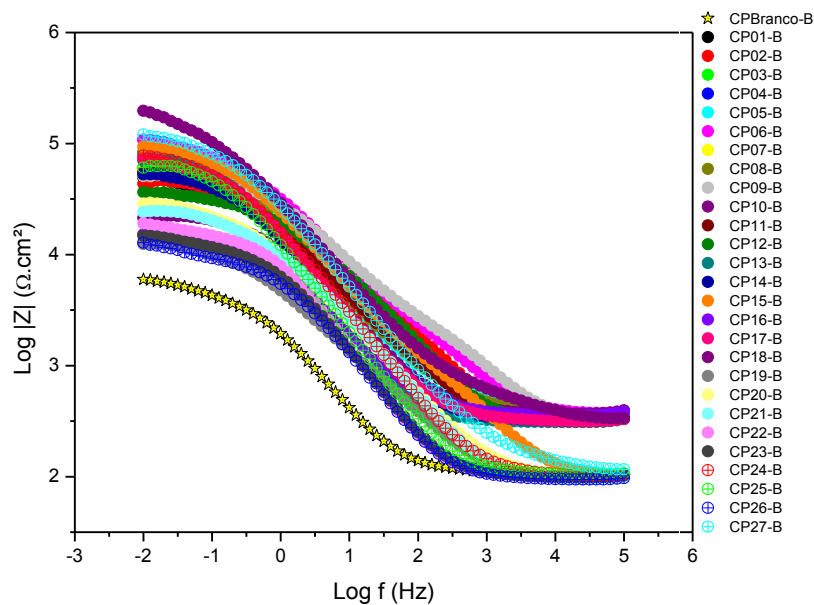


Figura 6 - Diagrama de Bode para o módulo de impedância.

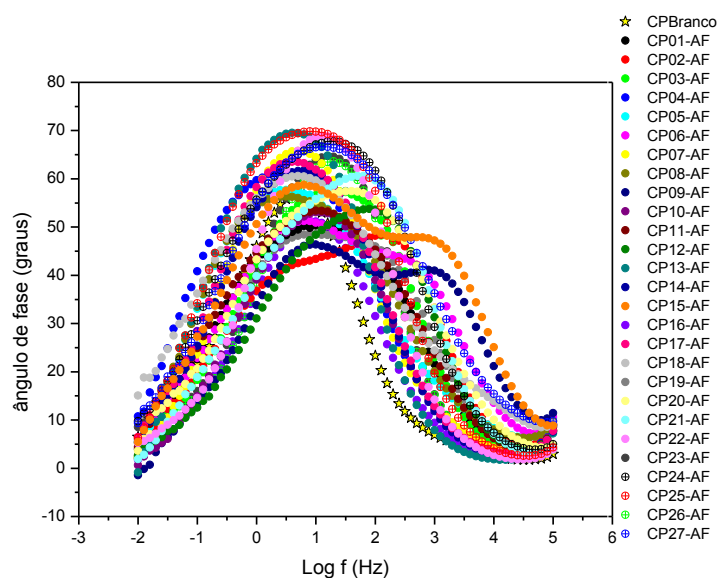


Figura 7 - Diagrama de Bode para o ângulo de fase.

A partir da análise do diagrama de Nyquist, foi possível tabular, Tabela 3, as respostas de impedância real ($Z'/\Omega.\text{cm}^2$) obtidos na faixa de frequência de 0,03162 Hz, pois é nesta faixa de frequência que responde o filme.

Tabela 3 – Resultados dos valores de impedância real na frequência de 0,03 Hz.

Amostra	$Z' / \Omega.\text{cm}^2$	Amostra	$Z' / \Omega.\text{cm}^2$
CP01	42913,9	CP15	82904,8
CP02	43767,2	CP16	14449,7
CP03	59017,1	CP17	60553,7
CP04	84820,0	CP18	136793,0
CP05	75362,1	CP19	11667,1
CP06	90572,7	CP20	26261,2
CP07	54265,9	CP21	23846,7
CP08	77890,2	CP22	16736,9
CP09	51350,0	CP23	13127,9
CP10	22003,3	CP24	64900,4
CP11	49933,6	CP25	58652,1
CP12	34076,1	CP26	10730,1
CP13	69403,8	CP27	98612,6
CP14	46930,3	CPBranco	5149,0

Para facilitar a análise e visualização dos gráficos, foram plotados separadamente as melhores e as piores condições para ambos os diagramas (Nyquist e Bode), como apresentados nas Figuras 8, 9A e 9B (melhores condições para Nyquist, Bode - módulo de impedância e Bode

– ângulo de fase) e Figuras 10, 11A e 11B (piores condições para Nyquist, Bode - modulo de impedância e Bode – ângulo de fase).

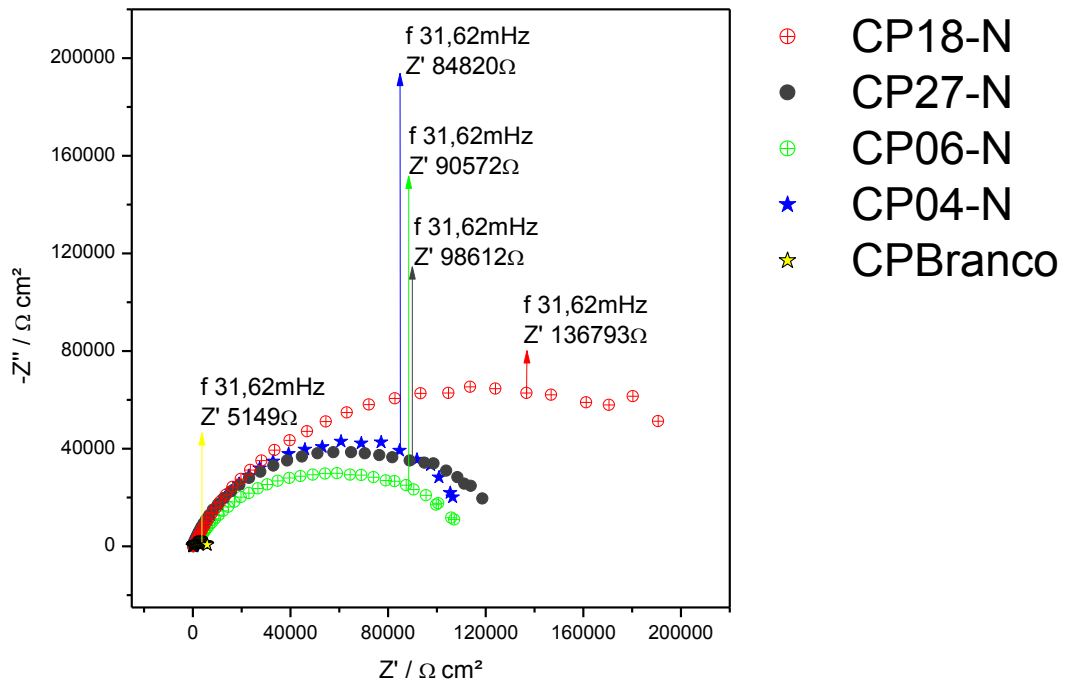


Figura 8 - Diagrama de Nyquist para as melhores condições mais o CPBranco.

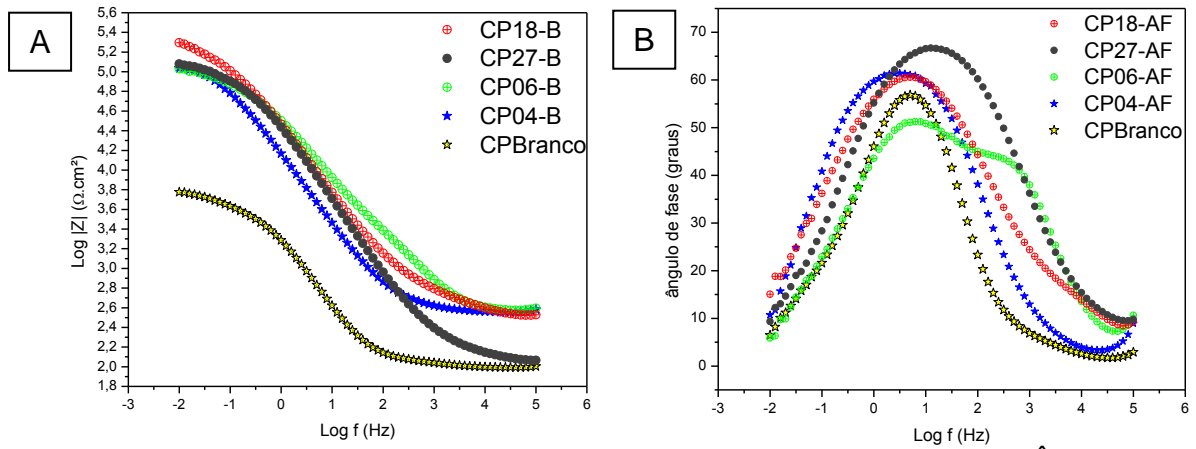


Figura 9 - Diagramas de Bode para as melhores condições. A) módulo da impedância. B) Ângulo de fase.

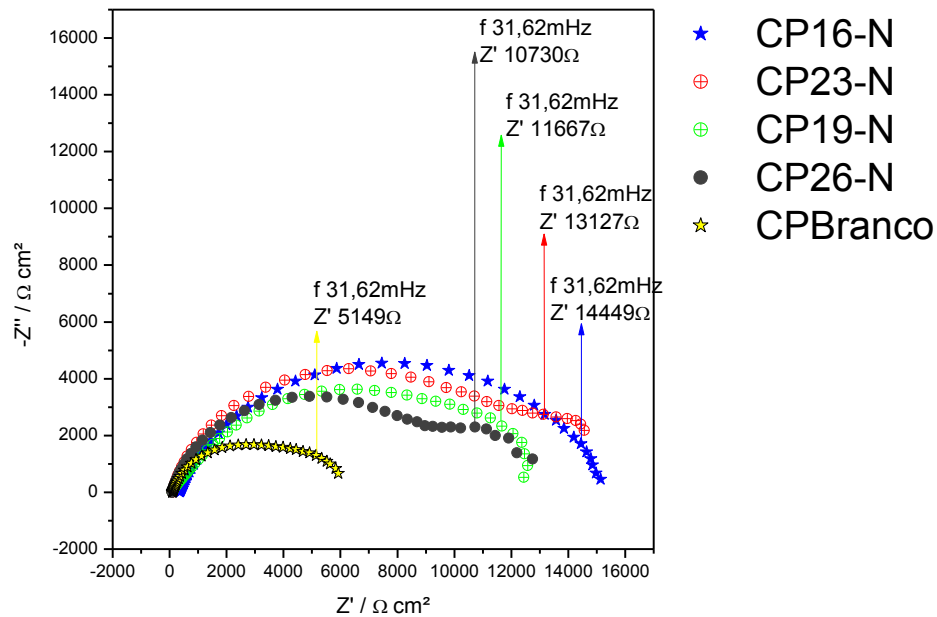


Figura 10 - Diagrama de Nyquist para as piores condições mais o CPBranco.

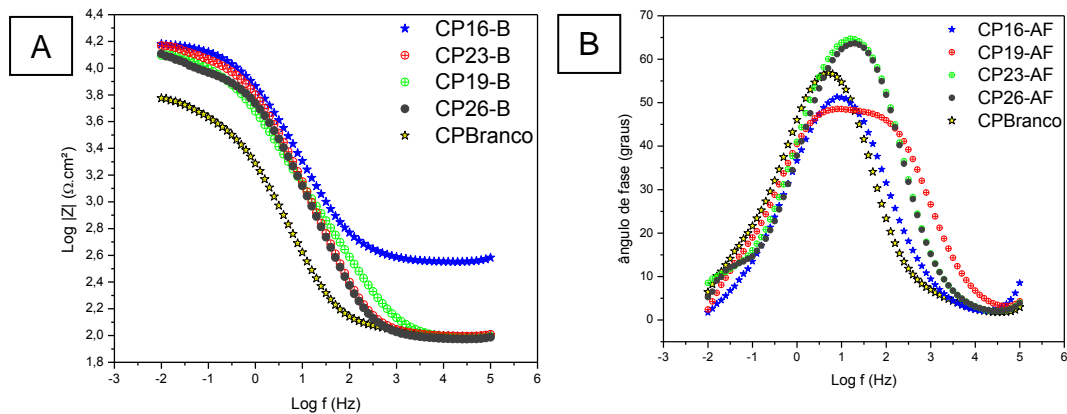


Figura 11 - Diagramas de Bode para as piores condições. A) módulo da impedância. B) Ângulo de fase.

Percebe-se pela Figura 8 que a amostra CP18 (V1-Sinergismo (APTES:GPTMS) 1:2, V2-concentração de silano no solvente em 6% de volume e V3-tempo de hidrólise de 90 min) foi a que apresentou o maior arco capacitivo comparado às outras amostras, seguidos do CP27 (V1=1:2, V2=6% e V3=150 min), CP06 (V1=1:2, V2=4% e V3=30 min) e CP04 (V1=2:1, V2=4% e V3=30 min). Quanto maior é o arco capacitivo, melhor é a resistência do material à corrosão. Por outro lado, na Figura 10, com os piores resultados do Diagrama de Nyquist, o CP26 (V1-Sinergismo (APTES:GPTMS) 1:1, V2-concentração de silano no solvente 6% de volume e V3-tempo de hidrólise de 150 min) foi a que apresentou o menor arco capacitivo das amostras com revestimento, seguido dos CP19 (V1=2:1, V2=2% e V3=150 min), CP23 (V1=1:1, V2=4% e V3=150 min) e CP16 (V1=2:1, V2=6% e V3=150 min). Além disso,

todas as amostras revestidas com silano apresentaram impedância real superior a do aço *galvannealed* sem revestimento na frequência de 0,03 Hz.

Analisando o diagrama de Bode para o módulo de impedância nas melhores condições, Figura 9A, nota-se que apenas o CP27, segunda melhor resposta de impedância real, possui inicialmente uma menor resistência, similar ao CPBranco quando em altas frequências, e a medida que desloca-se para esquerda, passando por médias e baixa frequência a resistência melhora comparativamente, apresentando maior coeficiente angular. Já o diagrama de Bode para ângulo de fase com melhores resultados, a Figura 9B, todos os CPs apresentaram uma constante de tempo em alta frequência relativa ao filme e uma constante de tempo em baixa frequência relativa ao substrato, com exceção do CP06, que para os substratos pré-tratados com filme de silano pode-se observar uma terceira constante de tempo em frequências intermediárias relativas a interface filme/*galvannealed*, mais especificamente as fases intermetálicas do aço *galvannealed*, (situação similar aos CP02, CP09 e CP15 que não estão entre as melhores ou piores condições), evidenciando uma faixa de frequência larga, porém deslocada para altas frequências. Já o CP18 apresentou a faixa de frequência mais larga, revelando a presença de um filme e bom nível de proteção, evidenciando uma resposta mais efetiva dessa camada, embora o maior pico seja do CP27.

Para os piores resultados do Diagrama de Bode módulo de impedância, Figura 11A, todos os CPs iniciaram em alta frequência com baixa resistência, similar ao CPBranco, com exceção do CP16 que apresenta resistência maior. Já para os piores resultados do Diagrama de Bode ângulo de fase, Figura 11B, todos os CPs, incluindo o sem revestimento, apresentaram uma constante de tempo em alta frequência relativa ao filme e uma constante de tempo em baixa frequência relativa ao substrato.

Validando o planejamento pelas análises estatísticas

Os ensaios eletroquímicos de impedância real (Z') a 0,03 Hz forneceram as seguintes respostas das variáveis dependentes, para cada ensaio, ou CP, do projeto estatístico apresentadas na Tabela 4 das interações abaixo.

Tabela 4 - Matriz de ensaios e resultados para as variáveis independentes: Sinergismo (APTES:GPTMS), concentração de silano no solvente e tempo de hidrólise, tendo como resposta os valores da impedância real a 0,030 Hz.

	Variáveis independentes			Interações entre variáveis				Variável dependente $Z' / \Omega.cm^2$
	V1	V2	V3	V1V2	V1V3	V2V3	V1V2V3	
CP1	-1	-1	-1	1	1	1	-1	42913,9
CP2	0	-1	-1	0	0	1	0	43767,2
CP3	1	-1	-1	-1	-1	1	1	59017,1
CP4	-1	0	-1	0	1	0	0	84820,0
CP5	0	0	-1	0	0	0	0	75362,1
CP6	1	0	-1	0	-1	0	0	90572,7
CP7	-1	1	-1	-1	1	-1	1	54265,9
CP8	0	1	-1	0	0	-1	0	77890,2
CP9	1	1	-1	1	-1	-1	-1	51350,0
CP10	-1	-1	0	1	0	0	0	22003,3
CP11	0	-1	0	0	0	0	0	49933,6
CP12	1	-1	0	-1	0	0	0	34076,1

CP13	-1	0	0	0	0	0	0	69403,8
CP14	0	0	0	0	0	0	0	46930,3
CP15	1	0	0	0	0	0	0	82904,8
CP16	-1	1	0	-1	0	0	0	14449,7
CP17	0	1	0	0	0	0	0	60553,7
CP18	1	1	0	1	0	0	0	136793,0
CP19	-1	-1	1	1	-1	-1	1	11667,1
CP20	0	-1	1	0	0	-1	0	26261,2
CP21	1	-1	1	-1	1	-1	-1	23846,7
CP22	-1	0	1	0	-1	0	0	16736,9
CP23	0	0	1	0	0	0	0	13127,9
CP24	1	0	1	0	1	0	0	64900,4
CP25	-1	1	1	-1	-1	1	-1	58652,1
CP26	0	1	1	0	0	1	0	10730,1
CP27	1	1	1	1	1	1	1	98612,6

A Tabela 5 abaixo, representa os coeficientes de regressão do modelo e efeitos das variáveis independente (sinergismo (APTES:GPTMS), concentração de silano no solvente e tempo de hidrólise) e todas as suas relações lineares e quadráticas na variável de resposta impedância real (Z') a 0,03 Hz, ao nível de significância de 0,05 ou 95% de nível de confiança. O parâmetro p-valor representa a probabilidade da hipótese de cada variável independente do planejamento fatorial experimental não ser significativa ao modelo, ou seja, para a variável ser significativa o valor de p-valor deve ser muito pequeno.

Tabela 5 - Coeficientes de regressão do modelo e efeitos das variáveis: Sinergismo (APTES:GPTMS), concentração de silano no solvente e tempo de hidrólise, para a resposta da impedância real (Z') a 0,030 Hz.

	Efeito	t-valor	p-valor	coeficiente	std. Err. Coef.
Termo constante	114,0000	104,4441	0,000000	114,0000	111,4830
V1 - Sinergismo (APTES:GPTMS)	11,2222	4,1974	0,003007	5,6111	2,5284
V1 ² - Sinergismo (APTES:GPTMS)	-1,1667	-0,5039	0,627932	-0,5833	-3,2530
V2 - Concentração de silano	8,8889	3,3247	0,010467	4,4444	1,3618
V2 ² - Concentração de silano	0,6667	0,2879	0,780721	0,3333	-2,3363
V3 - Tempo de Hidrólise	2,7778	1,0390	0,329201	1,3889	-1,6938
V3 ² - Tempo de Hidrólise	-2,8333	-1,2237	0,255886	-1,4167	-4,0863
V1.V2	-2,5000	-0,7635	0,467093	-1,2500	-5,0255
V1.V2 ²	-1,9167	-0,6759	0,518170	-0,9583	-4,2280
V1 ² .V2	0,5833	0,2057	0,842160	0,2917	-2,9780
V1 ² .V2 ²	-1,8750	-0,7635	0,467093	-0,9375	-3,7691
V1.V3	0,6667	0,2036	0,843754	0,3333	-3,4421
V1.V3 ²	3,3333	1,1755	0,273608	1,6667	-1,6030
V1 ² .V3	2,1667	0,7640	0,466775	1,0833	-2,1863
V1 ² .V3 ²	0,7500	0,3054	0,767863	0,3750	-2,4566

V2.V3	4,8333	1,4761	0,178169	2,4167	-1,3588
V2.V3 ²	-2,4167	-0,8522	0,418880	-1,2083	-4,4780
V2 ² .V3	-6,0833	-2,1452	0,064254	-3,0417	-6,3113
V2 ² .V3 ²	-0,6250	-0,2545	0,805534	-0,3125	-3,1441

A Tabela 6 abaixo apresenta somente as variáveis significativas baseada nos baixos resultados de p-valor.

Tabela 6 – Resultados significativos para os coeficientes de regressão do modelo e efeitos das variáveis: Sinergismo (APTES:GPTMS), concentração de silano no solvente e tempo de hidrólise, para a resposta da impedância real (Z') a 0,030 Hz.

	Efeito	t-valor	p-valor	coeficiente	std. Err. Coef.
Termo constante	114,0000	104,4441	0,000000	114,0000	111,4830
V1 - Sinergismo (APTES:GPTMS)	11,2222	4,1974	0,003007	5,6111	2,5284
V2 - Concentração de silano	8,8889	3,3247	0,010467	4,4444	1,3618
V2.V3	4,8333	1,4761	0,178169	2,4167	-1,3588
V2 ² .V3	-6,0833	-2,1452	0,064254	-3,0417	-6,3113

Analisando os valores de p-valor, as variáveis significativas ao nível de significância 0,05 (confiabilidade 95%) são dadas para, a variável linear V1 (sinergismo (APTES:GPTMS)), a variável linear V2 (concentração de silano), a interação da variável linear V2 com a variável linear V3 (concentração de silano com o tempo de hidrólise) e a interação da variável quadrática V2² com a variável linear V3 (concentração de silano com o tempo de hidrólise). Com a análise estatística (software Statistica v.10) dos dados encontrados para a resposta impedância real a 0,03 Hz foi possível estabelecer um modelo matemático/estatístico básico que representa a variação da impedância, como resposta ao sinergismo (APTES:GPTMS) (V1), a concentração de silano (V2) e ao tempo de hidrólise (V3), como representado na Equação i, cuja Zest é igual ao valor estimado da impedância pelo modelo.

$$Z_{est} = 114 + 5,61.V_1 + 4,44.V_2 + 2,41V_2V_3 - 3,04V_2^2V_3 \quad (a)$$

O modelo apresenta um coeficiente de determinação $R^2 = 0,8429$ significando que ele representa 84,29 % dos dados experimentais obtidos, podendo ser considerado um modelo aceitável. Coeficientes estimados com níveis de confiança da ordem de 80%, devem se suspeitar que seja importantes para o modelo, em virtude disto podem ser considerados (14). Observou-se um alto valor no sinergismo (APTES:GPTMS) (devido ao efeito positivo elevado) e um alto valor na concentração de silano (devido ao efeito positivo elevado), obtém-se o maior valor de impedância (CP18 para V1N3=1:2; V2N3=6% e V3N2=90min). As variáveis sinergismo (APTES:GPTMS) (V1) e concentração de silano (V2), assim como a interação linear V2V3, têm efeito positivo no modelo e estão representados pelos sinais positivos dos respectivos coeficientes na Tabela 5 e no modelo matemático/estatístico (Equação a), enquanto que a interação quadrática da variável V2² com a variável linear V3 possui efeito negativo. Entende-se com isso que ao aumentar o valor da variável, por exemplo, concentração de silano, de 2% para 6%, os valores de impedância vão aumentar. Também é possível observar os efeitos positivos das três variáveis independentes na resposta

da impedância, analisando o gráfico de Pareto (Figura 12) onde fica clara a influência significativa das duas variáveis ao nível 0,05 de significância e 95 % de nível de confiança.

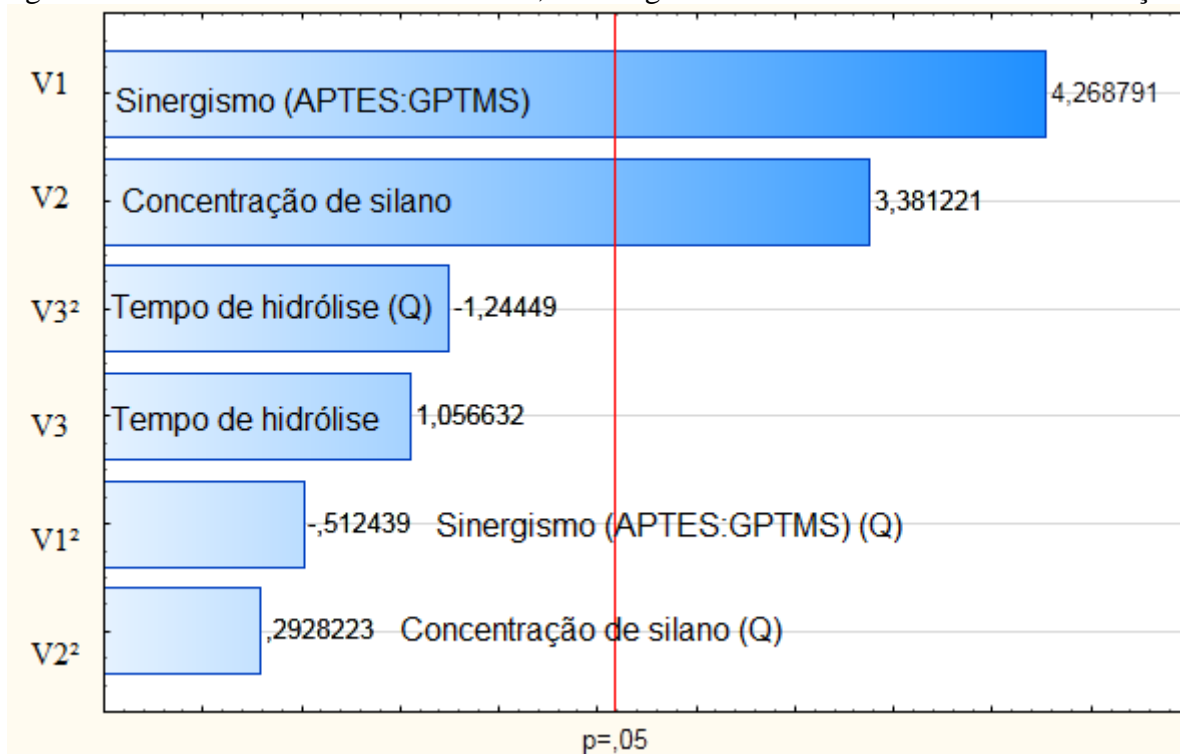


Figura 12 – Gráfico Pareto para a impedância real (Z') a 0,030 Hz como resposta em função das variáveis codificadas.

A Figura 12 mostra o gráfico Pareto para os valores estimados no modelo (Equação a), onde para $p=0,05$, indicado pela linha tracejada, as barras que ultrapassam esse valor se referem aos parâmetros analisados que interferem ou influenciam de forma significativa nas propriedades anticorrosivas dos filmes. O nível de significância, p , maior que 0,05 (à direita da linha tracejada vertical) indica que o sinergismo (APTES:GPTMS) (V1) e a concentração de silano (V2), apresentam probabilidade de 95% de serem significativos para o modelo, ou seja, influenciam ou interferem fortemente na qualidade do filme formado.

Na Tabela 7 é apresentada a análise de variância da regressão (ANOVA) para os valores de impedância real (Z') a 0,03 Hz. É possível estabelecer o coeficiente $R^2 = 0,8429$ que mostra a proporção de pontos que se encaixa no modelo proposto (Equação a) conforme o nível de significância de 0,05 (95% de confiança) e, para os graus de liberdade do modelo, a determinação do coeficiente ajustado é $R_{adj}^2 = 0,48492$. O modelo se mostra significativo para devido aos baixos valores de p -valor (15).

Tabela 7 - Análise de variância do modelo ou regressão para os valores de impedância real (Z') a 0,030 Hz.

	SS	df	MS	F	p-valor
V1 - Sinergismo (APTES:GPTMS) (L + Q)	4,765480E+09	2	2,382740E+09	3,946966	0,035909
V2 - Concentração de silano (L + Q)	4,305049E+09	2	2,152524E+09	3,565618	0,047381
V3 - Tempo de Hidrólise (L + Q)	3,935578E+09	2	1,967789E+09	3,259607	0,059524
Erro	1,207378E+10	20	6,036890E+08		
Total SS	2,507989E+10	26			

Na Figura 13, é possível observar a superfície de resposta para a impedância em função dos valores codificados (sinergismo e concentração de silano), sendo o tempo de hidrólise considerado como a variável no ponto médio (zero), correspondente a 90 minutos de hidrólise. Os valores codificados sinergismo e concentração de silano representam, respectivamente, proporção maior de GPTMS em relação a APTES e alta concentração de silano.

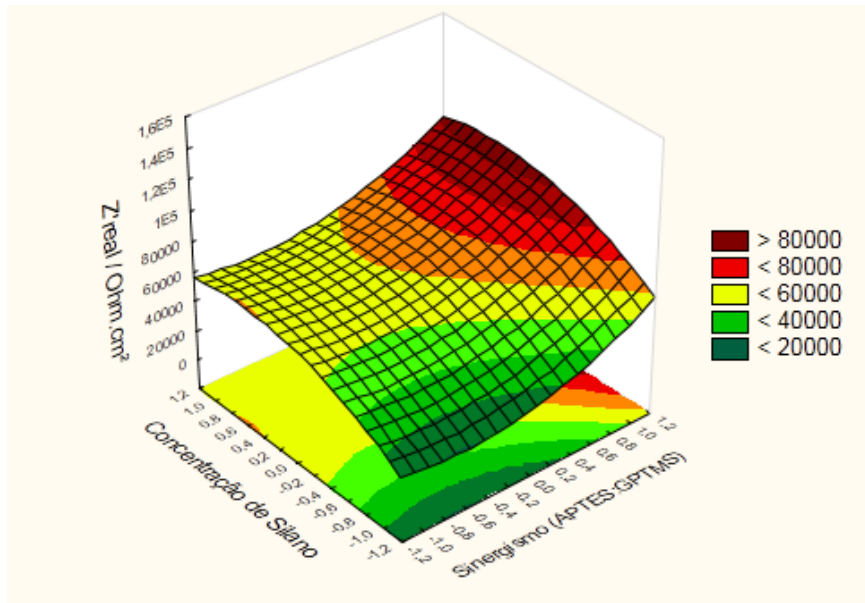


Figura 13 - Superfície de resposta dos valores de impedância real (Z') em função das variáveis concentração de silano (V2) e sinergismo (APTES:GPTMS) (V1) no tempo de hidrólise de 90 min.

Na Figura 14, é possível observar a superfície de resposta para a impedância em função dos valores codificados (sinergismo e concentração de silano), sendo o tempo de hidrólise considerado como a variável no ponto médio (zero), correspondente a 90 minutos de hidrólise. Os valores codificados sinergismo e concentração de silano representam, respectivamente, tempo de hidrólise intermediário tendendo a maiores níveis e a proporção maior de GPTMS em relação a APTES.

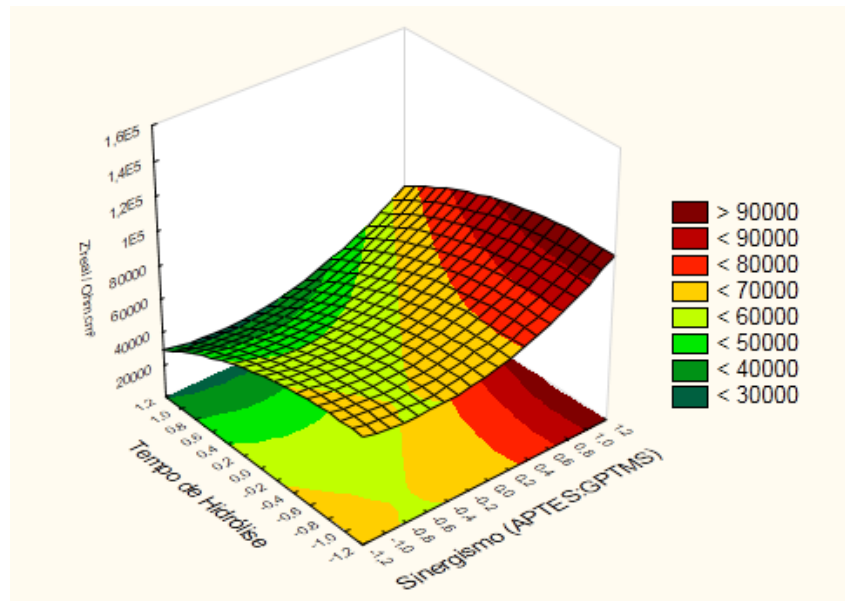


Figura 14 - Superfície de resposta dos valores de impedância real (Z') em função das variáveis tempo de hidrólise (V3) e sinergismo (APTES:GPTMS) (V1) na concentração de silano em 4% em volume.

Na Figura 15, é possível observar a superfície de resposta para a impedância em função dos valores codificados (tempo de hidrólise e concentração de silano), sendo o sinergismo (APTES:GPTMS) considerado como a variável no ponto médio (zero), correspondente a 1:1. Os valores codificados tempo de hidrólise e concentração de silano representam, respectivamente, tempo de hidrólise intermediário tendendo a maiores níveis e a alta concentração de silano.

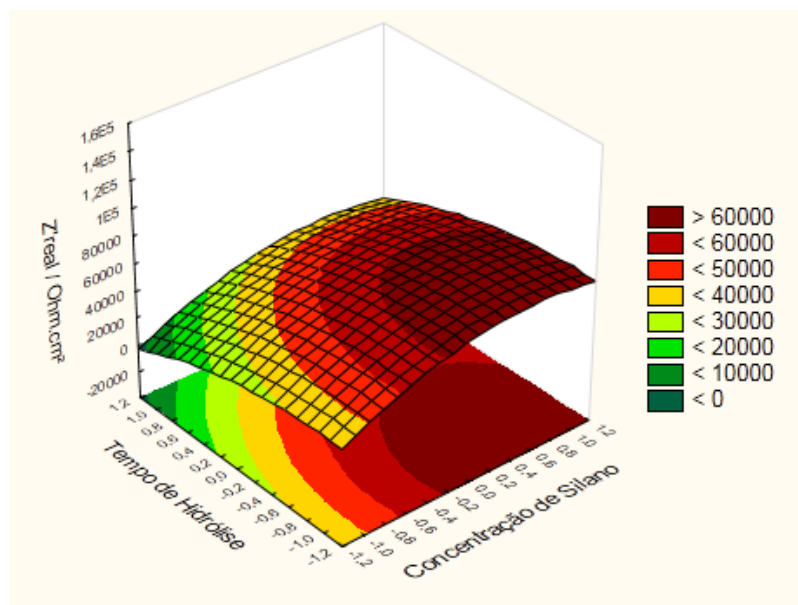


Figura 15 - Superfície de resposta dos valores de impedância real (Z') em função das variáveis tempo de hidrólise (V3) e concentração de silano (V2) para um sinergismo (APTES:GPTMS) de 1:1.

A Figura 16 mostra a regressão linear entre os valores observados e os valores preditos pelo modelo. O valor de R^2 é 84,2 % e indica a proximidade dos dados experimentais ao modelo (Equação a), mostrando o quanto o modelo é significativo (16).

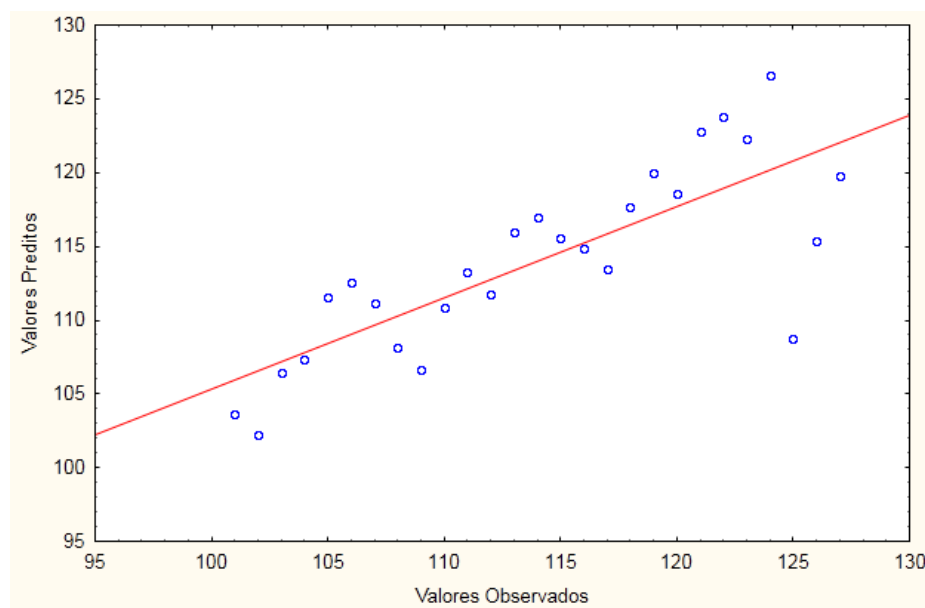


Figura 16 - Valores preditos e observados e os resíduos do modelo da impedância real (Z') como resposta.

Conclusões

Os ensaios de espectroscopia de impedância eletroquímica (EIS), tiveram caráter quantitativo e classificatório, quanto a resistência do revestimento à corrosão, sendo o CP18 (V1-Sinergismo (APTES:GPTMS) 1:2, V2-concentração de silano 6% e V3-tempo de hidrólise de 90 min) a amostra mais resistente. O CP18 com impedância real igual a $136793,0 Z' / \Omega \cdot \text{cm}^2$, equivalente a 26,5 vezes maior que a impedância real para o aço *galvannealed* branco ($5149,0 Z' / \Omega \cdot \text{cm}^2$), sem revestimento..

Para a análise estatística da variável de resposta impedância real a 0,03 Hz mostrou que a melhor condição de obtenção do filme de silanos APTES e GPTMS aplicado ao substrato metálico aço *galvannealed* se dá quanto maior for a concentração de silano, em uma proporção de (APTES:GPTMS) de 1:2 e tempo de hidrólise intermediário tendendo a maiores níveis e, portanto, a melhor condição de obtenção segundo os parâmetros estudados. Apenas as variáveis lineares (V1 e V2) e suas interações V2V3 e V2²V3 foram significativas, ou seja, influenciam ou interferem fortemente na qualidade do filme formado.

Os pré-tratamentos com silanos APTES e GPTMS se mostram promissores em relação à proteção contra corrosão do aço *galvannealed* e são menos agressivos ambientalmente, nas condições aqui propostas, que os métodos de pré-tratamento (fosfatização e cromatização) atualmente utilizados.

Referências bibliográficas

- (1) PARANHOS R.M.V. **Avaliação da resistência à corrosão atmosférica de aços fosfatizados e pintados para aplicação na indústria da construção civil.** Dissertação de Mestrado. Universidade Federal de Minas Gerais, Belo Horizonte, MG, 2002.

-
- (2) HEON-YOUNG HA, SEONG-JUN PARK, JUN-YUN KANG, HOON- DONG KIM, MAN-BEEN MOON, Interpretation of the corrosion process of a galvanized coating layer on dual-phase steel, **Corrosion Science**, v. 53, 2011, p. 2430-2436.
 - (3) JOSÈ N. M.; PRADO, L. A. S. A. Materiais híbridos orgânico-inorgânicos: Preparação e algumas aplicações. **Quím. Nova**, Vol. 28, No. 2, 281-288, 2005.
 - (4) BOSSARDI, K., ZOPPAS-FERREIRA, J. Nanotecnologia aplicada a tratamentos superficiais para o aço carbono 1020 como alternativa ao fosfato de zinco. In: **Tratamento de Superfícies**, São Paulo, p. 42-48. 2009.
 - (5) RAMOS, J. T. **Obtenção e caracterização de revestimentos protetores a base de silanos e sua ação combinada com tintas na proteção ao aço carbono**. Dissertação de Mestrado, PPGEM/UFRGS, Porto Alegre, RS, Brasil, 2009.
 - (6) van OOIJ, W.J., ZHU, D., STACY, M., SETH, A., MUGADA, T., GANDHI, J., PUOMI, P. Corrosion Protection Properties of Organofunctional Silanes – An Overview, **Tsinghua Science & Technology**, v. 10, 2005, p. 639-664.
 - (7) 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.
 - (8) RAMOS, J. B., **Obtenção e caracterização de revestimentos protetores a base de silanos e sua ação combinada com tintas na proteção ao aço-carbono**. 2009. 114P. Dissertação (Mestre em Engenharia) – Escola Politécnica, Universidade de São Paulo, São Paulo, 2009.
 - (9) CAPELOSSI, V. R., AOKI, I. V. Influence of sonication on anticorrosion properties of a sulfursilane film doped with Ce (IV) on galvanized steel. **Progress in Organic Coatings** 76 (2013) 812– 820.
 - (10) CAPELOSSI, V. R. **Filmes finos à base de polissilanos como pré-tratamentos protetores contra corrosão de aço “galvanized”**, Tese de Doutorado Escola Politécnica/USP, São Paulo, SP, Brasil, 2011.
 - (11) CAVE, N.G; KINLOCH, A.J. Self-assembling monolayer silane films as adhesion promoters. **Polymer, Oxford**, v.33, n.6, p. 1162-1170, 1992.
 - (12) CHILD, T.F., VAN OOIJ, W.J. Application of silane technology to prevent corrosion of metals improve paint adhesion. **Coatings World**, p. 42-53, 1999.
 - (13) FERNANDES, B. S., SOUZA, K. G. S., AOKI, I. V., MELO, H. G. de, AMADO, F. D. R. Evaluation of the influence of experimental parameters in the formation of a vinyltrimethoxysilane film on 1010 carbon steel through electrochemical impedance spectroscopy and contact angle techniques. **Electrochimica Acta** 124 (2014) 137–142.
 - (14) BOX, G. E. P.; HUNTER, W. G.; HUNTER, J. S. **Statistical for experiments – an introduction to design, data analysis and model building**, New York: John Wiley & Sons, 1978. p. 109.
 - (15) De ROSA, R. L.; EARL, D. A.; BIERWAGEN, G. P.; Statistical evaluation of EIS and ENM data collected for monitoring corrosion barrier properties of organic coatings on Al-2024-T3, **Corrosion Science**, v. 44, 2002, p. 1607-1620.
 - (16) RODRIGUES, MARIA I.; IEMMA, ANTONIO F., **Planejamento de Experimentos e Otimização de Processos**, Campinas. São Paulo, 2005.