

UNIVERSIDADE ESTADUAL DO CENTRO-OESTE, UNICENTRO-PR

**PROCESSOS ALTERNATIVOS DE TRATAMENTO DE
SUPERFÍCIES METÁLICAS À BASE DE
NANOCERÂMICAS**

TESE DE DOUTORADO

MARILEI DE FÁTIMA OLIVEIRA

GUARAPUAVA-PR

2013

MARILEI DE FÁTIMA OLIVEIRA

**PROCESSOS ALTERNATIVOS DE TRATAMENTO DE SUPERFÍCIES METÁLICAS
A BASE DE NANOCERÂMICAS**

Tese apresentada à Universidade Estadual do Centro-Oeste, como parte das exigências do Programa de Pós-Graduação em curso de doutorado em química – associação ampla UEL/UEPG/UNICENTRO, área de concentração em Físico química, para a obtenção do título de doutora.

Prof. Drº. Paulo Rogério Pinto Rodrigues

Orientador

GUARAPUAVA-PR

2013

MARILEI DE FÁTIMA OLIVEIRA

**PROCESSOS ALTERNATIVOS DE TRATAMENTO DE SUPERFÍCIES METÁLICAS
À BASE DE NANOCERÂMICAS**

Tese apresentada à Universidade Estadual do Centro-Oeste, como parte das exigências do Programa de Pós-Graduação em curso de doutorado em química – associação ampla UEL/UEPG/UNICENTRO, área de concentração em Físico química, para a obtenção do título de doutora.

Aprovada em 20 de maio de 2013

Prof^ª. Dr^ª. Eliane D'Elia – UFRJ

Prof^ª. Dr^ª. Isabel Correa Guedes – EPUSP

Prof^ª. Dr^ª. Cristiana Andrade Pessoa – UEPG

Prof^º. Dr. Henrique de Santana – UEL

Prof. Dr^º. Paulo Rogério Pinto Rodrigues

Orientador

GUARAPUAVA-PR

2013

Dedico este trabalho a toda a minha família, que
sempre está ao meu lado.

AGRADECIMENTOS

Obrigada a Deus pela benção de cada dia de minha vida.

Um agradecimento especial ao meu orientador professor Dr. Paulo Rogério Pinto Rodrigues, pelo apoio, confiança e amizade.

Aos meus amigos do laboratório de eletroquímica, principalmente ao André Lazarin Gallina, Aline Viomar e Marcelo Grassi, pela amizade e ajuda em vários momentos deste trabalho.

Ao prof. Dr. Henrique Santana que auxilio nas análises de espectroscopia Raman.

A todos os professores da UNICENTRO que contribuíram para minha formação.

A minha família por acreditar e me apoiar em todas as minhas decisões.

Ao meu marido Alesxandro por toda a paciência e apoio incondicional durante este trabalho.

SUMARIO

RESUMO	i
ABSTRAT.....	ii
1. INTRODUÇÃO	1
2. OBJETIVOS.....	4
2.1. Objetivo geral	4
2.2 Objetivos específicos.....	4
CAPITULO I.....	1
3. REFERENCIAL TEÓRICO	6
3.1. Química do zircônio	6
3.1.1. Íons complexos.....	8
3.2. Moléculas auto organizáveis	9
3.2.1. SAM como agentes de proteção à corrosão	12
3.2.2. SAM derivada do ácido fosfônico.....	14
CAPITULO II.....	1
4. MATERIAIS E MÉTODOS.....	18
4.1. Tratamentos das amostras	18
CAPITULO III.....	18
5. RESULTADOS DA AVALIAÇÃO DO REVESTIMENTO DE SAM 1 +Zr SOBRE AÇO CARBONO 1008	22
5.1. Caracterização do revestimento de SAM 1 sobre o aço carbono	22
5.1.1 Estudo da influência da concentração da solução de SAM 1 sobre o filme formado	22
5.1.1.3. Curvas de polarização potenciodinâmica anódica	24
5.1.2. Estudo da influência da temperatura da solução de SAM 1 sobre o filme formado	26
5.1.2.2. Curvas de polarização potenciodinâmica anódica	27
5.1.2.3. Espectroscopia de Impedância Eletroquímica.....	28
5.1.3. Estudo da influência do tempo de imersão na solução de SAM 1 sob filme formado.....	30
5.1.3.1. Determinação do potencial de corrosão (E_{corr}).....	30
5.1.3.2. Curvas de polarização potenciodinâmica anódica	32
5.1.3.3. Espectroscopia de Impedância Eletroquímica.....	32
5.2. Caracterização do revestimento de SAM 1 + Zircônio sobre aço carbono.....	34
5.2.1. Determinação do potencial de corrosão (E_{corr}).....	34
5.2.2. Curvas de polarização potenciodinâmica anódica	35
5.2.3. Diagramas de espectroscopia de impedância eletroquímica	36
5.3. Comparações entre os revestimentos: SAM 1, SAM 1 +Zr, fosfato de zinco e fosfato de ferro em meio ácido.....	37
5.3.1. Curvas de polarização potenciodinâmica anódica	37
5.3.2. Diagrama de espectroscopia de impedância eletroquímica.....	38

5.4. Comparações entre os revestimentos: SAM 1, SAM 1 + Zr, fosfato de zinco e fosfato de ferro meio neutro - NaCl	39
5.4.1. Determinação do potencial de corrosão para o substrato	39
5.4.2. Voltametria Cíclica	41
5.4.3. Determinação do potencial de corrosão para amostras tratadas com fosfato de ferro	42
5.4.5. Análise da curva de voltametria para a amostra do aço carbono tratada com fosfato de ferro.	42
5.4.6. Determinação do potencial de corrosão para amostras tratadas com fosfato de zinco	44
5.4.7. Análise da curva de voltametria para a amostra do aço carbono tratada com fosfato de zinco.	44
5.4.8. Determinação do potencial de corrosão para amostras tratadas com SAM 1+Zr	45
5.4.9. Análise da curva de voltametria para a amostra do aço carbono tratada com SAM 1+Zr..	46
5.5. Microscopia eletrônica de varredura	47
5.6. Espectroscopia de RAMAN	53
5.7. Ensaio de corrosão acelerada - Névoa salina.....	56
5.8. Ajuste dos resultados a isoterma de adsorção de Langmuir para a SAM1 na superfície do aço carbono 1008	57

CAPITULO IV 22

6. RESULTADOS DA AVALIAÇÃO DO REVESTIMENTO DE SAM 2 +Zr SOBRE AÇO CARBONO 1008 62

6.1. Planejamento fatorial – análise de variância e superfície de resposta.....	62
6.2. Caracterização do revestimento SAM 2 + Zircônio sobre aço carbono.....	67
6.2.1. Determinação do potencial de corrosão	68
6.2.2. Curvas de polarização potenciodinâmica anódica	70
6.2.3. Espectroscopia de Impedância Eletroquímica.....	71
6.3. Comparação entre os revestimentos: SAM2, SAM2 + Zr, fosfato de zinco e fosfato de ferro em meio ácido.	72
6.3.1. Análise das curvas de polarização potenciodinâmica anódica para amostras tratadas com diferentes sistemas de tratamento.....	72
6.3.2. Diagramas de impedância para amostras do aço carbono tratadas por diferentes sistemas de tratamento.	73
6.4. Comparação entre os revestimentos: SAM2, SAM2 + Zr, fosfato de zinco e fosfato de ferro meio neutro - NaCl.....	75
6.4.1. Determinação do potencial de corrosão para amostra tratada com SAM 2+Zr.	75
6.4.2. Análise da curva de voltametria para a amostra do aço carbono tratada com SAM 2+Zr..	76
6.5. Microscopia eletrônica de varredura	77
6.6. Espectroscopia de RAMAN	81
6.7. Ensaio de corrosão acelerada - névoa salina	83
6.8. Ajuste dos resultados a isoterma de adsorção de Langmuir para a da molécula SAM 2 na superfície do aço carbono 1008.....	84

CAPITULO V 62

7. RESULTADOS DA AVALIAÇÃO DO REVESTIMENTO DE SAM 1 +Zr E INSERÇÃO DE ÍON TiO^{2+} PARA TRATAMENTO DO AÇO CARBONO 88

7.1. Planejamento experimental	88
--------------------------------------	----

7.2. Comparação entre os revestimentos: SAM 1, SAM 1 + Zr, SAM 1 + Zr +Ti fosfato de zinco e fosfato de ferro em meio ácido.....	93
7.2.1. Análise das curvas de polarização para amostras do aço carbono polido e tratado com os sistemas propostos.....	93
7.2.2. Diagramas de impedância para amostras do aço carbono tratadas por diferentes sistemas de tratamento.....	94
7.3. Comparação entre os revestimentos: SAM 1 + Zr, e SAM 1+Zr+Ti em meio neutro - NaCl	95
7.3.1. Determinação do potencial de corrosão para amostra tratada com SAM 1+Zr+Ti.....	95
7.3.2. Análise da curva de voltametria para a amostra do aço carbono tratada com SAM 1+Zr+Ti.....	96
7.4. Microscopia eletrônica de varredura.....	97
7.5. Ensaio de corrosão acelerada - névoa salina.....	100
7.6. Comparação entre os revestimentos desenvolvidos.....	101
7.6.1 Caracterização eletroquímica.....	101
7.6.2. Ensaio de corrosão acelerada.....	103
CAPITULO VI.....	88
8. CONCLUSÕES.....	105
9. SUGESTÕES DE TRABALHOS FUTUROS.....	107
10. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....	108

RESUMO

Marilei de Fátima Oliveira. Processos alternativos de tratamento de superfícies metálicas a base de nanocerâmicas

A fosfatização é atualmente a técnica mais utilizada para tratamento do aço carbono, na preparação da superfície para recebimento de tinta. Este processo emprega uma solução de ácido fosfórico e sais de zinco e níquel, para formação de uma camada cristalina de fosfato metálico sobre a superfície. A utilização de íons de metais com propriedades alergênicas e tóxicas, como por exemplo, o níquel, além de gerar resíduos sólidos com grande teor de fosfatos, impossibilita as indústrias, que utilizam estes tratamentos convencionais, de atender as normas ambientais. O objetivo principal deste trabalho é desenvolver processos alternativos de tratamento da superfície de aço carbono 1008. Foram empregadas como técnicas: medidas de potencial de circuito aberto, polarização potenciodinâmica anódica, espectroscopia de impedância eletroquímica, microscopias ótica e eletrônica de varredura, espectroscopia de energia dispersiva e RAMAN, ensaios de corrosão em câmara salina e quimiometria. O processo de formação de uma camada protetora, à base de íons zirconila (ZrO^{2+}) para proteção do aço carbono, foi desenvolvida sem a utilização de temperaturas elevadas ou alteração significativa dos processos convencionais de tratamento de superfície, como a fosfatização. Neste contexto foram testadas duas moléculas auto organizáveis (SAM - Self Assembled Monolayer), designadas de SAM 1 e SAM 2, para servir de ponte entre a superfície metálica e os íons zirconila. As melhores condições para deposição, destas moléculas foram obtidas pelo método quimiométrico. Os resultados das medidas eletroquímicas e de microscopia mostraram que os processos SAM 1+ Zr e SAM 2+ Zr são melhores do que os tratamentos de fosfatos. Os resultados de corrosão acelerada em NaCl 0,5 mol/L realizados durante um período de 500 horas sugeriu que o filme formado com SAM 1+ Zr e SAM2 + Zr, confere grande aderência da tinta ao substrato metálico, minimizando ou até inibindo a ocorrência de corrosão. Outra camada testada foi a base de SAM1 + Zr+ Ti, que demonstrou menor proteção em relação aos testes eletroquímicos, mas apresentou boa resistência a corrosão acelerada.

Palavras-Chave: Aço carbono, fosfatização, molécula auto organizável.

ABSTRAT

Marilei Fatima Oliveira. Alternative processes of treating metal surfaces to base nanocerâmicas

The phosphate is currently the most widely used technique for the treatment of carbon steel, surface preparation for receiving ink. This process employs a solution of phosphoric acid and zinc and nickel salts for forming a crystalline phosphate layer on the metal surface. The use of metal ions with allergenic and toxic properties, for example, nickel, and generate solid waste with high content of phosphate, prevents the industries that use these conventional treatments to meet environmental regulations. The main objective of this work is to develop alternative surface treatment of 1008 carbon steel. Techniques employed were: measures open circuit potential, anodic polarization, electrochemical impedance spectroscopy, optical microscopy and scanning electron microscopy, energy dispersive spectroscopy and Raman, corrosion tests in saline chamber and chemometrics. The process of forming a protective layer on the basis of ions zirconila (ZrO_2^+) to protect the carbon steel was developed without the use of elevated temperatures or any significant modification of conventional processes for surface treatment such as phosphating. In this context two molecules were tested Self Assembled Monolayer-SAM, designated SAM 1 and SAM 2, to serve as a bridge between the metal surface and the ions zirconium. The best conditions for deposition of these molecules were obtained by chemometric method. The results of electrochemical measurements and microscopy showed that processes SAM 1 +Zr and SAM 2 +Zr are better than treatments phosphates. The results of accelerated corrosion in NaCl 0.5 mol / L conducted over a 500 hour period suggested that the SAM film formed and SAM 1 + Zr and SAM 2+ Zr, provides great adherence of the metallic ink to the substrate, minimizing or even inhibiting the occurrence corrosion. Another layer tested was the base SAM1 + Zr + Ti, which demonstrated less protection in relation to electrochemical tests, but showed good resistance to accelerated corrosion.

Keywords: Carbon steel, phosphating, self-monolayer.

1. INTRODUÇÃO

Ao longo dos anos, muitas técnicas de proteção à corrosão têm sido aperfeiçoadas e novos tratamentos de superfície desenvolvidos. Um dos setores que se destaca na pesquisa e aplicação de novos revestimentos e técnicas é a indústria automobilística, onde um dos processos mais utilizados é a fosfatização. A fosfatização é um processo de conversão química, que tem como objetivo modificar a superfície do metal, mudando as propriedades da superfície, condicionando esta superfície para o recebimento de outras substâncias que proporcionam o aumento da resistência à corrosão [Chang, 2012, Guangyu, 2004].

Este método de tratamento de superfície tem recebido muita atenção, principalmente devido à utilização de metais tóxicos, como o níquel com propriedades alergênicas comprovadas, em sua composição química e geração de efluentes com grandes quantidades de fosfato, principal causador dos processos de eutrofização da água, devido ao excesso de nutrientes.

A primeira proposta de substituição aos sistemas de fosfatização se deu pela utilização de fosfatos orgânicos, pelo processo de platorização, onde se efetua a conversão química da superfície do metal, formando a deposição de uma fina camada polimérica, amorfa e incolor de fosfatos orgânicos modificados. Este processo é realizado em uma única etapa, sem a limpeza da superfície metálica, pois o mesmo utiliza solventes orgânicos em sua composição. A baixa proteção obtida não permitiu a utilização destes processos pela indústria [Guidetti, 2009].

Neste caminho de desenvolvimento também foi proposto como substituinte à fosfatização, a utilização de silanos que são compostos híbridos orgânico-inorgânico que podem ser usados como agentes de acoplamento através de uma interface orgânica-inorgânica. Segundo [Morais, 2005] os tratamentos com silanos reduzem a corrosão subcutânea em materiais pintados, a corrosão por pites e filiforme em alumínio e a corrosão galvânica em diversos metais. O elevado tempo de cura destes polímeros, o alto custo, e a baixa resistência à corrosão comparada ao fosfato de ferro sobre aço carbono, são informações ainda em discussão sobre este processo.

Em busca de compostos alternativos, camadas constituídas por elementos da série dos lantanídeos, em particular sais de cério, têm sido avaliadas [Vieira, 2006]. Em parte, devido às propriedades dos lantanídeos como inibidores catódicos e a sua baixa toxicidade, quando comparada a outros inibidores [Pannoni, 2007].

Os elementos zircônio e titânio por sua vez, são utilizados na composição de soluções para formação de nanocerâmicas, sobre a superfície do metal a ser protegido. Este filme

nanocerâmico formado na superfície metálica é resultado da formação de partículas de óxidos destes metais em tamanho nanométrico [Blumental, 1958].

Uma característica notável destes elementos é a excelente resistência à corrosão à temperatura ambiente, devido à formação de uma densa e aderente camada de óxido que forma um filme de “auto-cura”, ou seja, o óxido formado na superfície protege o metal da oxidação, isto é particularmente notável no caso do zircônio, que com exceção do ácido fluorídrico com o qual forma complexos solúveis, não reage significativamente [Peterson, 1996].

Nos últimos anos o óxido de zircônio vem despertando interesse como material estrutural e funcional devido as suas excelentes propriedades como: boa refratariedade, resistência mecânica e dureza elevada, baixa condutividade térmica e resistência ao choque térmico [Rodrigues, 2006].

A formação de óxidos na superfície de metais ferrosos e alumínio via processo sol gel, é a forma mais comum apresentada na literatura para formação de filme nanocerâmico. Segundo esta literatura [Peterson, 1996] os revestimentos sol-gel em multicamada à base de zircônia, (ZrO_2), sobre aço inox após secagem, devem ser submetidos à temperatura de $600^\circ C$, para obtenção dos óxidos na superfície do metal. O uso de temperaturas elevadas torna-se um inconveniente prático para os processos sol-gel.

O foco deste trabalho é a formação de filme protetor à base de óxido de zircônio para proteção do aço carbono, via um processo prático de tratamento sem a utilização de temperaturas elevadas ou alteração significativa dos processos convencionais de tratamento de superfície por fosfatização, pela utilização de um composto orgânico e íons zirconila.

Os íons metálicos (M) de valência +IV não existem em solução aquosa, forma-se os íons MO^{2+} , no caso da solução de zircônio tem-se os íons ZrO^{2+} , que formam complexos estáveis com grande facilidade, com até 8 ligantes [Allsop, 1973]. Devido a grande estabilidade, o óxido de zircônio, ZrO_2 , dissolve-se apenas em HCl, HF e H_2SO_4 concentrado, formando os complexos $[ZrCl_6]^{2-}$, $[ZrF_6]^{2-}$ ou $[Zr(SO_4)_3]^{2-}$ [Vogel, 1981].

As propriedades do íon zirconila, (ZrO^{2+}), mostram que não é possível realizar uma deposição espontânea na superfície do aço carbono deste elemento, ou mesmo de seu óxido. Uma alternativa possível é a utilização de moléculas auto-organizáveis, para permitir, a ancoragem deste elemento ou seu óxido na superfície metálica.

O uso de moléculas que se organizam sobre uma superfície metálica, formando uma estrutura auto-organizada está entre as alternativas que têm sido avaliadas como metodologia de proteção à corrosão de materiais metálicos.

Monocamadas auto-organizadas normalmente são formadas por moléculas de hidrocarbonetos que atuam como uma barreira, não permitindo que a umidade alcance o substrato, e dessa forma aumentando a resistência à corrosão de substratos metálicos. Acredita-se que essas moléculas possam também atuar como promotoras de adesão entre revestimentos orgânicos e o substrato metálico [Morais, 2005].

O presente trabalho dedicou-se ao desenvolvimento, caracterização e otimização de um banho de SAM, para tratamento de amostras de aço carbono, visando com que estas moléculas sirvam de ponte entre o substrato e íons ZrO^{2+} . As moléculas orgânicas estudadas por possuírem grupos polares em sua estrutura poderão formar agregados moleculares organizados, com afinidade específica pelo substrato metálico. Este filme se apresenta como uma nova alternativa para tratamento do aço carbono para recebimento de tinta em substituição a fosfatização.

2. OBJETIVOS

2.1. Objetivo geral

Desenvolver processos de tratamento de superfícies metálicas alternativos e menos agressivos ao meio ambiente.

2.2 Objetivos específicos

1. Desenvolver novos tratamentos de superfícies metálicas empregando íons ZrO_2^+ , TiO_2^+ , e moléculas auto organizáveis;
2. Avaliar qualitativa e quantitativamente os processos desenvolvidos, por meio de técnicas eletroquímicas e espectroscópicas;
3. Caracterizar física e quimicamente os filmes desenvolvidos em função de diferentes variáveis.

CAPITULO I

3. REFERENCIAL TEÓRICO

3.1. Química do zircônio

O nome do elemento, provavelmente tem origem no persa *zargum* (parecido com ouro), devido à aparência do mineral zirconita, o qual é encontrado. O zircônio foi descoberto em 1789 por KLAPROTH, que isolou o dióxido de zircônio a partir do minério zircão [Ilha, 1982].

O zircônio encontra-se largamente distribuído na crosta terrestre. Estimado em 0,02%, é mais abundante do que o cobre, chumbo, estanho, zinco e níquel; portanto o zircônio não pode ser considerado um elemento raro. Nunca é encontrado livre, visto que é muito reativo, mas é encontrado geralmente como óxido ou silicato [Bradley, 1975].

Segundo [Bradley,1975] a fonte comercial de zircônio e de seus compostos são os minerais zircão e baddeleyita.

Os minerais de zircônio mais conhecidos são [Allsop, 1973]:

- Baddeleyita: óxido de zircônio (+4) (ZrO_2) com uma concentração de ZrO_2 entre 80 a 99%;
- Zirconita ou Zircão: silicato de zircônio (+4) ($ZrO_2 \cdot SiO_2$) com uma concentração de ZrO_2 que varia de 60 a 64%;
- Caldasíto: constituído pela mistura de silicato e óxido de zircônio (+4) com uma relação aproximada de 75 e 25% respectivamente.

O zircônio também é encontrado como constituinte menor em vários outros minerais; frequentemente associado ao titânio, nióbio, tântalo e terras raras.

O háfnio está invariavelmente associado aos minerais de zircônio e a separação é difícil. O zircônio comercial pode ter até 3% de háfnio.

Os principais depósitos dos minerais de zircônio se encontram no Brasil, Austrália e Estados Unidos, embora depósitos significantes ocorram na Índia, Malásia e União Soviética [Abreu, 1973].

No Brasil o minério de zircônio, na forma de óxidos e silicatos de zircônio são encontrados na região de Poços de Caldas. A zirkelita ($Ca(Zr,Ti)_2O_5$) ocorre na região de Jacupiranga, estado de São Paulo. Depósitos importantes de zircão estão nas praias da Bahia, Espírito Santo e Rio de Janeiro, associados às areias monazíticas [Abreu, 1973].

Zircônio e Háfnio são elementos altamente eletropositivos, comparáveis ao alumínio. Em soluções aquosas não podem ser utilizados como eletrodos reversíveis ou eletrodepositados [Elving, 1971].

Os potenciais padrões para o zircônio em relação ao eletrodo padrão de hidrogênio, são os seguintes:



Os três elementos do grupo 4B, zircônio, titânio e háfnio são relativamente eletropositivos, entretanto menos do que os do grupo III da tabela periódica. Se aquecidos a altas temperaturas estes três elementos reagem diretamente com a maioria dos não-metais, particularmente oxigênio e hidrogênio (reversível), e, no caso do titânio, também com nitrogênio, pois o mesmo realmente queima em presença de N_2 . Quando finamente dividido estes metais são pirofóricos. Esta é a razão para o cuidado na usinagem, para evitar a produção de resíduos finos [Blumental, 1958].

Os ácidos minerais têm pouco efeito oxidativo, a menos que a quente. Mesmo quando em temperatura elevada, álcalis aquosos não atacam estes metais. A presença de agentes oxidantes como ácido nítrico reduz a oxidação, garantindo a manutenção da proteção devido ao óxido formado na superfície [Vogel, 1981].

Os íons metálicos de Valência +IV dos elementos zircônio, háfnio e titânio formam compostos de coordenação com 8 ou mais ligantes, este número de coordenação é normalmente superior ao encontrados para os elementos de transição, principalmente para o zircônio onde o número de coordenação 8 é bastante comum, devido a sua configuração d^0 , que permite uma variedade de estequiometrias [Farouq, 1980].

O zircônio e o titânio têm propriedades químicas e físicas semelhantes, portanto é possível descrever suas características de forma análoga, tais como:

As valências do zircônio e háfnio podem ser 2, 3 ou 4 e a estabilidade de seus compostos aumenta com as valências. Os compostos bivalentes e trivalentes só existem em estado sólido e possuem alto poder redutor [Ricci, 1980].

O $\text{ZrO}(\text{NO}_3)_2$ é solúvel em água e HNO_3 diluído é usado para remover fosfato em análise qualitativa. Os fosfatos de Ti, Zr e Hf são todos insolúveis.

TiO_2 , ZrO_2 e HfO_2 são sólidos brancos muito estáveis, não voláteis e tornam-se refratários por ignição forte. Se os sólidos tiverem sido preparados a seco ou se tiverem sido aquecidos, não reagem com ácidos [Elinson, 1965].

Em soluções aquosas de zircônio e háfnio apresentam equilíbrio complexo de várias espécies iônicas, tais como: $[\text{ZrO}]^{2+}$, $[\text{ZrOH}]^{3+}$, $[\text{ZrO}(\text{OH})]^+$, $[\text{Zr}(\text{OH})_3]^+$, $[\text{Zr}_2\text{O}_3]^{2+}$, $[\text{Zr}_4(\text{OH})_8]^{4+}$ e oxipolímeros [Mailen, 1980].

O sulfato, nitrato, perclorato e halogenetos de zircônio dissolvidos em água formam soluções fortemente ácidas. Em pH acima de 2, hidrolizam-se formando polímeros. Em meio alcalino, zircônio e háfnio precipitam na forma de hidróxidos. Não há uma forma estável e definida que corresponda à fórmula $\text{M}(\text{OH})_4$ ($\text{M} = \text{Hf}$ ou Zr); na realidade, os hidróxidos são óxidos hidratados $\text{MO}_2 \cdot \text{XH}_2\text{O}$ [Mailen,1980].

As pesquisas sobre a toxicidade de zircônio e seus compostos são poucas, mas indicam que ela é baixa [Buzea, 2007].

O zircônio e seus compostos podem ser classificados como ferro e alumínio, quanto à toxicidade. Os compostos insolúveis tal como zircônia (ZrO_2) passam através do tubo digestivo sem absorção ou troca química. A injeção intravenosa de nitrato de zircônio solúvel em ratos possui uma DL_{50} de 2500 mg de zircônio por quilograma de peso do animal. Em toxicologia, dose letal mediana é a dose necessária para matar 50% da população teste. [Buzea, 2007].

3.1.1. Íons complexos

Zircônio e háfnio formam um grande número de íons complexos. De acordo com a tendência de formar íons complexos com os metais (Zr e Hf), alguns ligantes orgânicos podem ser classificados na seguinte ordem de afinidade:



O zircônio forma com o fluoreto (F^-), o hexafluorzirconato +IV, que é um dos íons complexos mais estáveis. Devido à estabilidade desse íon, o ácido fluorídrico é um bom solvente para zircônio metálico e para compostos de zircônio insolúveis em outros reagentes [Mukherji, 1970]. O hidróxido de zircônio pode também formar cadeias longas, conforme as estrutura na figura 1:

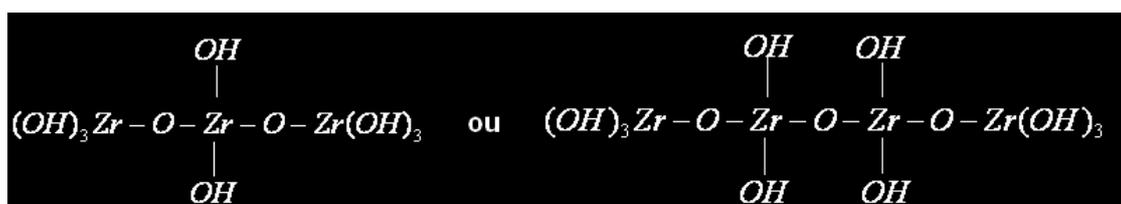
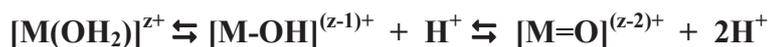


Figura 1: Estrutura de cadeia de hidróxido de zircônio [Ilha, 1982].

De um modo geral soluções aquosas de sais inorgânicos obedecem à seguinte ordem de complexação [Shiver, 1999]:



Ligantes - Aquo hidroxo oxo

A natureza das espécies depende da carga, do número de coordenação, da eletronegatividade do metal e do pH da solução aquosa, conforme mostrado no gráfico abaixo:

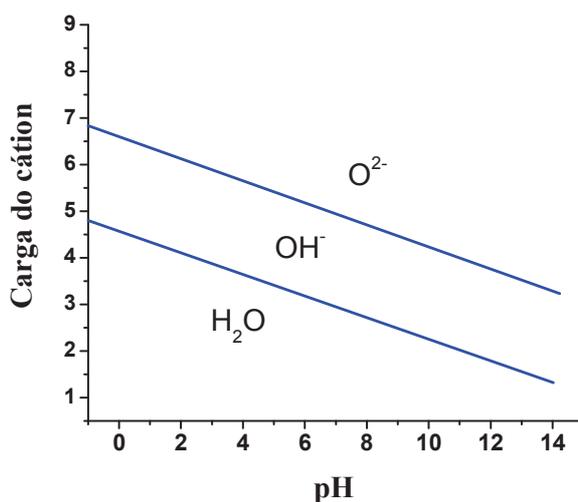


Figura 2: Formação de complexos em função da carga do cátion e do pH do meio [Cotton, 1978].

Desta forma é possível prever se a hidrólise de um determinado cátion será favorecida em meio ácido, neutro ou básico, e qual a natureza das espécies predominantes.

3.2. Moléculas auto organizáveis

Segundo a definição [Ulman, 1995; Aramaki, 2004], uma camada auto-organizável é formada por moléculas que se adsorvem de forma ordenada pela imersão do substrato na solução contendo este tipo de composto. Existem vários tipos de moléculas que se enquadram nesta classe, sendo cada molécula específica para um ou mais tipos de substrato, como por exemplo, decano difosfonato para camadas de óxido de alumínio [Ulman, 1995], alcanotióis para ouro [Maegerle, 1997], prata [Bain, 1989] e cobre [Ulman, 1996], alcoóis e aminas para platina [Troughton, 1988]. Em todos os casos, a camada produzida altera as características superficiais do substrato e, conseqüentemente podem alterar a resistência frente à corrosão do metal em meios agressivos.

Monocamadas auto-organizáveis têm sido amplamente estudadas nas últimas duas décadas devido a suas aplicações potenciais na área de molhamento, lubrificação, adesão,

biocompatibilidade, corrosão, catálise, sensores químicos e litografia em escala nanométrica [Ulman, 1999].

A SAM é uma camada única de moléculas em um substrato em que as moléculas apresentam um elevado grau de orientação e classificação. Acredita-se que a formação da SAM em substrato de metal envolve duas etapas, isto é:

- Interação química (quimissorção) entre o grupo de cabeça e o substrato metálico;
- Reorganização da cadeia alifática. [Ulman, 1999].

Ou seja, no estágio inicial de aplicação, as moléculas se aderem de forma desordenada ao substrato, e, no estágio seguinte, se ordenam de forma paralela umas às outras, iniciando a formação de uma estrutura organizada. Moléculas auto-organizáveis podem ser aplicadas em meios aquosos ou não aquosos e, uma vez aplicadas, permanecem na superfície mesmo após a remoção do substrato do meio [Szurkalo, 2009].

Segundo Daniel [Daniel, 2010] SAM são formadas pela adsorção espontânea de espécies anfífilas, tendo um grupo funcional com alta afinidade para a superfície e outra extremidade destas moléculas pode interagir seletivamente com a espécie na solução.

Nessas camadas organizadas as moléculas interagem por meio de ligações de Van der Waals. A porção hidrofóbica da molécula tende a se dissociar das moléculas de água devido à natureza não polar, enquanto que a porção hidrofílica facilita a solubilidade e favorece interações com as moléculas da água, em virtude da compatibilidade de suas propriedades de polaridade. Consequentemente, moléculas surfactantes se concentram na interface, onde a parte hidrofóbica pode se associar entre si, formando um agregado ou se associar com uma interface adjacente não polar [Free, 2004]. A eficiência da inibição à corrosão varia em função dos grupos funcionais da molécula surfactante e da cadeia carbônica e está associada com a habilidade dessa molécula se adsorver na superfície do metal reduzindo a tensão superficial e formando ambientes organizados [Free, 2004].

Um aumento da ação inibidora desses compostos é observado quando a concentração do surfactante se aproxima da concentração micelar crítica (CMC) [Peberé, 1988]. Entretanto, acima deste valor não se observa um aumento na eficiência da inibição. No contexto de corrosão, a CMC define a concentração limite, abaixo da qual a adsorção de surfactante produz monocamadas enquanto que para valores acima da CMC existe a formação de multicamadas e agregados denominados micelas [Free, 2002].

Abaixo da CMC, o surfactante está predominantemente na forma de monômeros. Quando a concentração está abaixo, porém próxima da CMC existe um equilíbrio dinâmico entre micelas

e monômeros e acima da CMC ocorre a formação de aglomerados de dimensões coloidais [Maniasso, 2001].

De acordo com Wang [Wang, 2005] moléculas auto-organizáveis possuem propriedades únicas, como a formação de camadas bem definidas, ordenadas e estáveis, conferindo um filme protetor com estabilidade apropriada. A adsorção da SAM pode ser puramente eletrostática sendo rápida e reversível devido à baixa energia de ativação. No caso de uma adsorção química da SAM, ocorre transferência de elétrons entre o substrato e as moléculas adsorvidas, ocorre por interação entre o par de elétrons da molécula adsorvida e o subnível vazio do metal. Assim, se observa maior intensidade na interação, tornando a adsorção altamente irreversível, e isto é conhecido como adsorção química. As camadas auto-organizáveis atuam por este tipo de adsorção, funcionando como doadoras de elétrons, e o metal como receptor. Esta atuação é específica apenas para alguns metais, particularmente para metais de transição, os quais possuem orbitais d com baixa energia de valência [Heimel, 2008].

Além do tipo de adsorção envolvida, existem outras diferenças entre inibidores de corrosão e as camadas auto-organizáveis, como por exemplo:

- (a) Para os inibidores de corrosão a propriedade de resistência à corrosão é definida pela ação do inibidor no meio corrosivo, enquanto que o uso de camadas auto-organizáveis atua nas propriedades da superfície do substrato tornando-o mais resistente;
- (b) Inibidores de corrosão são solúveis no eletrólito e podem ser aplicados apenas para reações específicas, enquanto as camadas auto-organizáveis (materiais anfífilicos) podem ser aplicadas através de soluções aquosas ou não aquosas, mesmo possuindo baixa solubilidade. Devido à baixa solubilidade dos materiais anfífilicos, o processo de adsorção torna-se menos sensível à concentração do composto no meio estudado [Wang, 2005; Uhlig, 2008, Palanivel, 2005, Silva 2006].

Do ponto de vista energético, as camadas auto-organizáveis podem ser divididas em três partes, vide a figura 3:

- (A) A cabeça 1 a qual promove adsorção química ao substrato;
- (B) O corpo da molécula, que é constituído de alcano, cujo número de carbonos varia dependendo do tipo de molécula, e
- (C) a parte funcional da molécula, chamada de cabeça 2, que pode ser desde um grupo metil ($-CH_3$) até outro grupo específico, desenvolvido para dada aplicação. O espaçamento entre os grupos funcionais assegura o ordenamento e a estrutura compacta das camadas automontadas com interações de Van der Waals entre elas.

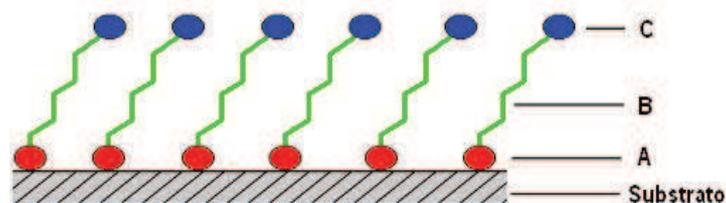


Figura 3: Esquema de uma camada de SAM, incluindo os constituintes de uma molécula auto-organizável.

3.2.1. SAM como agentes de proteção à corrosão

A idéia de formar monocamadas auto-organizadas sobre substratos não é inédita, sendo conhecida desde a década de 40. Naquela época, a auto-organização de moléculas orgânicas já tinha sido estudada, utilizando-se as interações ácido-base para a adsorção de monocamadas em substratos [Ulman, 1996]. As monocamadas auto-organizadas sobre superfícies metálicas foram extensivamente investigadas somente após os estudos de [Nuzzo e Allara, 1983] que prepararam monocamadas de alcanotíóis sobre ouro por adsorção em soluções diluídas de dissulfetos.

Historicamente, o primeiro tipo de moléculas auto-organizáveis (SAM) sobre eletrodos sólidos foi descrito por Maoz e Sagiv [Maoz, 1984] que formaram monocamadas organizadas via processo de silanização, sobre vidro. Estes autores demonstram que alquiltriclorossilanos sobre superfícies polares conduziam à formação de monocamadas organizadas quimicamente ligadas à superfície. Desde então, a silanização tem sido largamente usada como um meio de modificação de superfícies de eletrodos.

O uso de monocamadas auto-organizadas tem aumentado intensamente nos últimos 20 anos, e sua aplicação mais frequente pode ser considerada dentro da eletroanalítica, principalmente na modificação de superfícies eletródicas para a construção de sensores [Gooding, 2003, Pessoa, 2003, Zhou, 2006].

A primeira tentativa de aplicar moléculas auto-organizáveis para proteção à corrosão foi realizado utilizando alcanotíóis em substrato de ferro e cobre [Mandler, 2002]. Entretanto, a aplicação desse método de proteção à corrosão estendeu-se para os mais variados substratos metálicos. Isso fez com que moléculas de compostos orgânicos, que formam estruturas auto-organizadas e atenuam a corrosão, ou atuam como promotoras de aderência se tornassem um tema amplamente avaliado em literatura especializada.

[Quan e Guodong, 2005] estudou a inserção de SAM formando filme em bicamada orgânica inorgânica como revestimento multiuso para aplicações em microeletrônica, devido a efeitos sinérgicos da estrutura dos filmes híbridos. A camada orgânica de SAM atua como um “modelo” para o crescimento do filme de cerâmica, e esta pode atuar fornecendo resistência

mecânica e propriedades elétricas desejáveis. A SAM utilizada foi um difosfonato-dietilfosfonatoetiltrióxissilano ($C_{12}H_{29}O_6PSi$) e a fase inorgânica é formada, a partir da hidrólise de uma solução de sulfato de zircônio, em presença de HCl em temperatura de 80 °C, sobre pastilhas de silício monocristalizadas.

[Banczek, 2008] avaliou a eficiência inibidora de camadas auto-organizadas, formadas por alcanodifosfonados, sobre superfície de alumínio. Todavia, sabe-se que os alcanodifosfonados apresentam elevada afinidade pelo óxido de alumínio, mas nem sempre a interação entre o óxido de alumínio e a camada auto-organizada é suficientemente forte para resistir aos produtos das reações de corrosão.

Segundo Aparna [Aparna, 2006] que estudou a formação de monocamada auto-organizável através de uma solução de ácido alquilfosfônico à temperatura ambiente sobre a superfície do aço inoxidável 316/L, a molécula do ácido está ligada covalentemente à superfície como fosfato de forma bidentada, ou seja, dois átomos de oxigênio com pares de elétrons livres se ligam covalentemente ao metal da superfície, conforme esquema da figura 4.

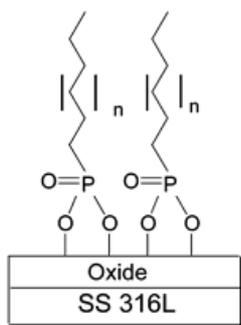


Figura 4: Esquema de ligação de um difosfonato em superfície de aço inoxidável.

Silva [Silva, 2010] estudou o desenvolvimento de estruturas do tipo bi-camada com uma molécula de SAM a base de silano (octadecil-trimetóxi-silano) e a polianilina para a proteção contra a corrosão de uma liga de alumínio. Neste caso a SAM atua como promotora de adesão para a polianilina, um polímero condutor que atua como uma barreira, a adsorção de espécies da solução. Os resultados obtidos demonstram que o tratamento utilizado resultou em melhores propriedades de resistência a corrosão para o substrato de alumínio.

3.2.2. SAM derivada do ácido fosfônico.

Os fosfonatos são empregados nas mais diversas aplicações, como, por exemplo:

- Inibidores de corrosão;
- Sequestrante de íons metálicos e dispersantes;
- Na indústria agrícola, em fertilizantes, pesticidas e condicionadores de solo [Pecequillo, 2010].

Segundo [Award, 2005] fosfonatos derivados do ácido fosfônico, atuam como agente quelante de ação anódica, e são os organofosfonatos que mais tem sido estudados, devido também as funções como inibidor de corrosão, para aplicação industrial.

Os fosfonatos estão presentes em uma grande variedade de sequestrantes para o controle de íons metálicos em sistemas de refrigeração na indústria. Pelo fato de formarem (com íons metálicos de diversas valências) complexos estáveis e solúveis em água, os fosfonatos previnem uma indesejável interação destes íons com as tubulações (incrustações), desta forma bloqueiam a reatividade dos íons metálicos, especialmente de íons de cálcio e de íons ferrosos presentes nas águas naturais. Além disto, SAM com grupamento fosfato em específico formam complexos com cátions de metais pesados, como, por exemplo, Cu^{2+} , Zn^{2+} , Ni^{2+} , Cd^{2+} e Pb^{2+} [Thissen, 2010, Rajendran, 2000]. Esta habilidade contribui na etapa inicial de tratamento de água industrial e nos processos de tratamento de metais. [Lagier, 2000 e Deluchat, 1997].

Uma supressão efetiva da corrosão obtida por compostos que formam sais ou complexos de baixa solubilidade ainda não tem o mecanismo de passivação muito bem definido na literatura. Entretanto, é conhecido que ânions de ácidos orgânicos, aminas de cadeias longas e alguns compostos que possuem propriedades oxidantes podem inibir a dissolução anódica dos metais facilitando a passivação [Cabral, 2008].

A habilidade de um inibidor do tipo metal-fosfonato aderir sobre a superfície do substrato indica um papel essencial na eficiência da proteção. Por outro lado, a precipitação do complexo no seio da solução acarreta na perda de atividade do inibidor, que conseqüentemente estará em quantidade insuficiente ao chegar à superfície do metal. A aderência do filme sobre a superfície é uma propriedade que não pode ser precisamente pré-determinada, entretanto, é uma condição necessária para a formação de um filme uniforme com características protetoras [Aparna, 2006, Bispo, 2008].

A concentração do inibidor é um fator crucial para o bom desempenho do processo inibidor. Para derivados do ácido fosfônico, concentrações muito baixas não são suficientes para proteger o metal, devido à formação de complexos solúveis, enquanto que em altas concentrações os compostos apresentam natureza agressiva. A razão metal/ligante está

diretamente relacionada com a solubilidade dos complexos formados pelo fosfonato. Quando essa razão é maior do que dois há uma tendência à formação de complexos polinucleares pouco solúveis, e caso a razão seja menor que dois há geração de complexos solúveis [Reznik, 2003].

As interações de fosfonatos sobre aço foram industrialmente importantes por décadas, mas os detalhes da interação na interface do metal ainda não foram bem caracterizados. Monocamadas auto organizadas de ácidos fosfônicos (alkylphosphonates) foram formadas sob aço inoxidável SS316 L à temperatura ambiente. Os ácidos são covalentemente ligados à superfície com os fosfonatos como ligantes bidentados, a cobertura completa da superfície foi confirmada por medidas de ângulo de contato e imagens de microscópica de força atômica [Aparna, 2006].

Também foi estudado por Thissen [Thissen, 2010] a formação de monocamadas auto-organizadas de ácido octadecilfosfônico (ODPA) em solução aquosa sobre superfície de óxido de alumínio. Em ligas de alumínio AA 1102, monocamadas auto-organizadas de ODPA mostrou alta estabilidade em ambientes aquosos.

Kalman [Kalman, 1994] realizou medidas de avaliação do efeito inibidor do alquil fosfonato sobre aço carbono em função da concentração do mesmo, para proteção do substrato em ambiente ligeiramente básico e saturado de oxigênio. Esta aplicação é de grande importância para aplicações na indústria em torres de água de refrigeração. Nestas circunstâncias uma camada de óxido poroso está sempre presente na superfície do metal. O autor demonstrou através de curvas de polarização do aço SS41 em solução de NaCl 0,3% que a concentração ideal não deve ser menor que 10^{-4} mol/dm³. O alquil fosfonato inibe a corrosão do aço carbono por formar complexos insolúveis com ferro e a precipitação destes compostos insolúveis repara a camada de óxido poroso formada na superfície do metal. O aumento da concentração do ácido além do valor ideal diminui a sua eficiência de inibição devido à dissolução da camada de óxido.

Rajendran [Rajendran, 2005] avaliou as eficiências de dodecilsulfato de sódio (SDS), Zn²⁺ e 1-hidroxietano-1,1-difosfônico, para controlar a corrosão de aço carbono quando imerso em reservatórios de água da chuva, utilizada na indústria. As eficiências do dodecilsulfato de sódio (SDS), juntamente com o fosfonato, em controlar a corrosão de aço carbono quando imerso em água da chuva se dá nas seguintes concentrações: 150 ppm de SDS, e 250 ppm do fosfonato, onde se obteve 98 % de eficiência de inibição. Os ácidos fosfônicos têm sido amplamente utilizados como inibidores de corrosão em sistemas de água de arrefecimento, devido à sua estabilidade hidrolítica, propriedades de inibidor da corrosão e a capacidade de formar complexos com íons metálicos, e baixa toxicidade.

Kanimozhi [Kanimozhi, 2009] relata o emprego de fosfonatos derivados do ácido fosfônico, como inibidor da corrosão do aço carbono juntamente com íons co-inibidores de tungstato de sódio (ST) e íons Zn^{2+} . Estes íons são utilizados para elevar as propriedades de inibição da corrosão de ácidos fosfônicos.

De acordo com as literaturas citadas é possível perceber a afinidade de alguns fosfonatos por substratos ferrosos o que justifica sua aplicação para proteção do aço carbono 1008 neste trabalho.

CAPITULO II

4. MATERIAIS E MÉTODOS

4.1. Tratamentos das amostras

Utilizou-se como corpo de prova, amostras de aço carbono 1008 retangulares com área de 0,68 cm² e espessura de 1 mm.

A composição do aço carbono 1008 está relacionada na tabela 1, de acordo com Oliveira, [Oliveira, 2003].

Tabela 1: Composição química do aço carbono 1008.

Elemento	C	Mn	P	S	Fe
% (m/m)	0,08	0,330	0,048	0,021	99,52

O substrato metálico foi previamente lixado com lixas de SiC #320, #400 e #600, empregando-se uma poltriz marca Arotec modelo APL-2.

O tratamento de superfície sequencial dos corpos de prova do aço carbono 1008 é mostrado na figura 5, onde é demonstrado os dois tipos de tratamentos utilizados.

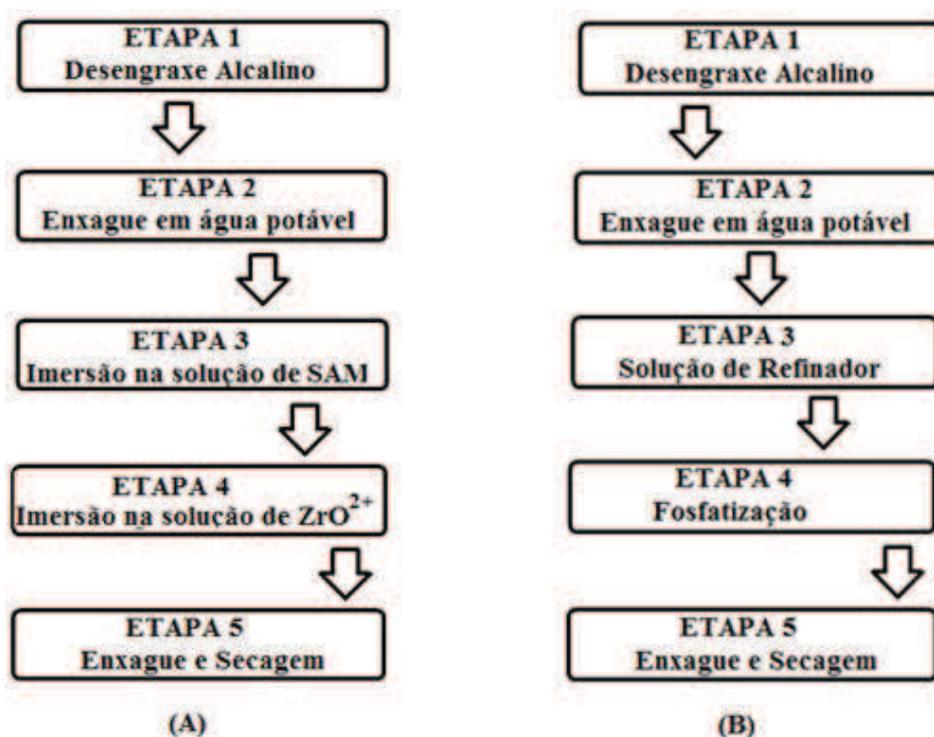


Figura 5: Fluxograma do processo de tratamento das amostras de aço carbono. (A) SAM+Zr e (B) fosfatização.

Primeira etapa: Imersão no desengraxante alcalino para remoção de oleosidade. O desengraxante alcalino empregado foi o Kinstrip 102, que é um composto comercial fornecido pela empresa Atlas Eletrodomésticos LTDA, utilizado nos sistemas de fosfatização. Este desengraxante é composto de uma mistura de substâncias alcalinas, como hidróxido de sódio e metalissilicato de sódio e ainda diferentes tensoativos em uma proporção estabelecida de acordo com formulação própria da indústria fabricante.

O banho é preparado pela dissolução de 50g de Kinstrip em 1L de água, de pH igual a 13.0. As peças foram desengraxadas durante 5 minutos a uma temperatura de $80\pm 5^{\circ}\text{C}$. Estas condições de aplicação foram especificadas pelo fabricante do desengraxante.

Segunda etapa: Enxágue em água potável.

Terceira etapa: Imersão na solução de SAM 1 ou SAM 2, para formação da monocamada orgânica. Foram avaliadas duas moléculas de SAM: alceno difosfonato 1 (SAM 1) e alceno difosfonato 2 (SAM 2). A concentração da respectiva solução de SAM, bem como as condições de temperatura e tempo de imersão para tratamento das amostras foram estabelecidas via planejamento experimental para cada caso.

Quarta etapa: Imersão na solução íons zirconila. Esta etapa se refere à inserção dos íons ZrO^{2+} sobre o filme de SAM 1 ou SAM 2 na superfície. A amostra foi imersa durante um tempo de 5 a 10 minutos em solução de concentração igual a 0,5 mol/L.

Também foi avaliado a inserção do íon TiO^{2+} juntamente com a solução de íons zircônio para tratamento do aço carbono, sobre a molécula de SAM 1 (SAM 1+Zr+Ti).

Quinta etapa: Enxágue em água potável e secagem com ar quente.

Após o tratamento foi realizado a caracterização eletroquímica do revestimento obtido. Nesta caracterização, foi utilizado célula de três eletrodos:

- Eletrodo de trabalho: amostras de aço carbono 1008 com e sem o tratamento com $0,68\text{ cm}^2$ de área;
- Eletrodo auxiliar: platina de grande área;
- Eletrodo de referência: sulfato mercurioso (ESM) ($\text{Hg}/\text{Hg}_2\text{SO}_4$) para o meio H_2SO_4 0,01 mol/L e prata cloreto de prata (Ag/AgCl), para os ensaios em NaCl 0,5 mol/L.

O comportamento eletroquímico das amostras tratadas com SAM +Zr e amostras fosfatizada, foi avaliado por medidas de potencial de circuito aberto em função do tempo (E_{CA}), curvas de polarização potenciodinâmica anódica e por espectroscopia de impedância

eletroquímica (EIE), para os quais se utilizou um analisador de resposta de frequência da Gamry modelo EIS 400, acoplado a um potenciostato da Gamry PCA 4/300.

As medidas de E_{CA} foram realizadas até a estabilização do potencial, considerando-se a estabilidade como uma variação inferior a 5 mV por pelo menos 30 minutos.

Os ensaios de polarização potenciodinâmica anódica foram realizados a partir do potencial de corrosão (E_{corr}) até sobretensão de + 200 mV, empregando-se uma velocidade de varredura de 1 mV.s⁻¹. A voltametria cíclica foi realizada com velocidade de varredura de 1 mV.s⁻¹ a partir do potencial de corrosão (E_{corr}) até o potencial de +1 V em relação ao eletrodo de Ag/AgCl e retornando ao E_{corr} .

As medidas de EIE foram realizadas potenciostaticamente no potencial de corrosão, com uma amplitude de perturbação de ± 10 mV, na faixa de frequência de 10 kHz a 1mHz, utilizando-se 10 pontos por década para aquisição de dados.

Todos os ensaios eletroquímicos foram conduzidos à temperatura de (20 \pm 5 °C).

As medidas de microscopia eletrônica de varredura foram efetuadas em um microscópio da marca JEOL modelo JSM7401F equipado com filamento de tungstênio de 25 kV e um analisador de espectroscopia de energia dispersiva (EDS).

Para os ensaios de névoa salina, utilizou-se o procedimento descrito pela norma ASTM B117, [ASTM-B117-90] empregando-se como solução cloreto de sódio a 5% m/m. A área geométrica das amostras de aço carbono utilizada neste ensaio foi de 130 cm². As peças foram pintadas com tinta eletrostática pó de base poliéster, de cor branca. O revestimento orgânico foi riscado em forma de X com estilete até encontrar o substrato. As amostras foram expostas à névoa salina durante 500 horas. No teste de aderência, foi utilizada fita filamentosa, semitransparente, de 25 mm de largura, com adesividade de (32 \pm 4) g/mm da 3M[®]. A avaliação do resultado foi realizada pelo exame considerando-se destacamento de tinta da área ensaiada, logo após a remoção da fita, utilizando microscópio óptico marca Olympus. As amostras foram fotografadas para o registro e análise dos resultados.

Os espectros Raman foram obtidos de forma “ex situ” utilizando-se um aparelho portátil Advantage 532[®] da marca Delta Nu, excitado em $\lambda=532$ nm com resolução de 8 cm⁻¹. Foi utilizado o software NuSpec da Delta Nu, usando recursos de linha de base, para remover a fluorescência de fundo.

As medidas de condutividade da solução de SAM 1 utilizadas para determinação da concentração micelar crítica (CMC), foram obtidas por um Condutivímetro, marca Gehaka, modelo CG2500. Esta determinação foi realizada com a solução de SAM 1 em banho termostático a temperatura de 25 °C.

CAPITULO III

5. RESULTADOS DA AVALIAÇÃO DO REVESTIMENTO DE SAM 1 +Zr SOBRE AÇO CARBONO 1008

5.1. Caracterização do revestimento de SAM 1 sobre o aço carbono

Nesta etapa do trabalho foi realizada avaliação das condições experimentais para tratamento do aço carbono em solução de SAM 1, levando em conta as seguintes considerações:

- A concentração micelar crítica da SAM 1 para o estudo é de 90 ppm, sendo esta a melhor concentração de trabalho para adsorção desta espécie na superfície metálica [Szurkalo,2009].
- A temperatura máxima estudada foi de 70°C, pois acima desta, o processo é inviabilizado industrialmente.

5.1.1 Estudo da influência da concentração da solução de SAM 1 sobre o filme formado

5.1.1.1 Determinação da concentração micelar crítica.

A figura 6 mostra as medidas de condutividade da SAM1 em função da concentração da solução da SAM 1. Normalmente a geração de micelas leva a uma mudança ou deslocamento da condutividade (Λ) na solução da molécula, sendo possível, desta forma a determinação da CMC.

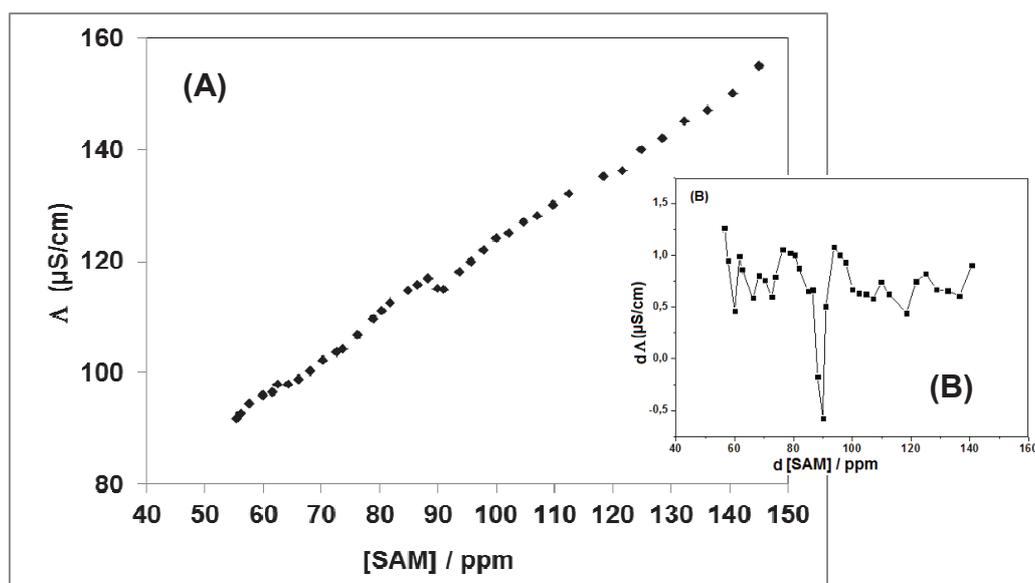


Figura 6: (A) Medidas da condutividade em função da concentração da solução de SAM 1 e (B) derivada primeira da condutividade.

O comportamento da condutividade mostrado na figura 6 A mostra um decréscimo da condutividade na concentração de 90 ppm, após este decaimento o valor da condutividade volta a aumentar, estas duas situações, correspondem à condutividade no estado de monômero e a da formação micelar. Para melhor visualização, do ponto de CMC, executa-se a derivada primeira da condutividade em relação à concentração de SAM, figura 6 B. O valor encontrado coincide com as informações da literatura, citada na página anterior.

Ressalta-se que a utilização de concentração acima da CMC (90 ppm) não é interessante devido à baixa solubilidade do composto, desta forma e diante dos resultados da tabela 6, é fixado a utilização de soluções de SAM 1 a 90 ppm de concentração sob temperatura de 50 °C, para tratamento do aço carbono.

5.1.1.2 Determinação do potencial de corrosão (E_{corr})

A figura 7 mostra o potencial de circuito aberto do substrato apenas lixado e tratado com SAM 1 90 ppm, em solução de H_2SO_4 0,01 mol/L.

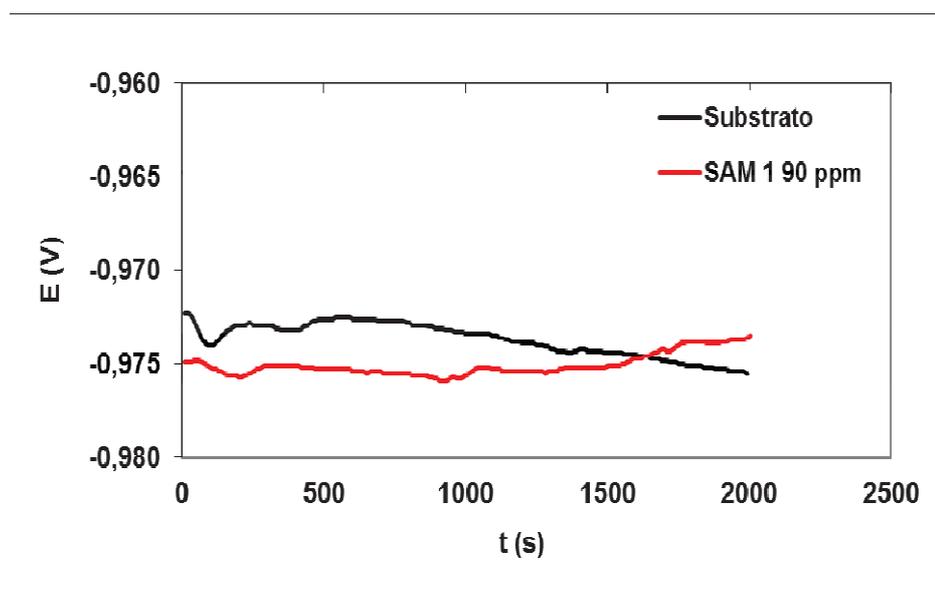


Figura 7: Potencial de circuito aberto para o aço carbono 1008 apenas polido e tratado com SAM 1 90 ppm em H_2SO_4 0,01 mol/L.

Na figura 7 é possível observar que o comportamento do E_{corr} , para o substrato tratado com SAM 1+Zr, varia muito pouco em relação ao potencial obtido para o substrato apenas polido, tanto que, há um cruzamento destes valores no tempo de aproximadamente 1650 segundos, isso demonstra que o filme formado sobre o substrato não altera a interação do metal base neste eletrólito.

Quando tratado o substrato com SAM 1 em diferentes concentrações obteve-se o E_{corr} em H_2SO_4 0,01 mol/L e o mesmo comportamento foi observado. Os valores obtidos são mostrados na tabela 2.

Tabela 2: Medidas de potencial de corrosão para o aço carbono 1008 vs. eletrodo de referência (ESM), a 25°C de amostras tratadas com SAM em diferentes concentrações.

Concentração (ppm)	Sem tratamento	40	90	300
E_{corr} (V)/ESM	$-0,974 \pm 0,026$	$-0,968 \pm 0,002$	$-0,972 \pm 0,001$	$-0,973 \pm 0,003$

Observa-se na tabela 2 uma pequena variação do potencial de corrosão, quando se faz o tratamento da amostra em diferentes concentrações de SAM 1, em relação ao substrato sem tratamento, sugerindo que a adsorção da SAM 1 não altera a composição da interface metal eletrólito.

5.1.1.3. Curvas de polarização potenciodinâmica anódica

Na figura 8 são mostradas as curvas de polarização potenciodinâmica anódica para o aço carbono 1008 apenas polido e contendo SAM 1 em diferentes concentrações em de H_2SO_4 0,01 mol/L.

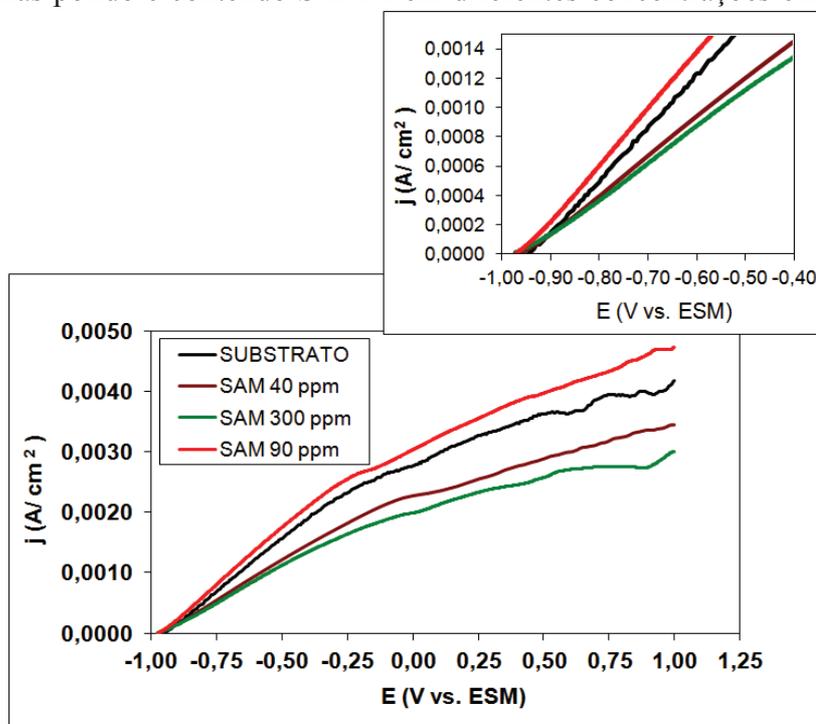


Figura 8: Curvas de polarização potenciodinâmica anódica do aço carbono 1008 apenas polido e imerso em diferentes concentrações de SAM 1 por 5 min, em H_2SO_4 0,01 mol/L. Velocidade de varredura (*v. v.*) de $1 \text{ mV} \cdot \text{s}^{-1}$.

Nota-se na figura 8 que a amostra tratada com SAM 1 300 ppm apresentou menor densidade de corrente, em potenciais acima de -0,9 V. Esta observação fica visível na ampliação da figura 8, que mostra o início do ensaio.

Ressalta-se que quanto menor a densidade de corrente obtida, menor será a velocidade de corrosão da amostra estudada. A densidade de corrente, que relaciona a corrente pela área do eletrodo, é resultado das reações de oxirredução ocorridas na superfície do eletrodo, ou seja, o processo de transferência de elétrons. Como se tem cargas elétricas, as velocidades das reações podem ser medidas em termos de densidade de corrente elétrica, definida como:

$$j = v = \frac{dq}{dt} \quad \text{(Equação 1)}$$

Onde:

v = velocidade da reação

j = densidade de corrente

5.1.1.3. Espectroscopia de Impedância Eletroquímica.

A figura 9 refere-se ao diagrama de impedância eletroquímica para aço carbono 1008 polido e tratado com SAM 1 em concentrações de: 40, 90 e 300 ppm, sob temperatura de 30 °C em meio ácido.

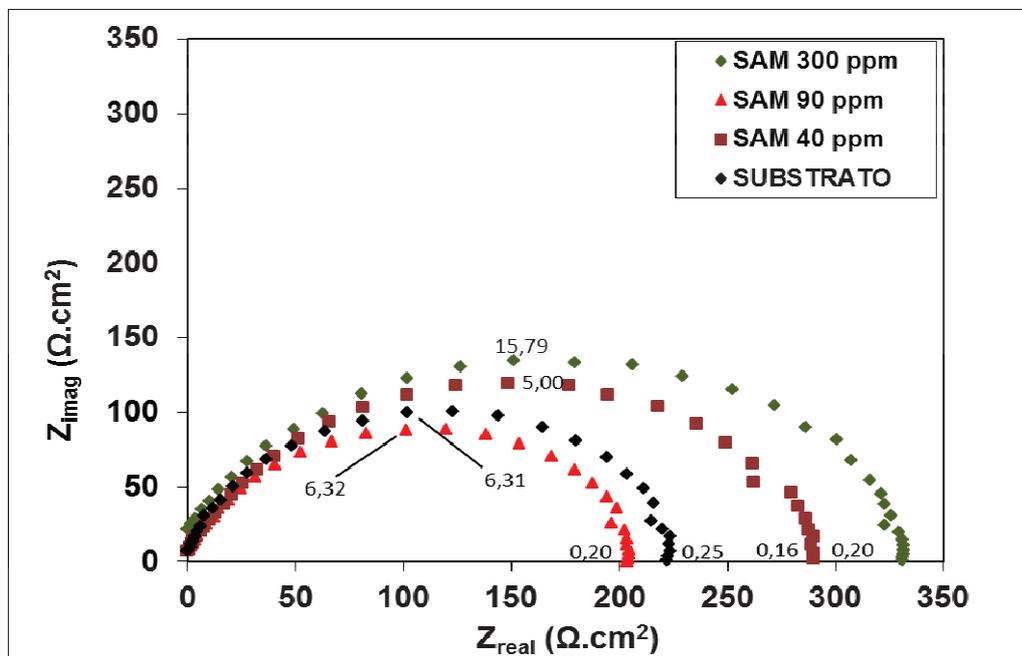


Figura 9: Diagramas de espectroscopia de impedância eletroquímica tipo Nyquist do aço carbono 1008 apenas polido e tratado com SAM 1 em diferentes concentrações por um tempo de imersão de 5 minutos. Eletrólito estudado de H₂SO₄ 0,01 mol/L. Potencial de perturbação de ±10 mV em relação ao E_{corr}.

Nos diagramas de impedância eletroquímica apresentadas na figura 9, é possível observar que a amostra tratada com SAM 1 a 300 ppm apresentou a maior resistência à polarização, em relação às demais amostras. O mesmo comportamento pode ser verificado nos ensaio de polarização, vide figura 7.

Os valores de resistência à polarização obtidos na figura 9 são demonstrados na tabela 3.

Tabela 3: Resistência à polarização (R_p) do aço carbono 1008 apenas polido e tratado com SAM 1 em diferentes concentrações, em H_2SO_4 0,01 mol/L

[SAM]/ppm	R_p ($\Omega.cm^2$)
Substrato	222,7
40	288,9
90	204,2
300	331,4

5.1.2. Estudo da influência da temperatura da solução de SAM 1 sobre o filme formado

5.1.2.1. Determinação do potencial de corrosão (E_{corr})

A figura 10 mostra o comportamento do potencial de corrosão do substrato apenas polido e tratado com SAM 90 ppm a 30 e 70 °C, em solução de H_2SO_4 0,01 mol/L.

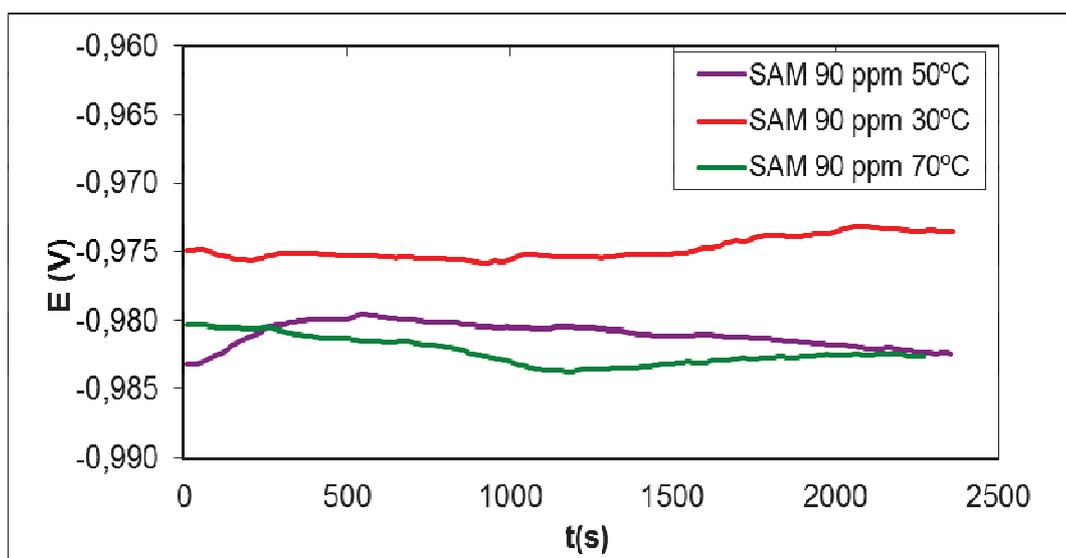


Figura 10: Potencial de circuito aberto para o aço carbono 1008 apenas polido e tratado com SAM1 90 ppm em diferentes temperaturas, em H_2SO_4 0,01 mol/L.

A figura 10 mostra que a variação da temperatura da solução da SAM 1 90 ppm não altera o comportamento do E_{corr} das amostras quando avaliadas em meio ácido, sendo observado apenas um pequeno deslocamento deste potencial para valores mais negativos quando se utiliza um banho de SAM 1 a 70°C.

Os valores de E_{corr} para o aço carbono 1008, contendo o filme de SAM 1 a 90 ppm, obtido em diferentes temperaturas da solução durante 5 minutos, em ácido H_2SO_4 0,01 mol/L, são mostrados na tabela 4.

Tabela 4: Medidas de potencial de corrosão para o aço carbono 1008 vs. eletrodo de referência (ESM), a 25°C de amostras tratadas com SAM 1 90 ppm em diferentes temperaturas.

Temperatura (°C)	30	50	70
E_{corr} (V)/ESM	$-0,9822 \pm 0,001$	$-0,9823 \pm 0,002$	$-0,9735 \pm 0,001$

Os resultados da tabela 4 mostram que o potencial de corrosão (E_{corr}) da amostra não sofre alteração significativa, (<10 mV) com o aumento da temperatura da solução de SAM 1, sugerindo que, a reação de deposição do SAM 1 nas faixas de temperaturas estudadas não sofre modificação.

5.1.2.2. Curvas de polarização potenciodinâmica anódica

Na figura 11 são mostradas as curvas de polarização potenciodinâmica anódica para o aço carbono 1008, apenas polido e tratado com SAM 90 ppm em diferentes temperaturas e com imersão dos corpos de prova em ácido H_2SO_4 0,01 mol/L.

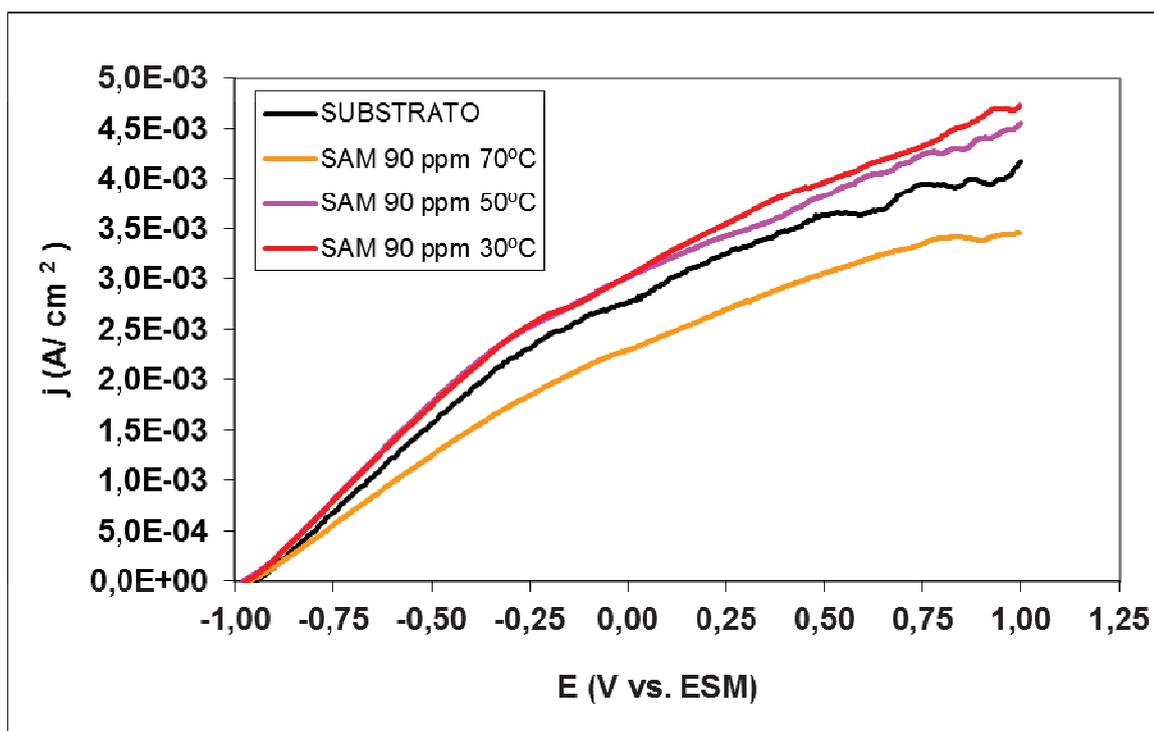


Figura 11: Curvas de polarização potenciodinâmica anódica do aço carbono 1008 apenas polido e imerso em SAM 90 ppm, por 5 min em diferentes temperaturas. Meio estudado de H₂SO₄ 0,01 mol/L, *v. v.* de 1 mV.s⁻¹.

Na figura 11 a menor densidade de corrente obtida foi para a amostra com SAM 1 90ppm a 70°C, desta forma é possível dizer que a SAM 1 nesta temperatura apresentou efeito inibidor da oxidação do aço 1008, quando o corpo de prova foi imerso em H₂SO₄ 0,01 mol/L na faixa de potencial estudado. As amostras tratadas nas demais temperaturas empregadas no tratamento de deposição de SAM 1 apresentaram maior densidade de corrente, sugerindo que a melhor temperatura de trabalho para a ancoragem da SAM 1 é de 70°C.

5.1.2.3. Espectroscopia de Impedância Eletroquímica.

A figura 12 mostra o diagrama de impedância eletroquímica para aço carbono 1008 polido e tratado com SAM 1 na concentração de 90 ppm, durante 5 min., em temperaturas de 30, 50 e 70°C, e após imersão em H₂SO₄ 0,01 mol/L .

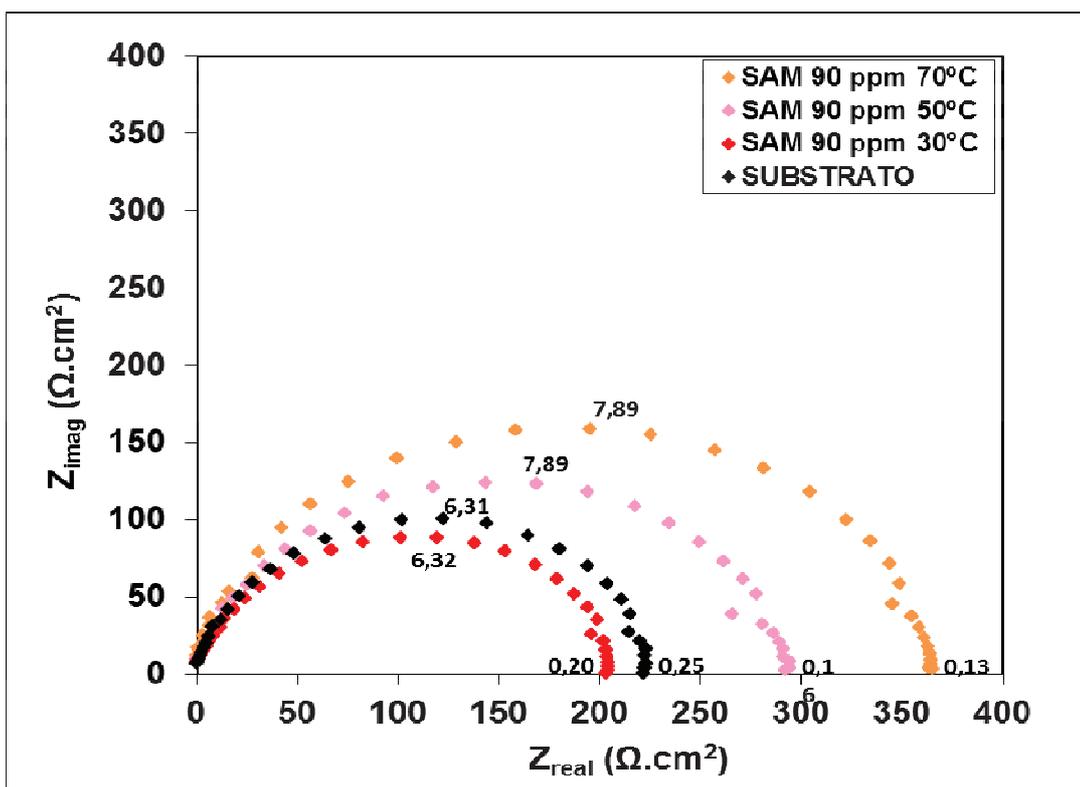


Figura 12: Diagramas de espectroscopia de impedância eletroquímica tipo Nyquist do aço carbono 1008 apenas polido e tratado com SAM 1 90 ppm em diferentes temperaturas e tempo de imersão de 5 min, e após imerso em H_2SO_4 0,01 mol/L. Potencial de perturbação de ± 10 mV em relação ao E_{corr} .

Os valores de resistência à polarização obtidos na figura 12 são mostrados na tabela 5.

Tabela 5: Resistência à polarização em função da temperatura de amostras de aço carbono 1008 apenas polido e tratado com solução de SAM 1 90 ppm.

Temperatura/ ^o C	R_p ($\Omega.cm^2$)
Substrato	222,7
30	204,2
50	292,6
70	363,3

O resultado do diagrama de impedância eletroquímica confirma os dados da polarização da figura 12, mostrando que o filme formado de SAM 1 a 70 °C proporciona melhor recobrimento da superfície metálica.

Uma mudança de temperatura provoca uma alteração da capacidade de adsorção da molécula sobre o substrato. Quando as interações entre o adsorvente (SAM) e o adsorbato

(substrato) são fracas, no caso de uma adsorção física, o aumento da temperatura é suficiente para romper essa interação. Conforme observado nos resultados de polarização e impedância, há formação de um filme de SAM 1 com melhores propriedades de resistência a corrosão, em meio ácido, quando este filme é formado a 70 °C, do que quando se usa temperaturas abaixo desta, sugerindo que a interação da SAM 1 com o substrato de aço carbono ocorre via uma adsorção química.

A tabela 6 apresenta um comparativo entre os melhores resultados em termos de resistência à polarização em função da concentração e temperatura da solução de SAM 1.

Tabela 6: Comparativo entre a resistência à polarização, de amostras de aço carbono tratado com SAM em diferentes concentrações e temperatura, em H₂SO₄ 0,01 mol/L.

Tratamento da amostra	R _p (Ω.cm ²)
SAM 90 ppm 50°C	292,6
SAM 300 ppm 30°C	331,4

Entre as duas condições demonstradas na tabela 6 tem-se uma diferença de 38 Ω.cm². Na concentração de 300 ppm, devido à baixa solubilidade do composto, tem-se uma mistura não homogênea, a presença do composto sólido não solúvel, dificulta a utilização da SAM 1 nesta concentração, desta forma foi estabelecido a temperatura de 50°C.

5.1.3. Estudo da influência do tempo de imersão na solução de SAM 1 sob filme formado

5.1.3.1. Determinação do potencial de corrosão (E_{corr})

O comportamento do E_{corr} para o aço carbono 1008 em ácido H₂SO₄ 0,01 mol/L, para amostras tratadas com SAM 1 90 ppm, sob temperatura de 50 °C em diferentes tempos de imersão é mostrado na tabela 7.

Tabela 7: Valores de potencial de corrosão do aço carbono apenas polido e tratado com SAM 1 90 ppm diferentes tempos de imersão vs. eletrodo de referência (ESM), a 25 °C.

Tempo de imersão	BRANCO	5 min	10 min	14 horas
E_{corr} (V)/ESM	$-0,974 \pm 0,026$	$-0,980 \pm 0,002$	$-0,962 \pm 0,004$	$-0,983 \pm 0,004$

Os resultados da tabela 7 mostram que a variação do E_{corr} é de $\Delta E = -|9|$ mV, muito possivelmente devido às variáveis de ruptura e correção da ruptura do filme de SAM 1 com o tempo e imersão, provavelmente provocada pela dissolução das inclusões do aço.

O comportamento do potencial de corrosão para o aço carbono 1008 em solução e SAM 1 90 ppm, é demonstrado no gráfico da figura 13.

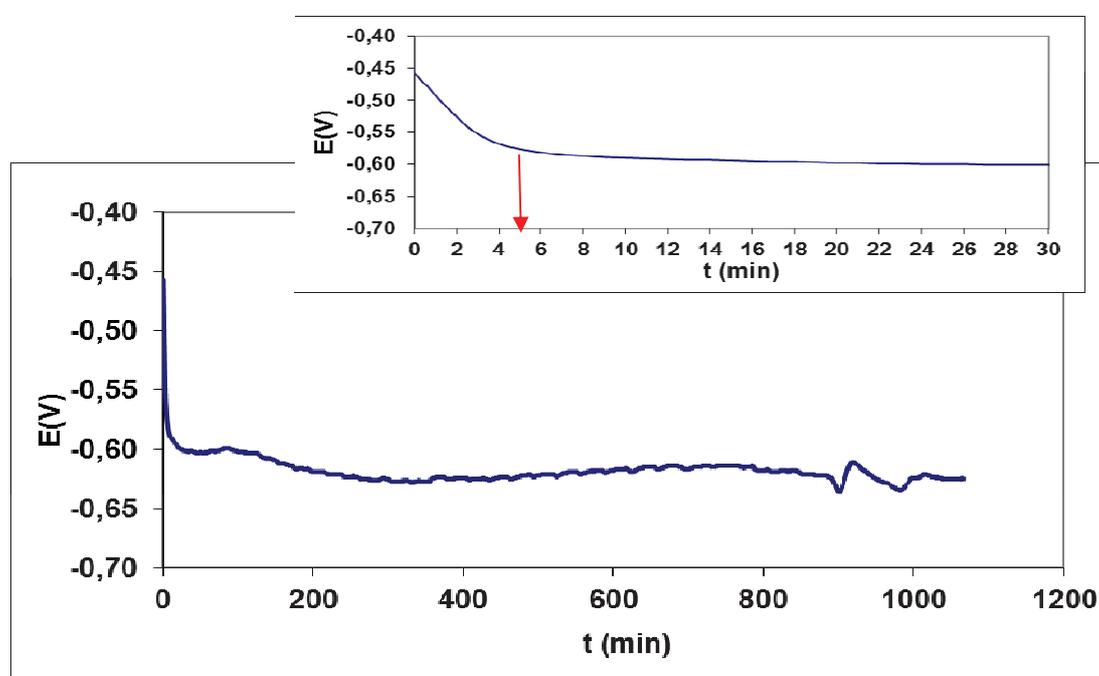


Figura 13: Medidas de potencial de corrosão vs. eletrodo de referência (Ag/AgCl), a 25 °C de amostra de aço carbono tratado com SAM 1 90 ppm sob temperatura ambiente ($22,5 \pm 5^\circ\text{C}$).

A figura 13 mostra que após 5 minutos de imersão da amostra de aço carbono, na solução de SAM 1 90 ppm se obtém a organização da molécula sobre a superfície, demonstrado pela estabilização do potencial a partir deste tempo de imersão. Após 13 horas de acompanhamento do potencial obteve-se um valor de -0,614 V, porém na ampliação da figura 14 após 5 minutos de imersão tem-se um valor de -0,590 V de potencial, uma variação de 24 mV para um período de 8 horas, ou seja, tem-se em 30 minutos uma variação de 1,5 mV, considera-se a estabilização do potencial quando se tem uma variação menor do que 5 mV em 30 minutos.

Desta forma não há necessidade de, um tempo de imersão superior a 5 minutos, para a auto organização da SAM 1 sobre a superfície do aço carbono.

5.1.3.2. Curvas de polarização potenciodinâmica anódica

Na figura 14 têm-se as curvas de polarização potenciodinâmica anódica para o aço carbono 1008, apenas polido, e tratado com SAM 1 90 ppm durante diferentes tempos de imersão.

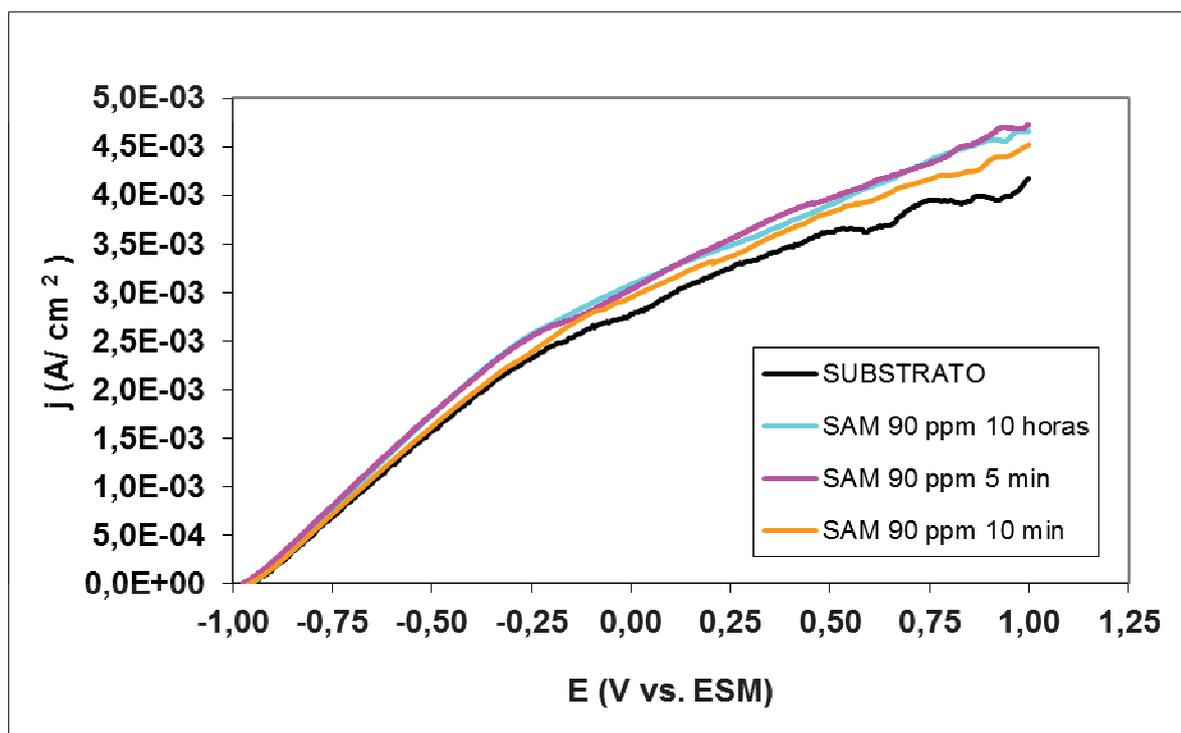


Figura 14: Curvas de polarização potenciodinâmica anódica do aço carbono 1008 para aço carbono polido e imerso em SAM 1 90 ppm, a 50°C. Em diversos tempos de imersão, em H₂SO₄ 0,01 mol/L, *v. v.* de 1 mV.s⁻¹.

Os resultados da figura 14 mostram que não há variação da densidade de corrente, entre as amostras tratadas com SAM 1 90 ppm em diferentes tempos de imersão, em relação a densidade de corrente obtida para a amostra do substrato. Isso demonstra que a adsorção da molécula de SAM 1 sobre o substrato, não altera significativamente, a cinética de oxidação do substrato em meio ácido.

5.1.3.3. Espectroscopia de Impedância Eletroquímica.

A figura 15 refere-se aos diagramas de impedância eletroquímica para o aço carbono 1008: polido, tratado com SAM 1 90 ppm em diferentes tempos de imersão, em meio ácido.

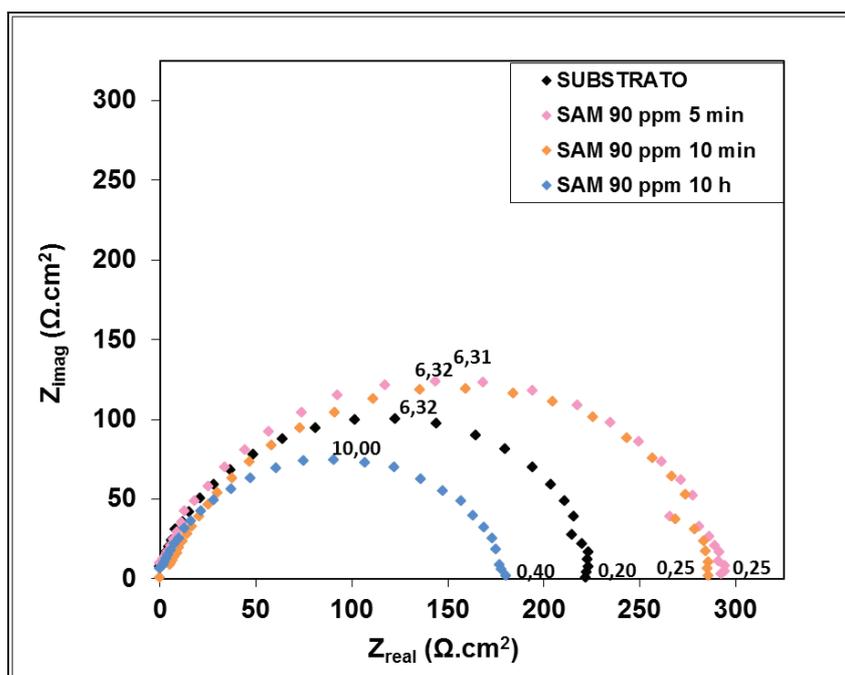


Figura 15: Diagramas de espectroscopia de impedância eletroquímica do aço carbono 1008 tratado com SAM 1 90 ppm em temperatura de 50°C para as amostras tratadas por 5 e 10 minutos e temperatura ambiente para amostra tratada por 10 horas. Eletrólito de estudo: H₂SO₄ 0,01 mol/L. Potencial de perturbação de ±10 mV em relação ao E_{corr}.

Na tabela 8 são apresentados os valores de R_p obtidos da figura 15.

Tabela 8: Resistência à polarização em função do tempo de imersão na solução de SAM 90 ppm.

Tempo de imersão (minutos)	R _p (Ω.cm ²)
Substrato	222,7
5 min	292,6
10 min	285,6
10 horas	180,2

Evidencia-se pelos valores da tabela 8, que o tempo de imersão não influencia expressivamente na adsorção da SAM 1 na superfície do aço carbono, a partir de 5 minutos, na concentração de 90 ppm, sugerindo que a molécula de SAM 1 se organiza rapidamente na superfície metálica, o que possibilita a utilização de tempo de imersão abaixo (no caso 5 min).

De acordo com os resultados até aqui demonstrados, as seguintes condições experimentais são estabelecidas para tratamento do aço carbono com SAM 1:

Concentração de 90 ppm
 Tempo de imersão de 5 min.
 Temperatura 50°C

5.2. Caracterização do revestimento de SAM 1 + Zircônio sobre aço carbono

Para deposição dos íons ZrO^{2+} deve-se levar em conta:

1. As condições já estudadas de concentração, temperatura e tempo de imersão da solução de SAM 1, citadas no quadro anterior.
2. Não é possível aumentar o pH da solução do óxido de zircônio, pela adição de hidróxido, pois ocorre a precipitação dos íons ZrO^{2+} , pela formação de hidróxido de zircônio insolúvel.
3. Uso de temperatura e tempo de imersão relativamente baixos, ou seja, temperatura de $22,5\pm 5^\circ C$ e tempo de imersão de até 5 minutos.

5.2.1. Determinação do potencial de corrosão (E_{corr})

A figura 16 mostra o comportamento do potencial de corrosão do substrato tratado com SAM 1+Zr durante um tempo de imersão de 5 minutos em diferentes concentrações do íon zirconila, em solução de H_2SO_4 0,01 mol/L.

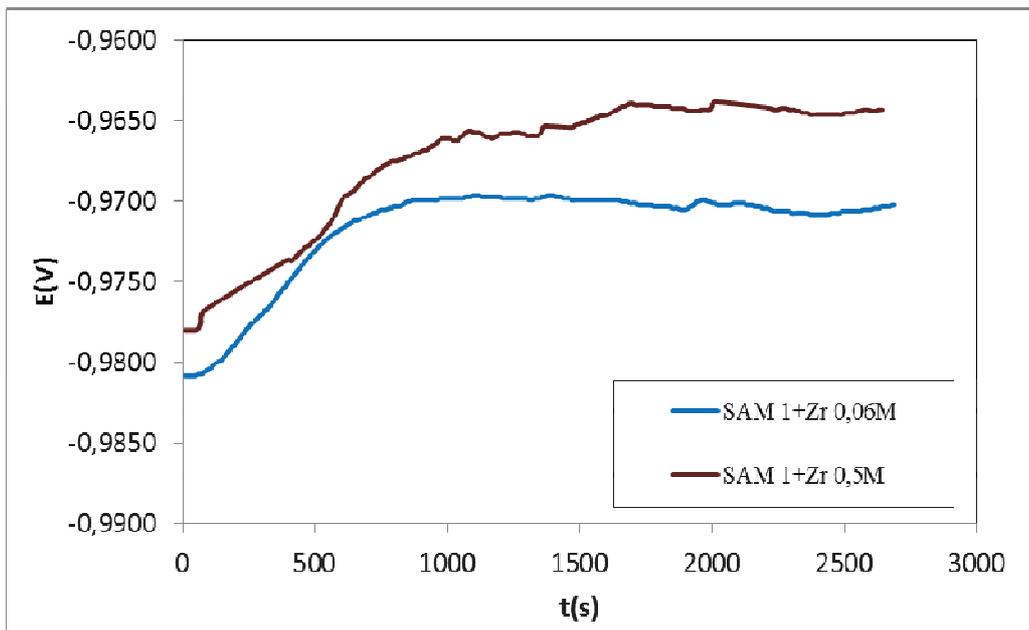


Figura 16: Potencial de circuito aberto para o aço carbono 1008 tratado com SAM 1+Zr em diferentes concentrações do íon zirconila. Eletrólito de H_2SO_4 0,01 mol/L.

A figura 16 mostra que quando se aumenta a concentração do íon zircônio, para 0,5 M tem-se um deslocamento do potencial de corrosão para valores mais positivos, o que indica um aumento da nobreza superficial, promovido pela interação do zircônio nesta concentração sobre a SAM 1.

Um comparativo entre o potencial de corrosão das amostras tratadas com SAM 1+ Zr e o substrato apenas polido, encontra-se na tabela 9.

Tabela 9: Medidas de potencial de circuito aberto para as diferentes concentrações da solução de zircônio.

Concentração (mol/L)	SUBSTRATO	0,06	0,1	0,5
$E_{corr}(V) / ESM$	-0,974±0,026	-0,9715±0,0070	-0,980±0,0113	-0,9683±0,024

Em relação ao substrato quando se faz o tratamento da amostra com SAM 1 +Zr tem-se um deslocamento do potencial para valores mais negativos, somente quando a concentração de Zr é igual a 0,1 M.

5.2.2. Curvas de polarização potenciodinâmica anódica.

Na figura 17 são mostradas as curvas de polarização potenciodinâmica anódica para o aço carbono 1008, apenas polido e tratado com SAM 1 + Zr em diferentes concentrações de do íon ZrO^{2+} .

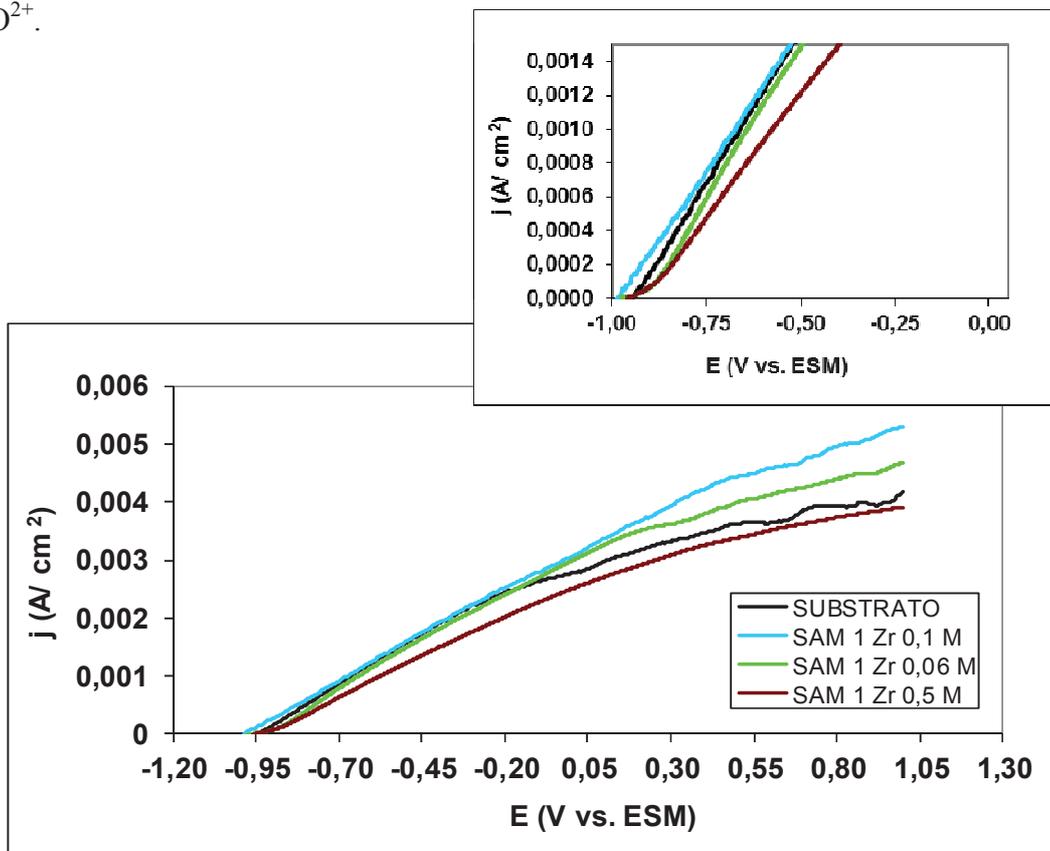


Figura 17: Curvas de polarização potenciodinâmica anódica do aço carbono 1008 apenas polido e tratado com SAM 1 + Zr em diferentes concentrações durante 5 minutos, em H_2SO_4 0,01 mol/L, *v. v.* de $1\text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$.

De acordo com a figura 17 a amostra tratada com SAM 1 + Zr em concentração de 0,5 mol/L mostra uma densidade de corrente menor em todo trecho de potencial estudado, sugerindo que a concentração estudada neste caso é a melhor para o recobrimento da superfície, pelo filme SAM 1+Zr, também é importante ressaltar que esta densidade de corrente é menor que a obtida para o substrato sem tratamento, evidenciando que o filme SAM 1+Zr, reduz a oxidação do substrato neste meio.

5.2.3. Diagramas de espectroscopia de impedância eletroquímica

A figura 18 refere-se ao diagrama de impedância eletroquímica para aço carbono 1008 polido e tratado com SAM 1 + Zr em diferentes concentrações do íon zircônio.

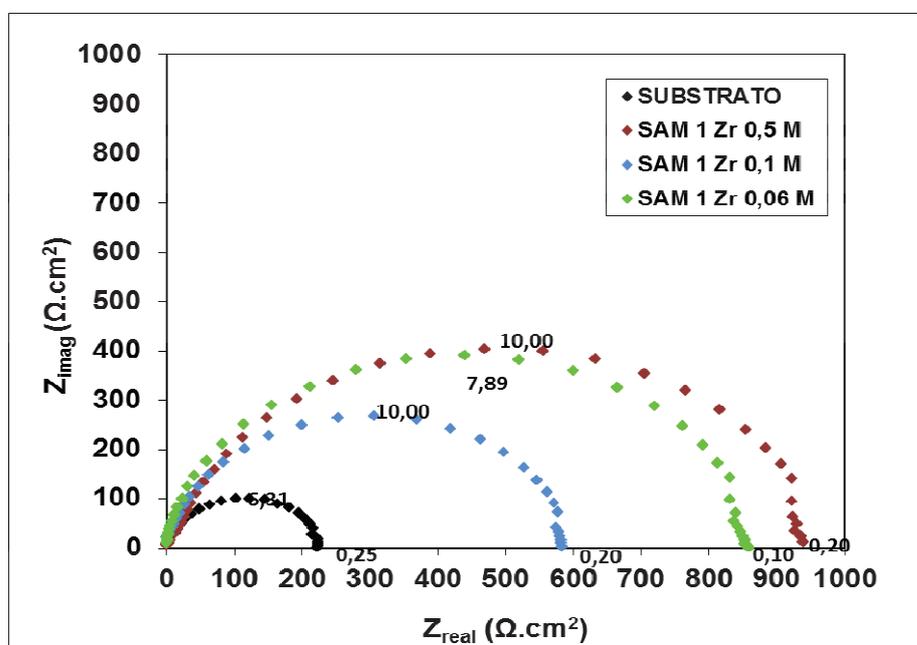


Figura 18: Diagramas de espectroscopia de impedância eletroquímica, tipo Nyquist, do aço carbono 1008 tratado apenas polido e tratado com SAM 1 + Zr em diferentes concentrações durante 5 min. Eletrólito de estudo: H₂SO₄ 0,01 mol/L. Potencial de perturbação de ±10 mV em relação ao E_{corr}.

A tabela 10 resume os valores de resistência à polarização referente ao diagrama de impedância da figura 18.

Tabela 10: Resistência à polarização do aço carbono apenas polido e tratado com SAM 1+Zr em função da concentração de Zr.

[Zr]/mol/L	R_p ($\Omega \cdot \text{cm}^2$)
Substrato	222,7
0,06	858,1
0,1	582,7
0,5	939,2

De acordo com os valores de resistência à polarização para o aço carbono 1008, obteve-se o melhor resultado quando o metal for tratado com SAM 1 + Zr em concentração igual a 0,5 mol/L de ZrO^{2+} , resultado que sugere que esta concentração é a melhor para o revestimento do substrato metálico.

No quadro abaixo é resumido às condições de tratamento para o banho de íons zirconila.

Concentração de ZrO^{2+} = 0,5 mol/L
Temperatura ambiente = $22,5 \pm 5^\circ\text{C}$
Tempo de imersão = 5 minutos

5.3. Comparações entre os revestimentos: SAM 1, SAM 1 +Zr, fosfato de zinco e fosfato de ferro em meio ácido.

5.3.1. Curvas de polarização potenciodinâmica anódica.

No gráfico da figura 19 são mostradas as curvas de polarização potenciodinâmica anódica para o aço carbono 1008, apenas polido e tratado com diferentes sistemas de tratamento.

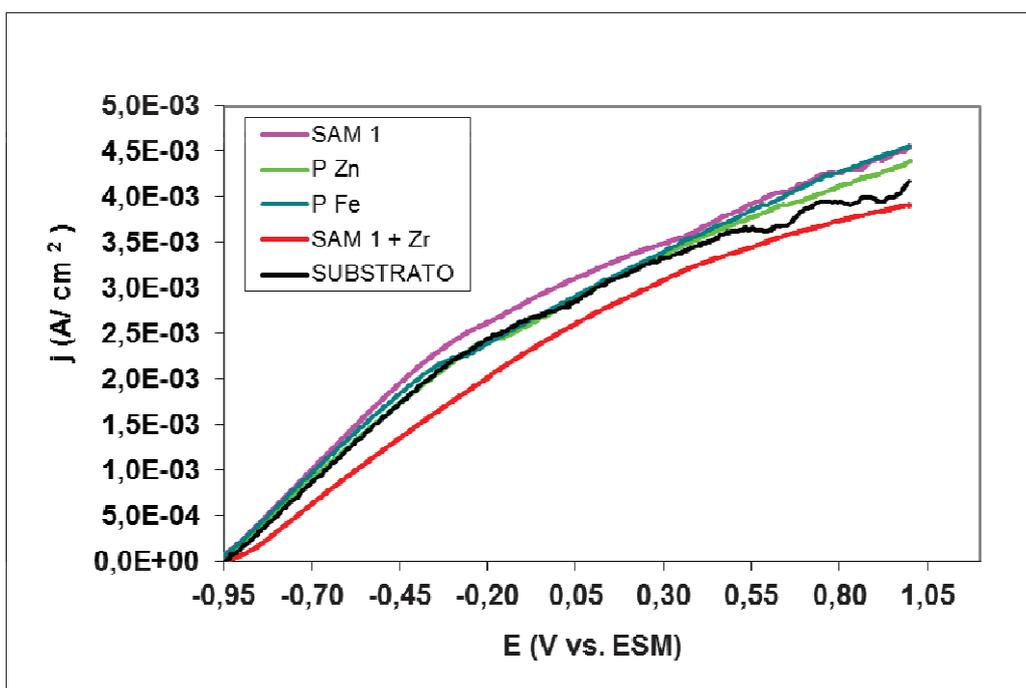


Figura 19: Curvas de polarização potenciodinâmica anódica do aço carbono 1008 polido, tratado com SAM 1, SAM 1 + Zr, fosfatizado com PZn (fosfato de zinco) e fosfatizado com fosfato de ferro (PFe). Em H_2SO_4 0,01 mol/L, *v. v.* de $1 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$.

Na figura 19 observa-se que em todo o trecho de potencial estudado a menor densidade de corrente obtida foi para a amostra tratada com SAM 1 + Zr.

Também é possível relatar que a inserção do zircônio melhora as características do revestimento quando comparado com o substrato tratado somente com SAM 1.

5.3.2. Diagrama de espectroscopia de impedância eletroquímica

Na figura 20 é mostrado os diagramas de impedância eletroquímica para aço carbono 1008 polido e tratado com diferentes sistemas de tratamento de superfície.

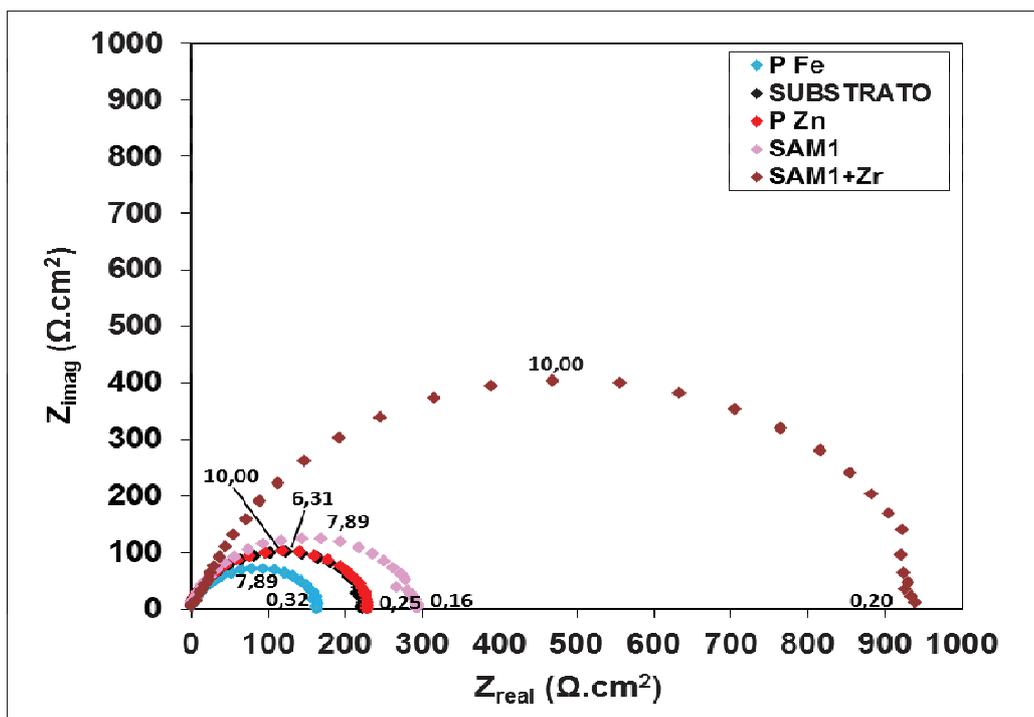


Figura 20: Diagrama de espectroscopia de impedância eletroquímica, tipo Nyquist do aço carbono 1008 apenas polido e tratado com SAM 1, SAM 1 + Zr 0,5 M e fosfatizado com PZn (fosfato de zinco). Potencial de perturbação de ± 10 mV em relação ao E_{corr} .

O diagrama da figura 20 confirma os resultados já obtidos e mostra a grande diferença em termos de R_p entre o revestimento contendo o zircônio e os demais revestimentos estudados.

Tabela 11: Resistência à polarização para os diferentes tratamentos do substrato metálico.

Tratamento	R_p ($\Omega.cm^2$)
Substrato	222,7
PFe	162,1
PZn	229,2
SAM 1	292,2
SAM 1 + Zr	939,2

5.4. Comparações entre os revestimentos: SAM 1, SAM 1 + Zr, fosfato de zinco e fosfato de ferro meio neutro - NaCl

5.4.1. Determinação do potencial de corrosão para o substrato.

O potencial de corrosão para o aço carbono 1008 apenas polido e quando tratado por diferentes processo, em NaCl 0,5 mol/L, é mostrado na tabela 12.

Tabela 12: Valores de potencial de corrosão vs. eletrodo de referência (Ag/AgCl), a 25 °C em NaCl 0,5 mol/L.

AMOSTRA	Substrato	Substrato + PFe	Substrato + PZn	Substrato + SAM 1+Zr
$E_{corr} (V)/Ag/AgCl$	-0,662±0,011	-0,636 ± 0,001	-0,631±0,005	-0,682± 0,001

A tabela 12 mostra que a variação do potencial de corrosão entre as amostras estudadas é de aproximadamente $\Delta E = -|30|$ mV em relação ao substrato sem tratamento.

A figura 21 mostra o potencial de circuito aberto (E_{ca}) para o substrato em NaCl 0,5 mol/L.

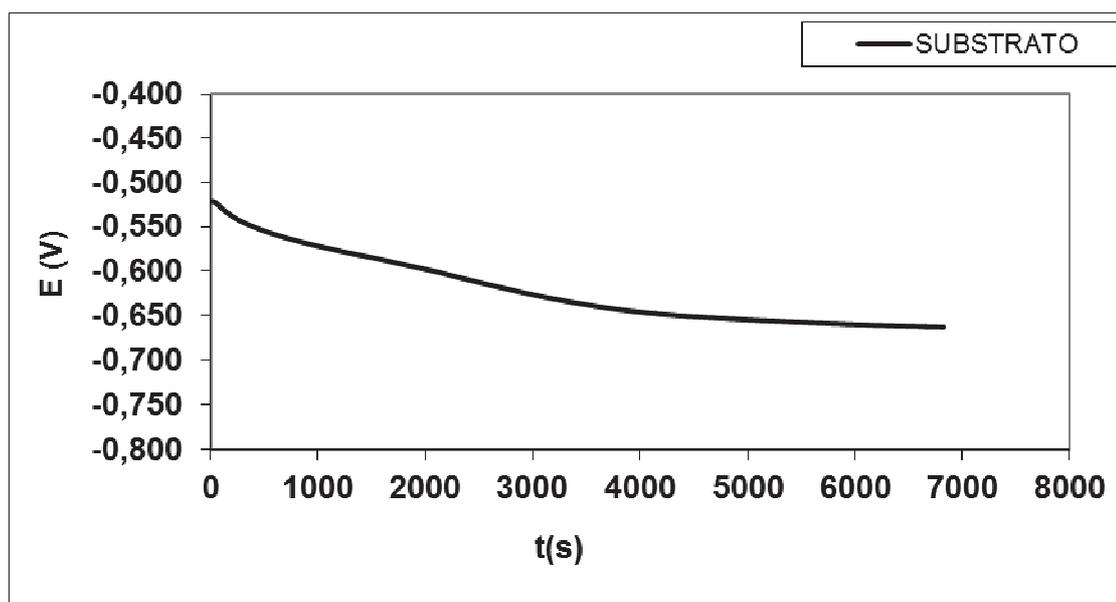


Figura 21: Potencial de circuito aberto para o aço carbono 1008 em NaCl 0,5 mol/L.

Esta curva mostra a tendência do potencial do substrato, de se deslocar para valores menos nobres. Este comportamento se deve à continua alteração da superfície metálica devido ao ataque corrosivo do meio.

5.4.2. Voltametria Cíclica

Através dos ensaios eletroquímicos em íons cloreto, é avaliada a resistência dos revestimentos em estudo frente à formação de corrosão localizada.

Um tipo de corrosão localizada, formada principalmente em materiais passiváveis, em meio contendo cloreto é a corrosão por pites, a qual pode ser avaliada mediante a polarização anódica de amostras via voltametria cíclica, onde é possível mostrar, a tendência de um material ou sistema, de conservar ou não suas propriedades, como por exemplo, sua área superficial.

A figura 22 demonstra o comportamento voltamétrico da amostra de aço carbono apenas polido em NaCl 0,5 mol/L.

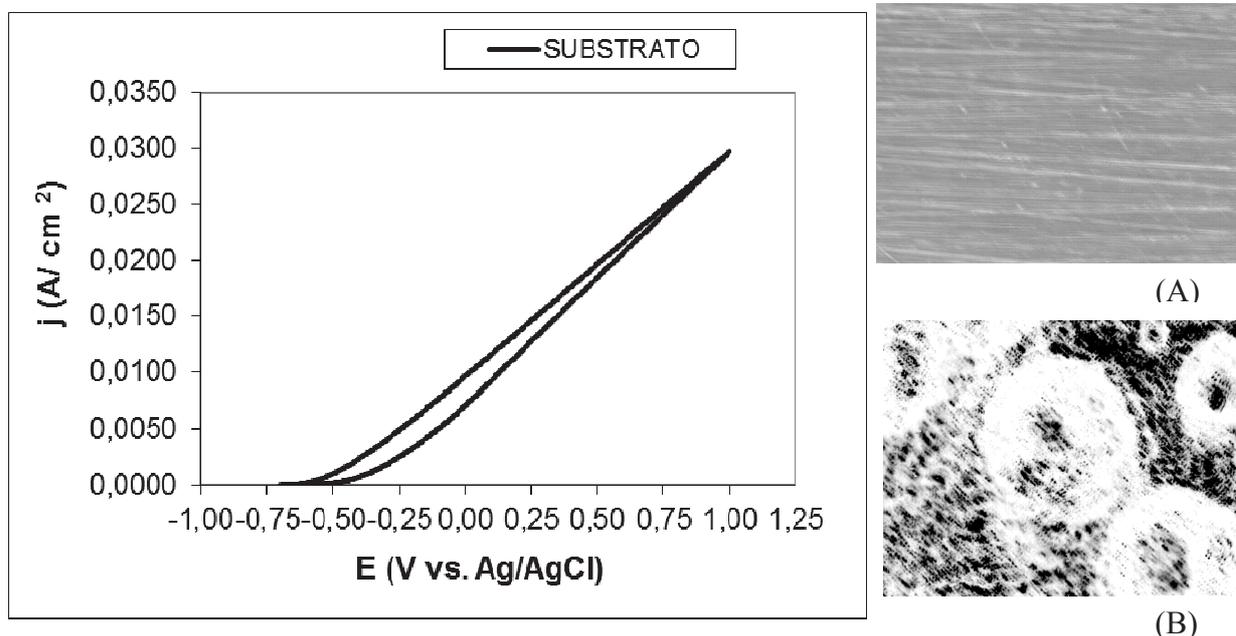


Figura 22: Voltametria cíclica do aço carbono 1008 apenas polido em NaCl 0,5 mol/L. Velocidade de varredura de 1 mV.s⁻¹. Microscopias ópticas com aumento de 100 X, em (A) substrato polido antes da polarização e (B) após a realização do ensaio.

Na figura 22 observa-se uma histerese, provavelmente devido à mudança superficial, ou seja, aumento da área superficial do eletrodo. A morfologia da superfície da matriz de aço carbono em (A) antes e (B) após a voltametria, confirma a mudança de área, devido à formação de corrosão localizada registrada após a voltametria.

5.4.3. Determinação do potencial de corrosão para amostras tratadas com fosfato de ferro

A figura 23 mostra o potencial de circuito aberto para o substrato tratado com fosfato de ferro em NaCl 0,5 mol/L.

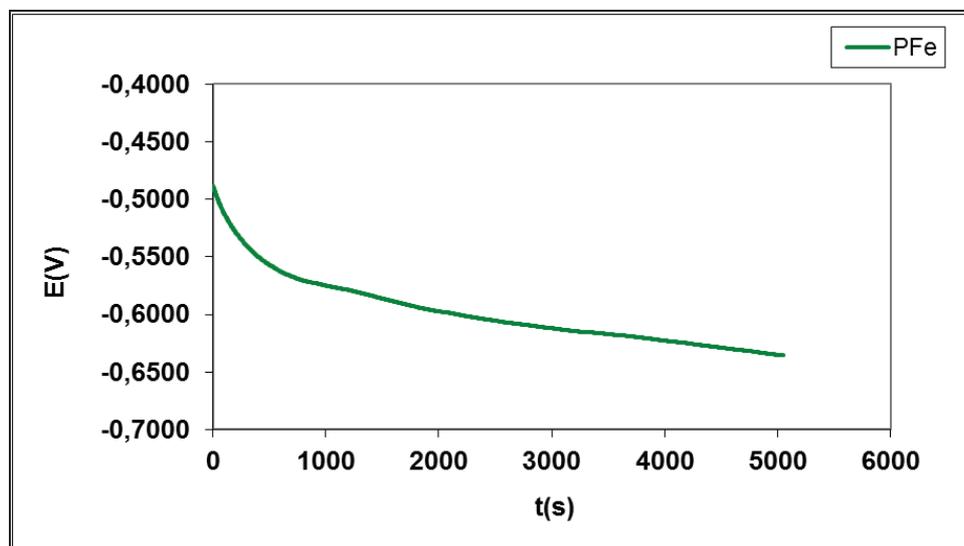


Figura 23: Potencial de circuito aberto para o aço carbono 1008 tratado com PFe em NaCl 0,5 mol/L.

Há uma tendência de deslocamento do potencial para valores mais negativos desde o início da imersão da amostra na solução de cloreto, indicando a modificação da superfície do eletrodo devido às reações de oxidação.

5.4.5. Análise da curva de voltametria para a amostra do aço carbono tratada com fosfato de ferro.

Na figura 24 é apresentado o voltamograma para amostra tratada com fosfato de ferro.

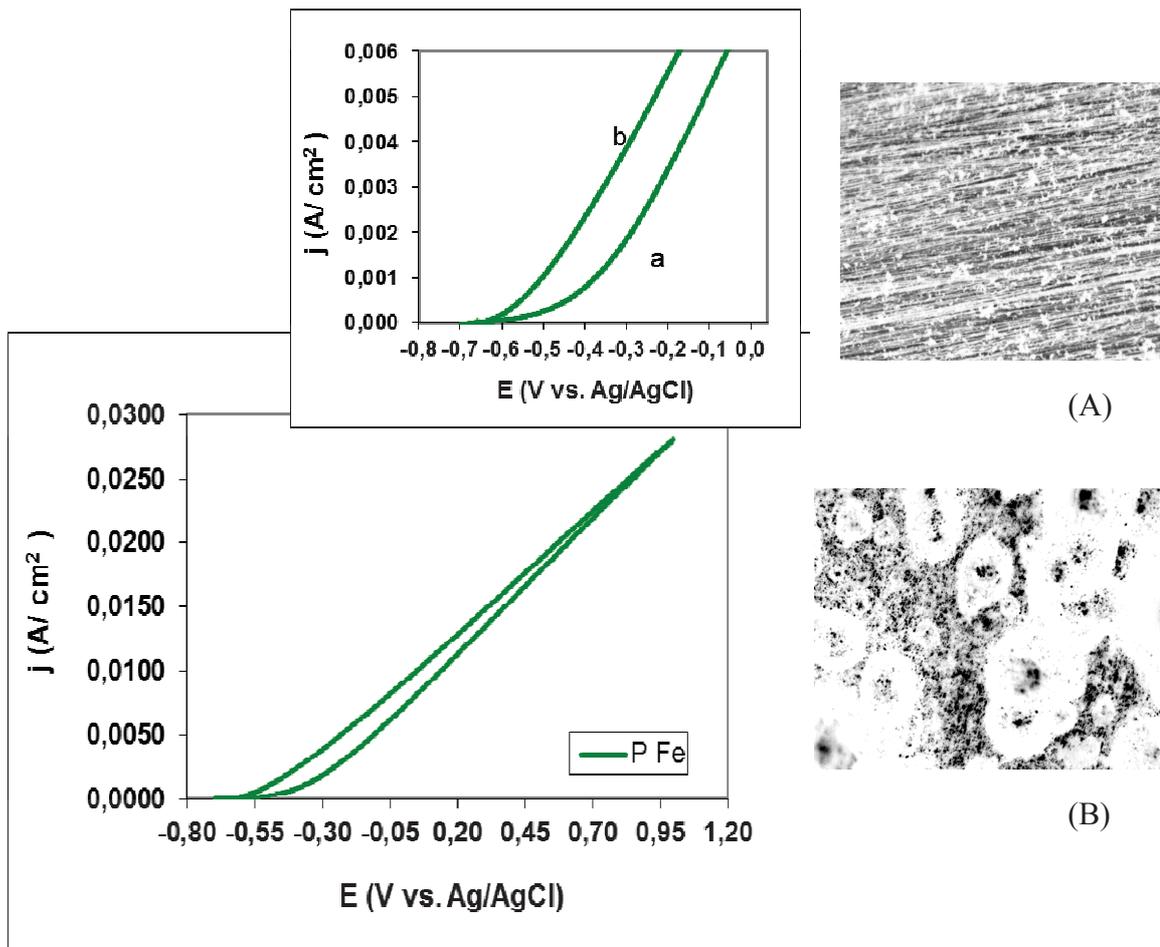


Figura 24: Voltametria cíclica do aço carbono 1008 tratado com PFe em NaCl 0,5 mol/L. Velocidade de varredura de $1 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$. Microscopias ópticas com aumento de 100 X, em (A) Amostra do substrato fosfatizado com PFe antes da polarização e (B) após a realização do ensaio.

Na figura 24 observa-se histerese, em toda faixa de potencial estudado. Tem-se uma maior densidade de corrente no sentido catódico (curva b). Essa antecipação é provavelmente devido à presença de ânions agressivos, no caso os íons cloreto, em solução que provocam o rompimento do filme em alguns pontos localizados, deixando o metal exposto (ativo), devido à formação de pites. A morfologia da superfície da matriz de aço carbono fosfatizado com fosfato de ferro após a polarização, 24 B mostra a corrosão em regiões bem localizadas na superfície do metal em relação à superfície antes do voltamograma 24A.

5.4.6. Determinação do potencial de corrosão para amostras tratadas com fosfato de zinco

A figura 25 mostra a variação do potencial com o tempo do substrato em meio salino.

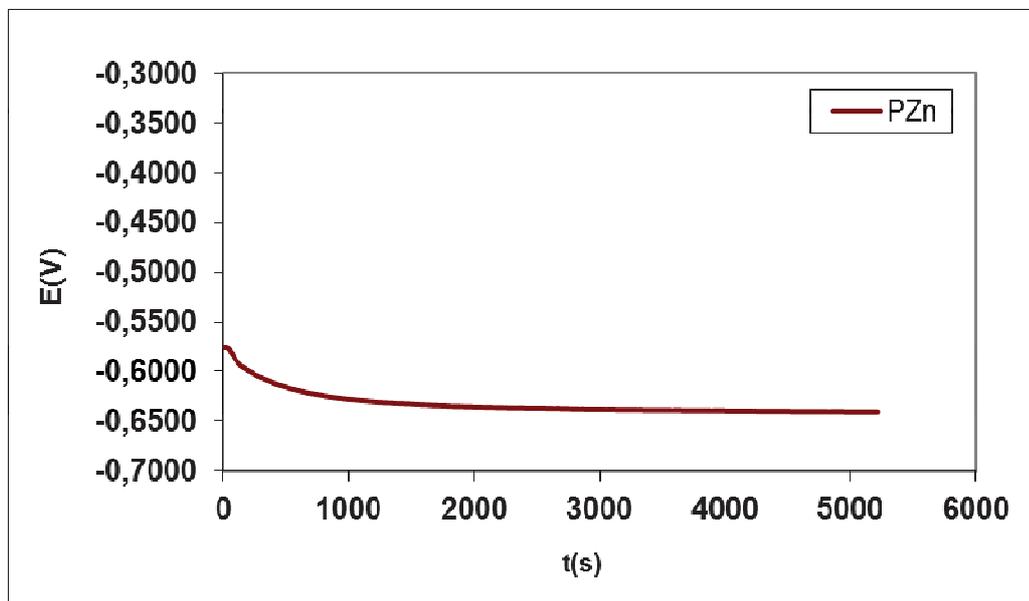


Figura 25: Potencial de circuito aberto para o aço carbono 1008 fosfatizado com fosfato de zinco em NaCl 0,5 mol/L.

No meio estudado (figura 25) fica evidente o deslocamento do potencial para valores menos nobres, mais negativos, isto provavelmente causada pela atividade dos ânions na superfície metálica e destruição do filme de fosfato de zinco, deixando o substrato menos passivo.

5.4.7. Análise da curva de voltametria para a amostra do aço carbono tratada com fosfato de zinco.

Na figura 26 é apresentado do voltamograma em e NaCl 0,5 mol/L para amostra tratada com fosfato de zinco.

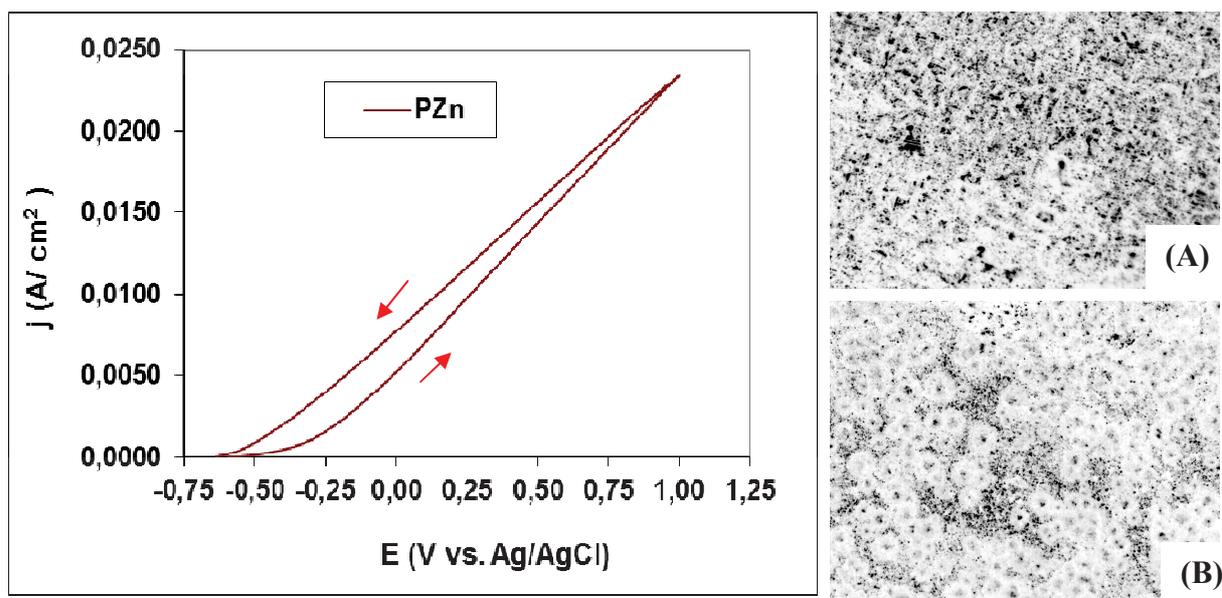


Figura 26: Voltametria cíclica do aço carbono 1008 tratado com PZn em NaCl 0,5 mol/L. Velocidade de varredura de $1 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$ e microscopia óptica com aumento de 50 X. (A) substrato + PZn antes da polarização em NaCl 0,5 mol/L e (B) após a realização do ensaio.

Nota-se na figura 26 que há uma maior histerese quando a amostra é tratada com fosfato de zinco, do que quando a mesma é tratada com fosfato de ferro (vide figura 24), provavelmente devido à migração de íons cloreto maior na camada de fosfato de zinco presentes na superfície, isto é evidente se analisar a microscopia eletrônica de varredura conforme a referência [Oliveira, 2008], que mostra uma maior porosidade da camada cristalina, de fosfato de zinco em forma de agulhas, do que no filme amorfo formado pelo fosfato de ferro na superfície do aço carbono.

Na análise da microscopia óptica, na figura 26 B observa-se pequenas áreas de corrosão localizada de certa profundidade, caracterizada pelo brilho no interior desta região, que sugerem corrosão por pites, causada pelos íons cloreto.

5.4.8. Determinação do potencial de corrosão para amostras tratadas com SAM 1+Zr

A figura 27 mostra a variação do potencial com o tempo do substrato em meio salino.

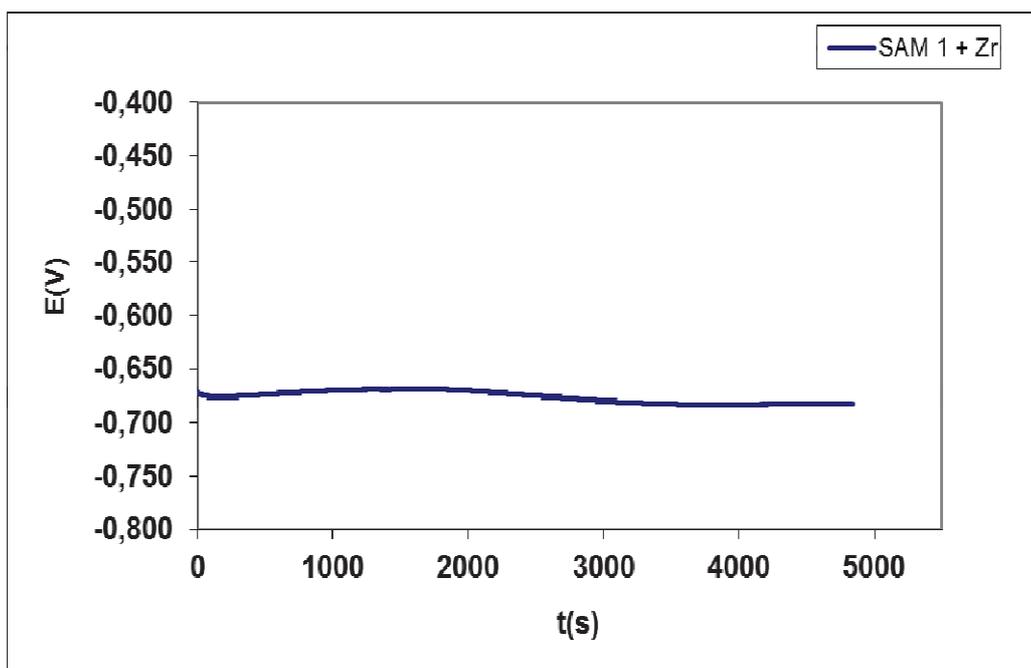


Figura 27: Potencial de circuito aberto para o aço carbono 1008 tratado com SAM 1 + Zr em NaCl 0,5 mol/L.

Nota-se pelos resultados da figura 27, um comportamento diferenciado do potencial quando a amostra é tratada com SAM 1 +Zr em relação às amostras fosfatizadas, figuras 23 e 25, ou seja, o E_{ca} fica constante desde o início, apesar de ser um E_{corr} menos nobre do que os observados para os sistemas fosfatizados, tabelas 13 e 14. Isto pode sugerir uma menor migração dos íons cloreto no filme SAM 1+Zr.

5.4.9. Análise da curva de voltametria para a amostra do aço carbono tratada com SAM 1+Zr

Na figura 28 tem-se o voltamograma da amostra tratada com o sistema SAM 1 +Zr, em cloreto de sódio.

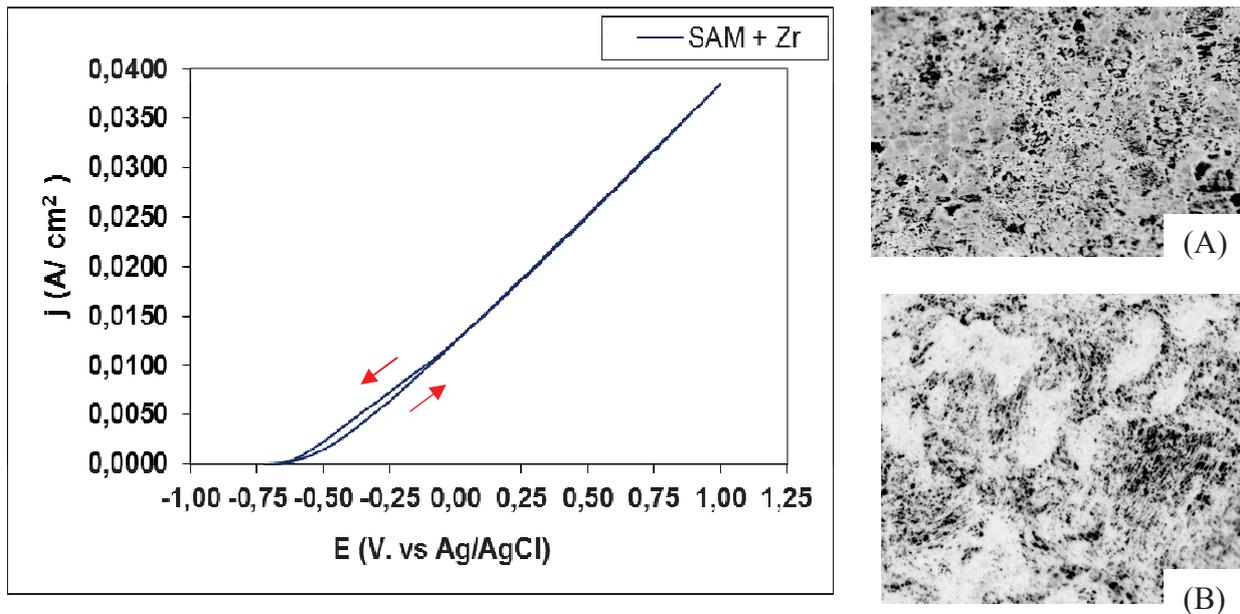


Figura 28: Voltametria cíclica do aço carbono 1008 tratado com SAM 1+Zr em NaCl 0,5 mol/L. Velocidade de varredura de $1 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$ e microscopia óptica com aumento de 50 e 100 X. (A) SAM 1+Zr antes da polarização e (B) após a realização do ensaio.

Nota-se que o voltamograma da figura 28 não apresenta histerese, como os demais tratamentos estudados. Quando as curvas voltamétricas não apresentam tal histerese, é demonstrado que a superfície do material mesmo após a polarização não há mudança de área devido à corrosão localizada, neste caso significa que o filme é mais resistente a este tipo de corrosão.

Outra importante observação diferente da figura 26 B referente ao fosfato de zinco, a imagem morfológica mostrada na figura 28 B, não apresenta características de ataques superficiais na forma de corrosão localizada, há apenas regiões mais escuras onde provavelmente houve a remoção do filme por processos oxidativos.

5.5. Microscopia eletrônica de varredura

São apresentadas abaixo as imagem de microscopia eletrônica de varredura para as amostras de aço carbono apenas polido e amostra tratada com SAM 1 respectivamente.

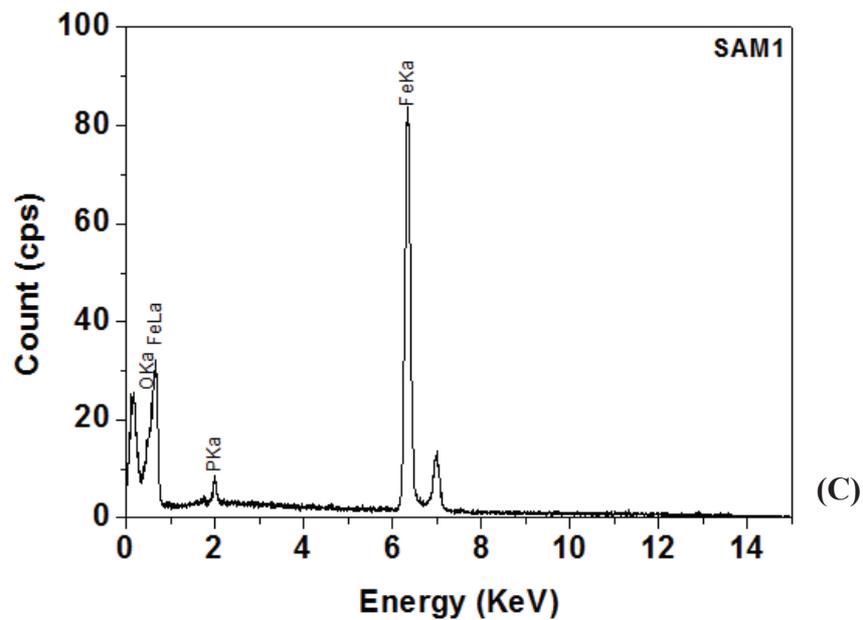
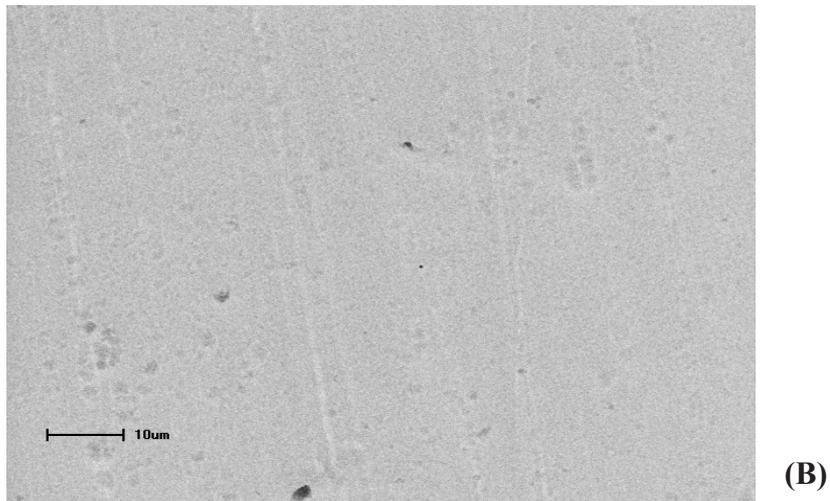
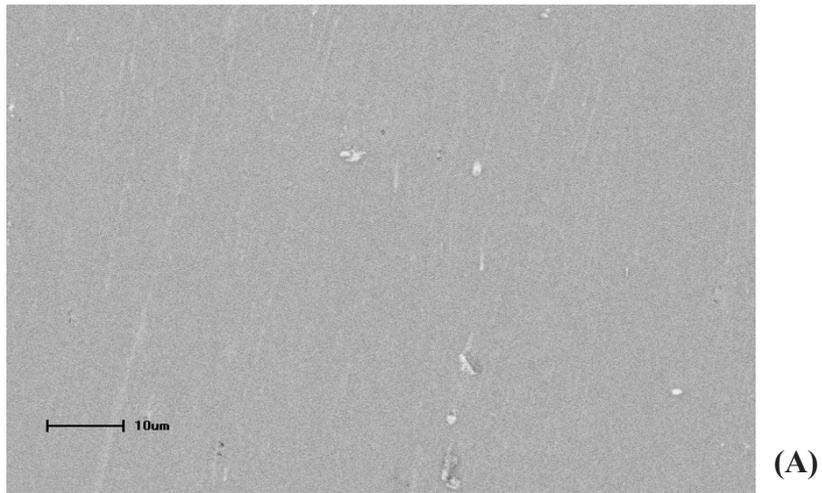


Figura 29: Microscopia eletrônica de varredura da superfície gerada por energia dispersiva em aumento de 1000X. Em (A) matriz de aço carbono 1008 apenas polido (B) Aço carbono tratado com SAM 1 e (C) espectro de EDS da amostra B.

Observa-se na figura 29 A que a superfície do aço carbono 1008 apresenta pequenos “buracos”, que podem ser atribuídos às inclusões arrancadas no polimento da amostra, quando compara-se a amostra da figura 29 A com a amostra da figura 29 B, é possível observar o depósito de SAM na superfície em forma de aglomerados. Pode-se comprovar a presença da molécula através da análise da superfície por EDS, que mostra a presença do elemento fósforo, na figura 29 C constituinte da molécula da SAM, como mostra sua formula molecular $[\text{PO}(\text{OH})_2-(\text{CH}_2)_x-\text{PO}(\text{OH})_2]$.

A figura 30 mostra a estrutura morfológica da amostra de aço carbono quando tratado com SAM 1+Zr.

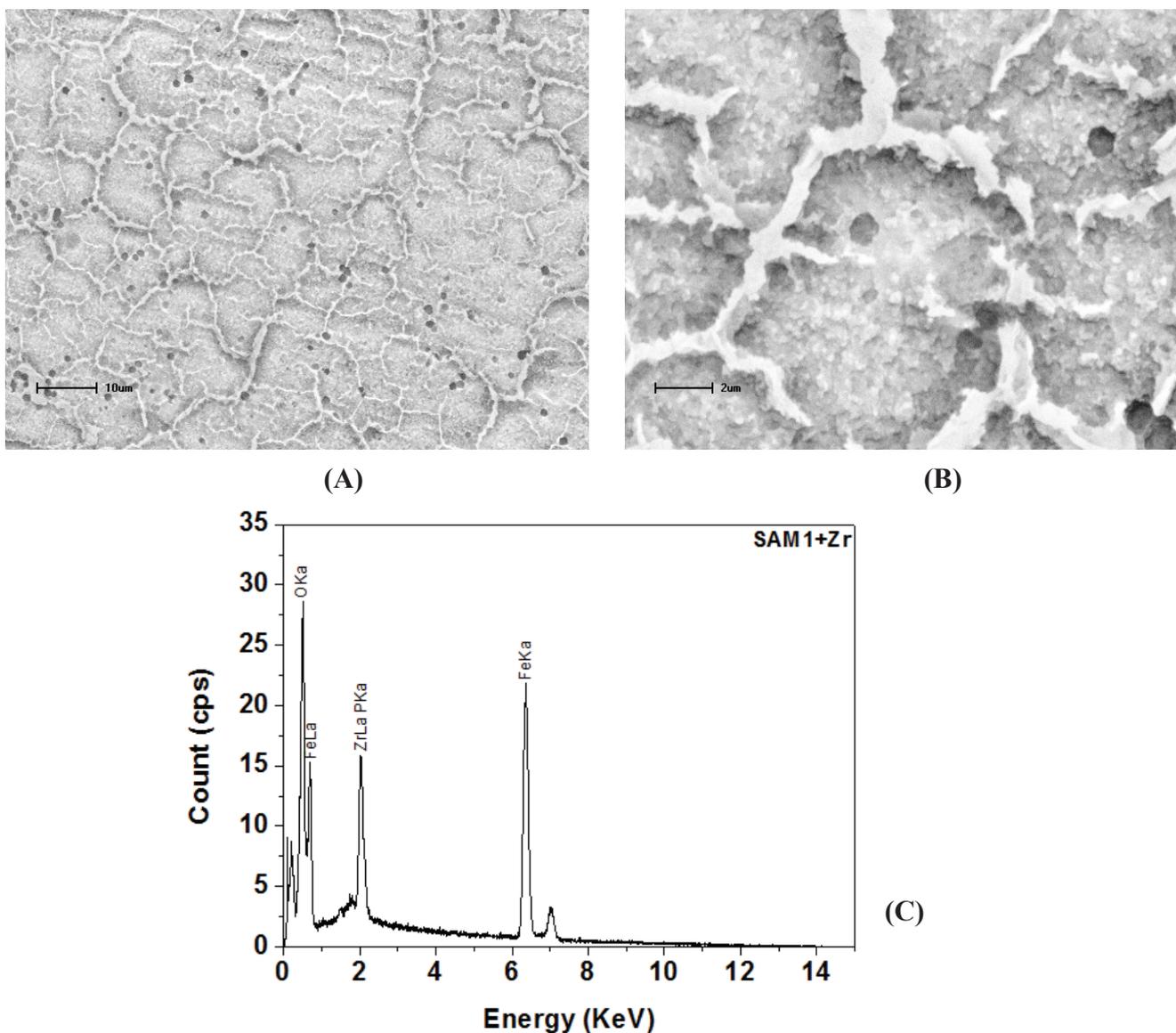


Figura 30: Microscopia eletrônica de varredura da superfície do aço carbono 1008 tratado com SAM 1+Zr gerada por energia dispersiva. (A) aumento de 1000x e (B) aumento de 5000x e (C) espectro de EDS.

Na figura 30 quando o aço carbono é tratado com SAM 1 +Zr obtém-se um filme em toda a superfície da matriz ferrosa, com característica visual diferente do filme observado na figura 30 B, onde se tem apenas a SAM 1 na superfície, sugerindo que esta morfologia é devida à presença do íon ZrO^{2+} . Também é possível visualizar nesta imagem pequenos pontos brancos, que podem ser relacionados com a formação de óxido de ferro, ou aglomerados de SAM na superfície do metal.

A figura 31 mostra o mapeamento eletrônico da superfície da matriz metálica tratada com SAM 1+ Zr.

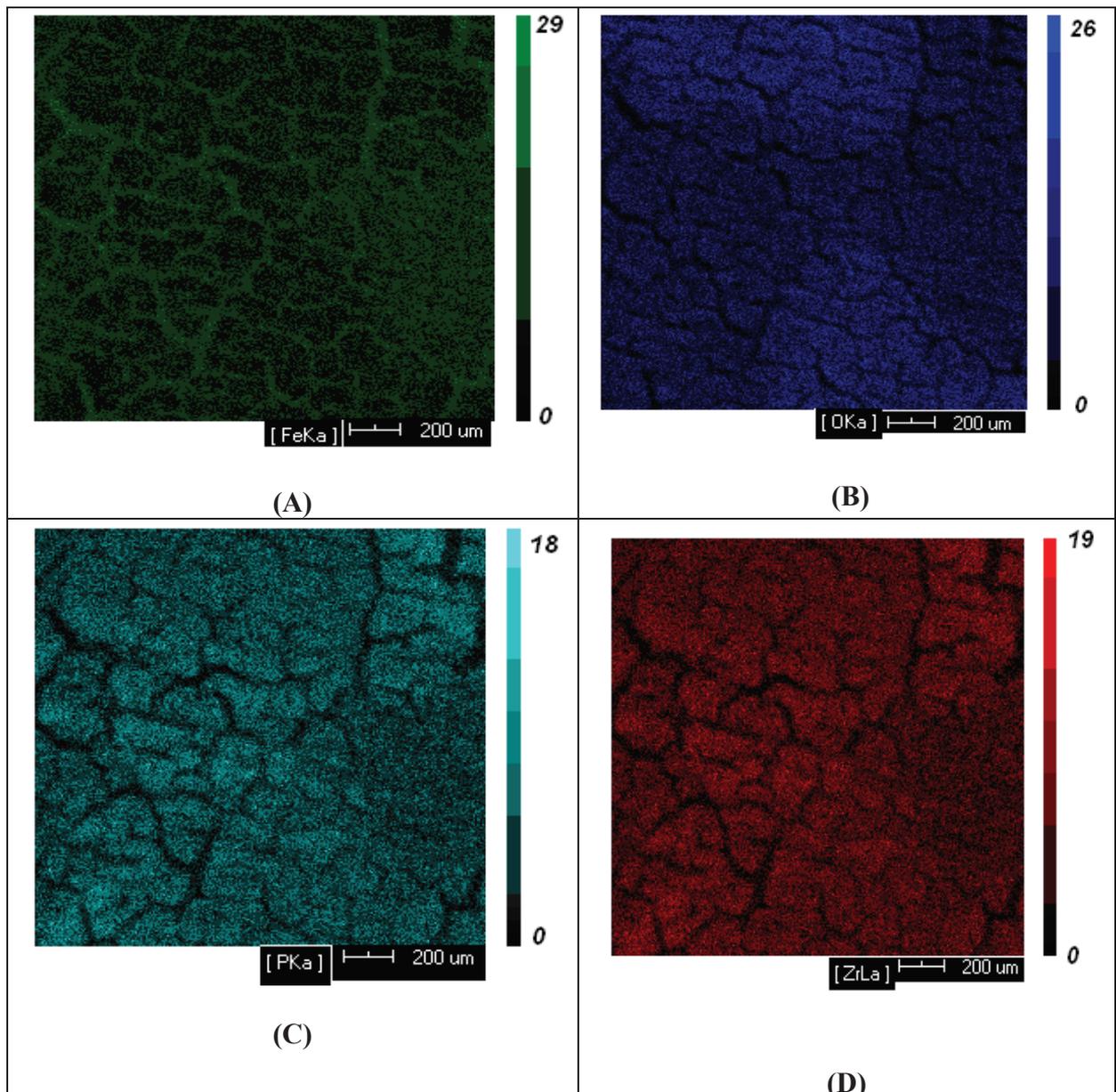


Figura 31: Mapeamento eletrônico por MEV da matriz de aço carbono 1008 tratada com SAM 1+Zr com aumento de 1000x, indicando que: (A) cor verde, presença de ferro, (B) cor azul escuro presença de oxigênio, (C) cor azul clara presença de fósforo e (D) a cor vermelha indica a presença de zircônio.

De acordo com as figuras 31 B e C, é possível confirmar a presença da SAM 1 na superfície pelo mapeamento eletrônico dos elementos fósforo e oxigênio. Ao comparar a figura 31 C e D observa-se que o zircônio da superfície está presente nas mesmas regiões em que se tem o elemento P da molécula de SAM 1, sugerindo uma interação entre o íon ZrO^{2+} e a molécula da SAM 1.

Na figura 32 faz-se uma comparação entre amostras tratadas com SAM 1+Zr e somente com Zr.

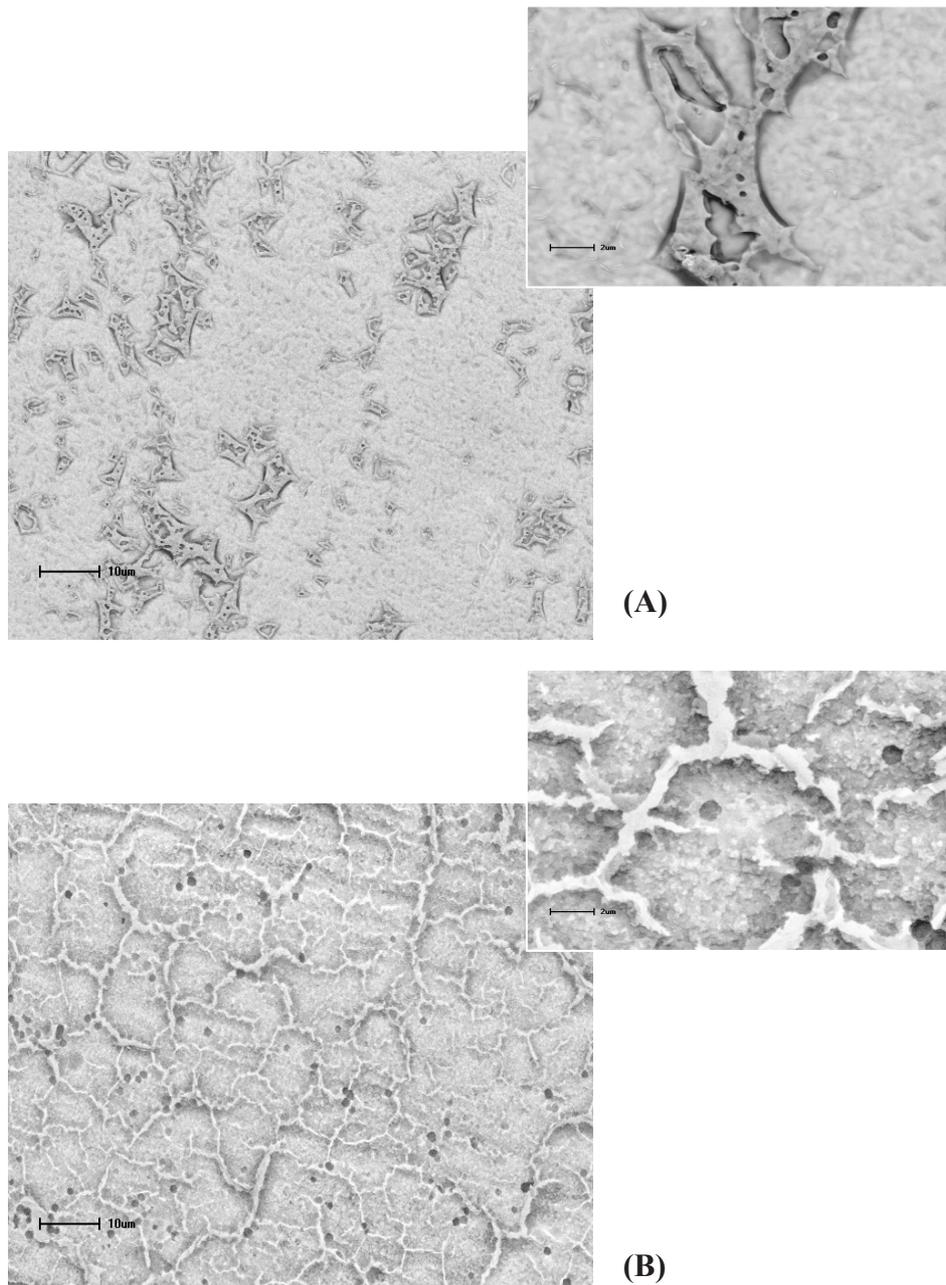


Figura 32: Microscopia eletrônica de varredura da superfície do aço carbono 1008, gerada por energia dispersiva. (A) quando tratado somente com Zr e (B) tratado com SAM+Zr com aumento de 1000x e 5000x respectivamente.

Comparando as figuras 32 A e 32 B observa-se que na figura 32 B tem-se um filme mais uniforme, recobrendo toda a superfície. Na figura 32 A não é possível observar a formação de filme, apenas algumas regiões de depósito de zircônio provavelmente sobre o substrato, esses dados são confirmados na tabela 13 que mostra os resultados obtidos por EDS destas amostras.

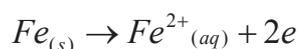
Tabela 13: resultado da análise de EDS do aço carbono com filme de ZrO^{2+} (amostra A) e SAM 1 + ZrO^{2+} (amostra B).

Elemento	Amostra A		Amostra B	
	Intensidade de pico	%	Intensidade de pico	%
Zr	3.123	2.262	11.461	4.140
Fe	26.336	62.174	19.849	26.497
P	-----	-----	12.744	7.084

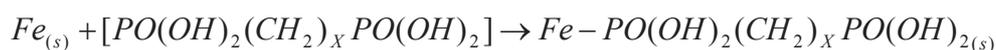
A tabela 13 evidencia que ao ser realizado o tratamento do substrato com SAM 1+Zr a porcentagem de Zr sobre a superfície é maior que quando não é utilizado o tratamento com SAM 1. Outra importante observação é que a relação de fósforo em relação ao Zr é praticamente 2:1, respectivamente, no filme SAM 1+Zr (amostra), indicando que o Zr está em uma das cabeças da molécula da SAM 1 adsorvida no substrato metálico. A intensidade de energia foi a mesma nas duas amostras, e se registrou, também a presença do ferro da matriz do aço carbono em ambas as amostras.

Diante destes resultados é sugerido o seguinte mecanismo de formação do filme de SAM 1 +Zr:

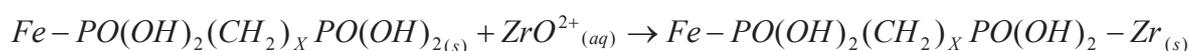
Reação 1: oxidação da superfície ferrosa devido ao meio ácido.



Reação 2: Adsorção da SAM 1 na superfície.



Reação 3: Interação do íon zircônio com a molécula da SAM 1 via o grupamento fosfato.



5.6. Espectroscopia de RAMAN

Na figura 33 tem-se o espectro de Raman de amostra da SAM 1 pura e do aço carbono, quando tratado com SAM 1.

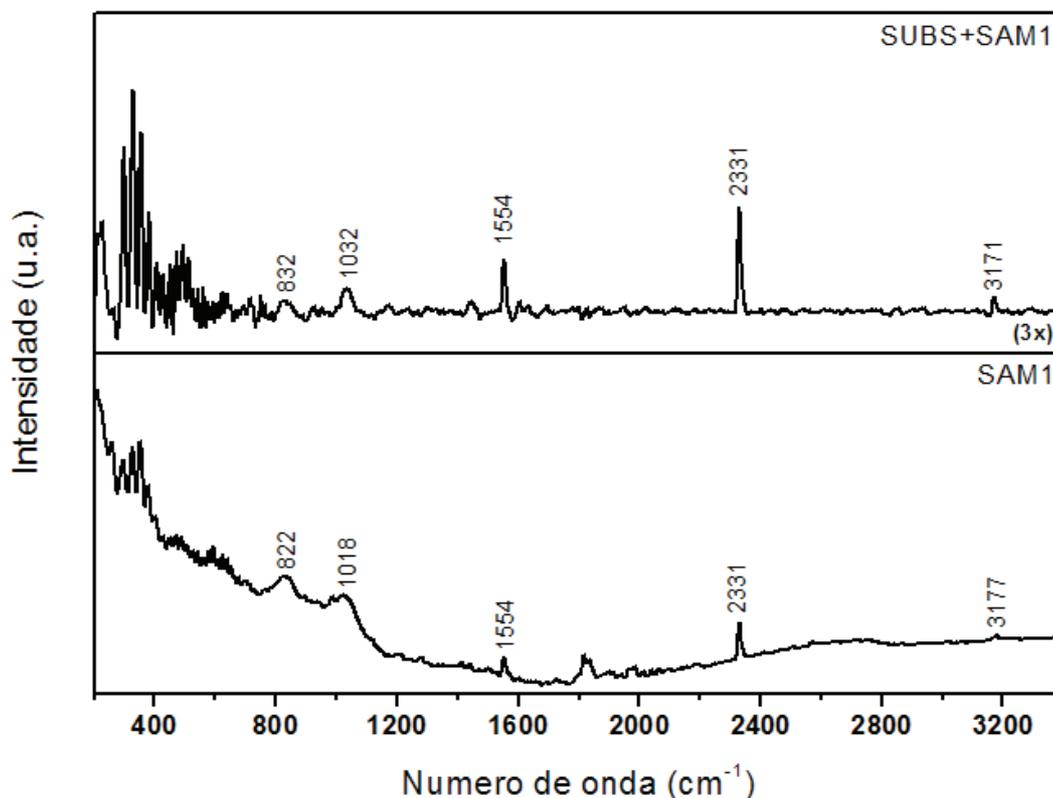


Figura 33: Espectros Raman de amostra da SAM 1 (pó) e do aço carbono tratado com solução de SAM 1 (dododecanodifosfonato).

Ao avaliar os espectros da figura 33 é possível sugerir que realmente tem-se a molécula de SAM 1 sobre a superfície metálica, os picos de absorção das ligações da molécula de SAM 1 pura correspondentes no espectro da amostra do aço quando tratado com SAM 1 são observados.

O estiramento axial da hidroxila ligada ao átomo de fósforo OH-(POH), encontra-se em 2331 cm^{-1} presente no espectro da amostra de SAM 1 pura e também na amostra do aço carbono tratado como SAM 1.

Em relação ao grupo fosfato dois principais modos vibracionais são o estiramento simétrico próximo a 1032 cm^{-1} e a vibração assimétrica O-P-O localizada em 832 cm^{-1} [Mazali, 2009], este sendo mais expressivo no espectro da amostra SAM 1, sobre o aço carbono.

Ao ampliar o espectro da figura 33 nas regiões entre 1600 e 1400 cm^{-1} é possível mostrar o estiramento da ligação C-C, presente entre os 12 carbonos que compõem a molécula da SAM 1 em 1554 cm^{-1} (figura 34A).

A banda situada em 3177 cm^{-1} corresponde ao estiramento axial OH, caracterizado como uma banda larga, é melhor visualizada quando se amplia esta região do espectro, na figura 34 B.

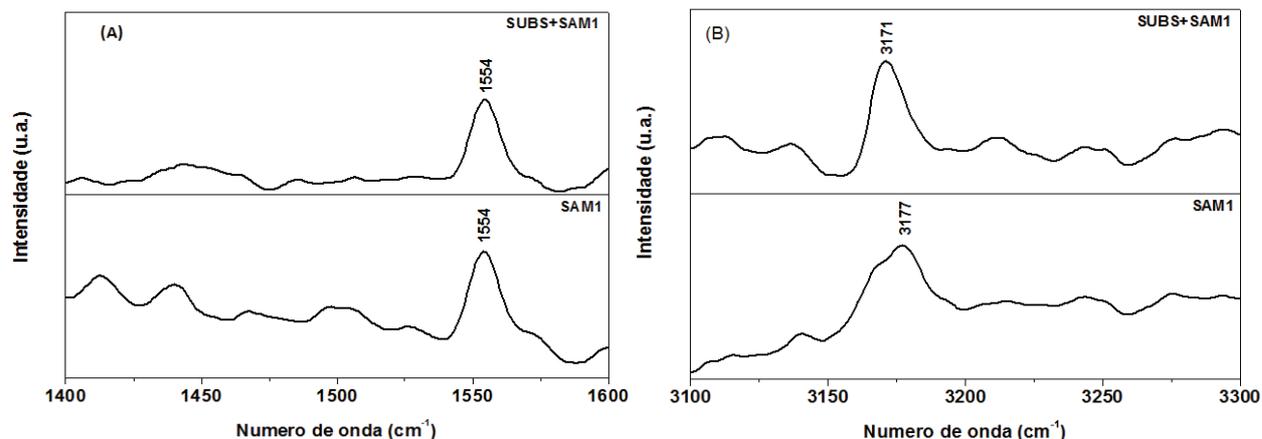


Figura 34: Ampliação dos espectros Raman de amostra da SAM 1 (pó) e do aço carbono tratado com solução de SAM 1.

Na tabela 14 são apresentadas as principais atribuições referentes ao espectro da figura 33.

Tabela 14: Principais bandas observadas nos espectros de Raman e suas atribuições, nos espectros da figura 33.

Números de onda (cm^{-1})	Atribuição
3177- 3171	ν O-H
2331	ν OH-(POH)
1554	C-C
832 - 822	ν O-P-O
300 - 600	Região de óxidos

ν -estiramento axial δ - deformação angular

Na figura 35 tem-se o espectro da amostra de aço carbono após o tratamento com SAM e íons zirconila.

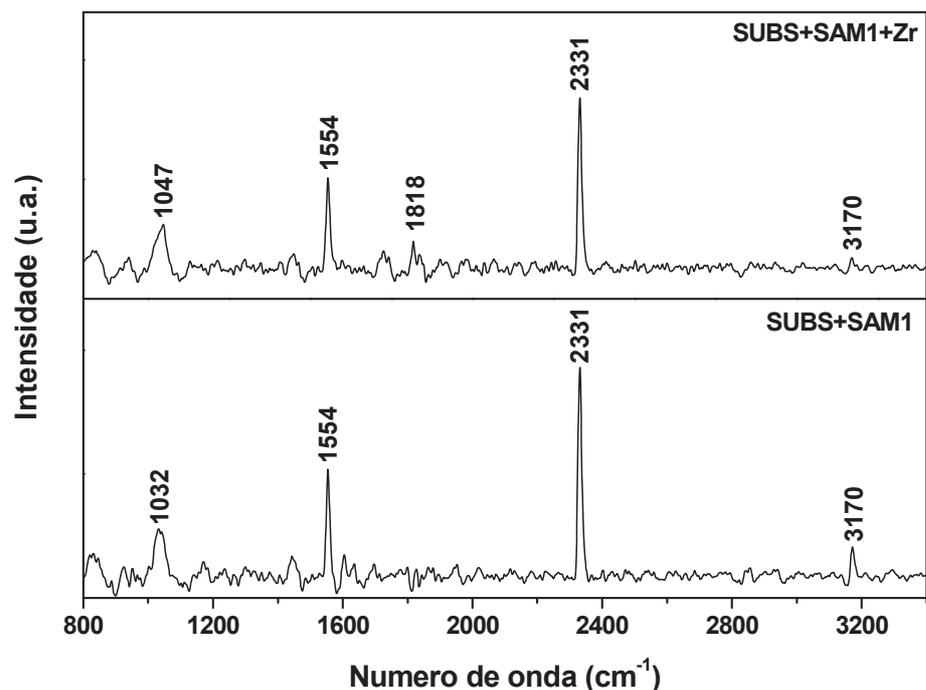


Figura 35: Espectros dos espectros Raman das amostras de: aço carbono tratado com SAM 1 e quando tratado com SAM 1+Zr.

O pico de maior intensidade está em 2331 cm^{-1} referente ao estiramento axial da hidroxila ligada ao átomo de fósforo OH-(POH). Segundo a literatura [Brandão, 2006], em espectroscopia de infravermelho de amostras de cristais de fosfato de zircônio ($\text{PZr.H}_2\text{O}$) sobre PET, obtém-se pico intenso nesta região.

A Ampliação nas regiões ($800\text{ a }1200\text{ cm}^{-1}$) revela um pequeno deslocamento da banda de 1042 para 1047 cm^{-1} referente ao estiramento P-O (POH), devido à interação do zircônio junto a este.

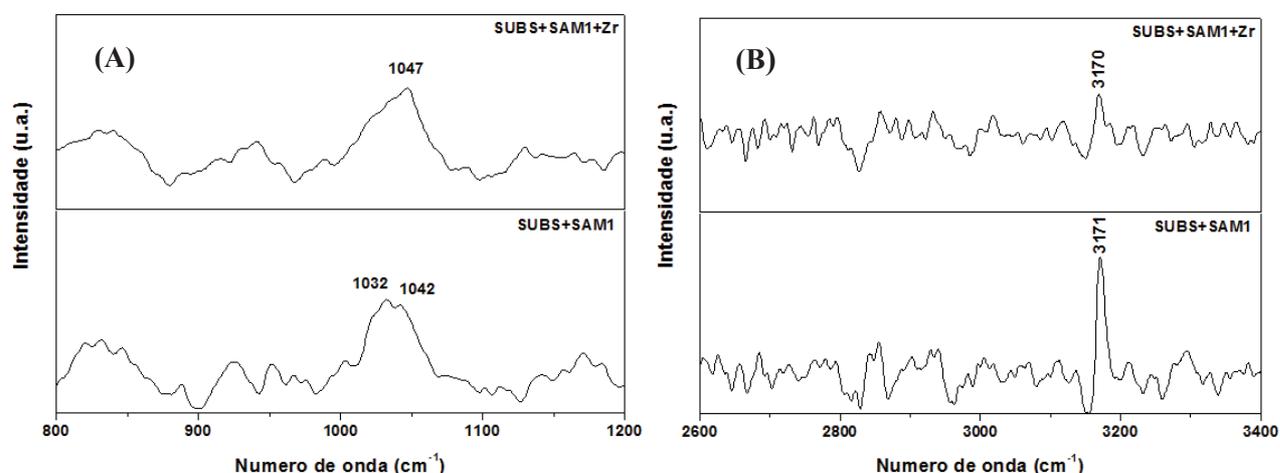


Figura 36: Ampliação dos Espectros Raman de amostras de: aço carbono tratado com SAM 1 e quando tratado com SAM 1+Zr.

Também é possível perceber que a inserção dos íons zirconila diminui a intensidade da banda em 3171 cm^{-1} , referente ao estiramento da ligação O-H (figura 36B).

5.7. Ensaio de corrosão acelerada - Névoa salina

Ensaio de névoa salina foram realizados para avaliação da resistência à corrosão de amostras que após o tratamento, foram pintadas com tinta pó poliéster branca.

A figura 37 A e B mostram os resultados da análise de *salt spray* em câmara salina com solução neutra de NaCl 5% para as amostras de aço carbono tratados pelo processo de nanocerâmica comercial e pelo processo proposto SAM 1+Zr.

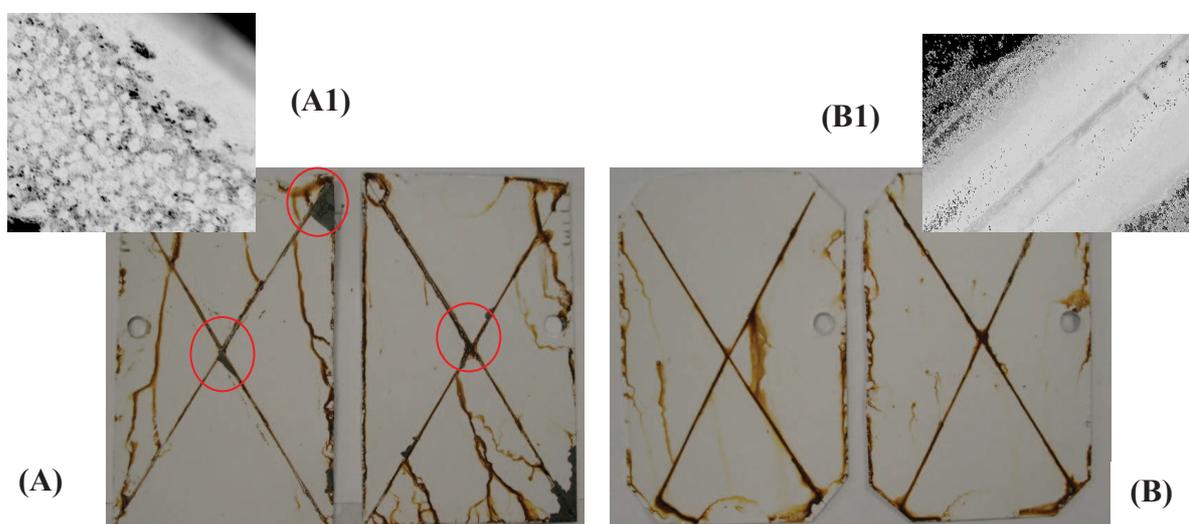


Figura 37: Fotografias do resultado da análise de salt spray, para amostra de aço carbono 1008. (A) com nanocerâmica comercial e, (B) com o sistema SAM 1 + Zr. Ambas as amostras foram pintadas com tinta eletrostática pó poliéster branca. Os aumentos (A1 e B1) de 5x foram nas regiões do corte da amostra.

Na figura 37 quando se compara os sistemas nanocerâmica comercial (A) e SAM 1+Zr, (B) utilizados como pré-tratamentos para pintura, observa-se que, na amostra tratada com o sistema SAM 1 +Zr, não ocorre deslocamento da tinta em nenhuma região do corte e, portanto, não houve corrosão filiforme, demonstrando que este sistema permite boa ancoragem da tinta sobre o substrato metálico.

A amostra tratada com nanocerâmica comercial, (A) apresentou deslocamento em algumas regiões do corte da amostra e conforme a ampliação desta região, (A1) através do microscópio óptico, é possível visualizar a ocorrência de corrosão localizada nesta região. A

imagem de microscópio óptico da região de corte da amostra tratada com SAM 1+Zr (B1) não mostra evidência de oxidação localizada e deslocamento da tinta.

Na figura 38 é demonstrado o resultado da análise de salt spray do aço carbono 1008 quando tratado com fosfato de zinco e pintado com tinta eletrostática branca.

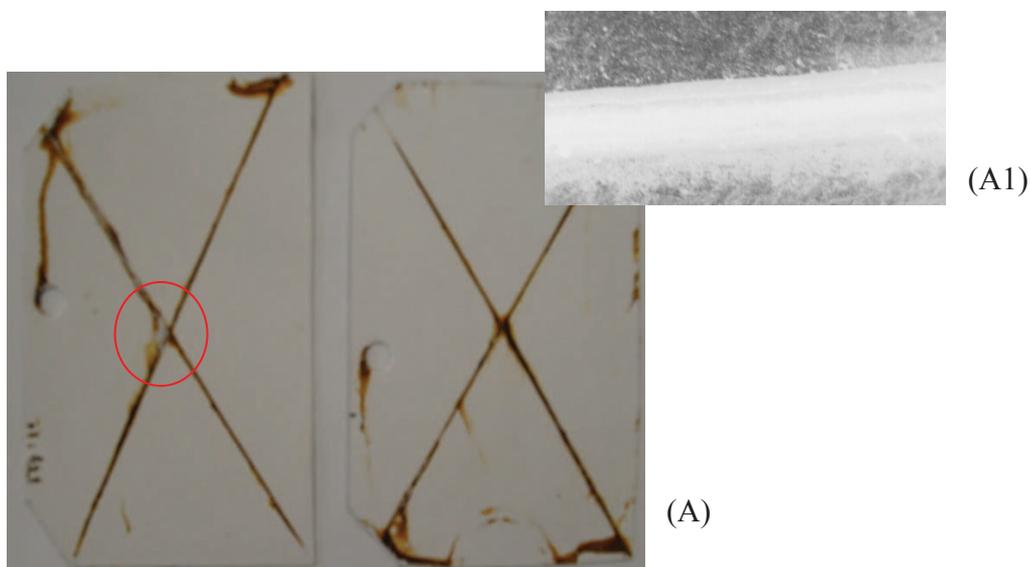


Figura 38: Fotografia do resultado da análise de salt spray, para amostra de aço carbono 1008. (A) Tratado com fosfato de zinco comercial e pintado com tinta eletrostática pó poliéster branca. O aumento (A1) de 5x foi realizado na região do corte da amostra.

Na figura 38 observa-se oxidação em toda região do corte da amostra e um pequeno deslocamento na região da formação do X na amostra. Este resultado também é comprovado por [Oliveira, 2008] para o tratamento à base de fosfato de zinco. Ao comparar o resultado da figura 38 com o resultado da figura 37 B, é possível afirmar que se têm resultados similares quando o aço carbono é tratado com SAM 1 +Zr e com fosfato de zinco.

5.8. Ajuste dos resultados a isoterma de adsorção de Langmuir para a SAM1 na superfície do aço carbono 1008

O termo SAM (Self Assembled Monolayer) por si só, afirma que é uma adsorção em forma de monocamada. O uso de monocamadas sobre substratos metálicos, empregando-se moléculas surfactantes, tem sido estudada desde a década de 40 [Szurkalo, 2009]. A SAM 1 tem características similares aos surfactantes com um grupo funcional, que tem afinidade pelo substrato metálico, e este responsável pela adsorção e formação da camada.

São apresentados na tabela 15, os graus de cobertura (θ) em H_2SO_4 0,01 mol/L, quando a amostra do substrato é tratada com SAM 1 em diferentes concentrações. Poucos valores de concentração foram avaliados devido à baixa solubilidade do composto. Esses valores foram calculados a partir dos dados de resistência a polarização, pela equação 2:

$$\theta = \frac{Rp_{c/SAM} - Pp_{s/SAM}}{Rp_{c/SAM}} \quad \text{(Equação 2)}$$

Onde:

$Rp_{s/SAM}$ = Resistência a polarização do substrato sem SAM 1

$Rp_{c/SAM}$ = Resistência a polarização do substrato tratado com SAM 1 em diferentes concentrações.

Tabela 15 – Grau de cobertura em H_2SO_4 0,01 mol/L em diferentes concentrações de SAM 1

[SAM 1] / ppm	θ
40	1,95
90	2,52
60	3,69
150	4,68
300	9,42

Com os valores do grau de cobertura obtidos nos diagramas de espectroscopia de impedância eletroquímica, aplicaram-se os valores de θ ao modelo de isoterma de Langmuir. De acordo com Rodrigues [1993] O modelo de isoterma de adsorção de Langmuir é o que, melhor ilustra um sistema de adsorção de monocamada em um substrato metálico.

A isoterma de Langmuir [Rodrigues 1993] pode ser dada pela equação 3:

$$\frac{[SAM1]}{\theta} = \left(\frac{1}{K_{ads}} \right) + [SAM1] \quad \text{(Equação 3)}$$

Onde:

K_{ads} = constante de equilíbrio de adsorção

θ = grau de cobertura

[SAM] = concentração da SAM 1

Esta forma linear mostra que o gráfico de [SAM 1]/ θ versus [SAM 1] dever ser uma linha reta nos casos em que a teoria de Langmuir for válida, onde o coeficiente angular da reta é 1/ K .

A partir dos valores de concentração da SAM 1 e de eficiência, mostrados na tabela 18, foi obtida a curva da figura 39.

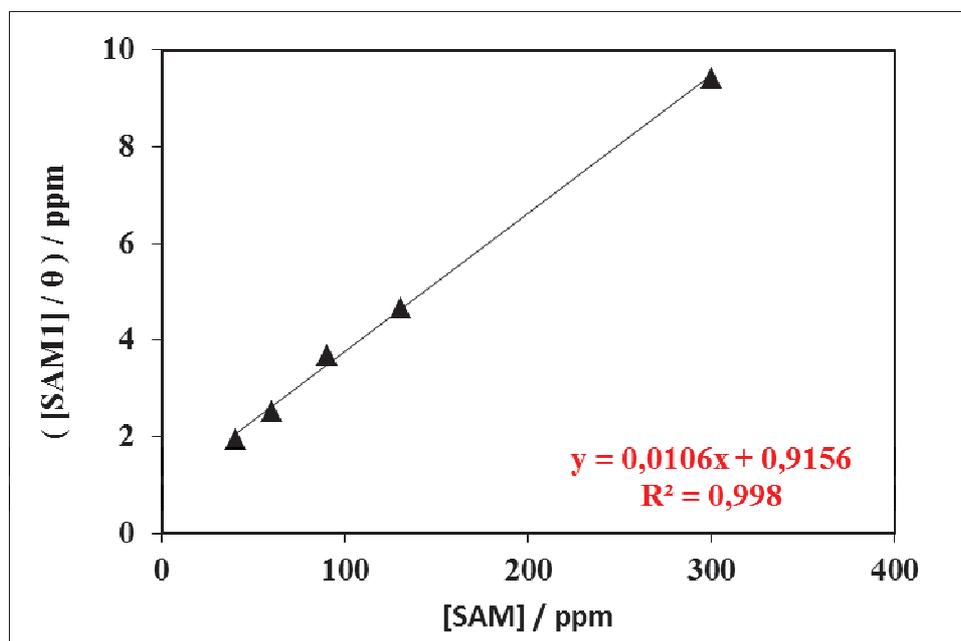


Figura 39: Verificação da isoterma de Langmuir para o sistema SAM 1/aço carbono 1008 em H₂SO₄ 0,01 mol/L.

O resultado de R² mostra que se tem um bom ajuste, relacionado à equação de Langmuir para a adsorção da SAM 1 sobre a superfície do aço carbono 1008. A isoterma de Langmuir se baseia na formação de monocamada, de moléculas sobre o substrato, ou seja, os sítios de adsorção na superfície podem conter apenas uma molécula de adsorbato [Cardoso, 2005].

A energia livre do processo pode ser calculada pela equação 4. Considerando-se que na equação 3, o inverso do coeficiente linear da figura 39, é o valor da K_{ads} para a SAM 1 calcula-se então o valor da energia livre de adsorção, (ΔG^o_{ads}).

$$K = \frac{1}{55,5} \cdot \exp.(\Delta G^o_{ads} / R.T) \quad \text{(Equação 4)}$$

Onde:

$$R = 8,314 \text{ J/mol.K}^{-1} \cdot \text{atm}$$

$$T = 25^\circ\text{C ou } 298 \text{ K}$$

O valor de 55,5 refere-se à concentração (mol/L) da água.

Os valores de K_{ads} e ΔG^o_{ads} para a SAM 1, são apresentados na tabela 16.

Tabela 16: Valores de K_{ads} e ΔG°_{ads} para a SAM 1 obtidas para as diferentes concentrações de SAM 1.

K_{ads}	ΔG°_{ads} (kJ/mol)
94,33	-21,20

O valor ΔG°_{ads} é da ordem de 10^4 J/mol, este resultado segundo a literatura [Costa, 1987, Rodrigues, 1997 e Pressentin, 2005], mostra que o processo envolvido é de natureza química, ou seja, envolve transferência ou compartilhamento de carga entre a SAM 1 e a superfície metálica, com formação de ligação coordenada, característico dos processos de adsorção química.

CAPITULO IV

6. RESULTADOS DA AVALIAÇÃO DO REVESTIMENTO DE SAM 2 +Zr SOBRE AÇO CARBONO 1008

6.1. Planejamento fatorial – análise de variância e superfície de resposta

Refere-se ao estudo da influência das variáveis para tratamento do aço carbono, que foram selecionadas para o desenvolvimento de um planejamento fatorial, das seguintes variáveis: temperatura, tempo de imersão e concentração da solução de SAM 2.

A tabela 17 apresenta as condições do planejamento 2³ com resultados médios obtidos em triplicata dos ensaios em função da medida de resistência a polarização (Rp) obtida em H₂SO₄ 0,01 mol/L.

Tabela 17: Delineamento fatorial para o efeito de temperatura, tempo de imersão e concentração da solução de SAM 2 sob o filme formado sobre aço carbono 1008, em H₂SO₄ 0,01 mol/L.

Ensaio	[SAM2] mol/L	Temperatura (°C)	Tempo de imersão (min)	Resistência à polarização (Ω.cm ²)
1	0,01	20	5	308,65±55,3
2	0,5	70	5	189,75±33,1
3	0,01	70	5	184,0±43,6
4	0,5	20	5	404,1±46,8
5	0,5	70	0	206,0±56,5
6	0,01	70	0	273,4±60,3
7	0,255	45	2,5	220,9±28,0
8	0,5	20	0	127,85±18,5
9	0,01	20	0	138,75±55,5
Fatores		Níveis reais		
		+	-	±
	[SAM2] mol/L	0,5	0,01	0,255
	Temperatura (°C)	70	20	45
	tempo de imersão (min)	5	0	2,5

* 0 no tempo de imersão, significa apenas o enxágue da amostra na solução.

De acordo com a tabela 17 os melhores resultados para resistência à polarização são encontrados para o tempo de imersão de 5 minutos, sob concentração de 0,5 mol/L e em condições normais de temperatura (20 °C), obtidas no experimento 4.

Utilizando o planejamento experimental apresentado na tabela 17 foi feito o estudo de superfície de resposta, mostrado na tabela 18.

Tabela 18: Análise de efeitos principais entre as variáveis: concentração, temperatura e tempo de imersão a partir do planejamento fatorial.

Fatores e interações	Efeito	p-valor
Modelo	Significativo	0.0096
A-Concentração/mol/L	2,86	0,5003
B- Temperatura (°C)	-15,78	0,0461
C-Tempo de imersão (minutos)	42,56	0,0067
AB	-18,28	0,0349
AC	22,44	0,0236
BC	-68,98	0,0026
Desvio padrão = 9,92	R²=0,9968	Erro Padrão = 3,51

O modelo estatístico que melhor representa este estudo foi o 2FI Linear, devido a apresentar um p-valor menor de 0,05 e levar em consideração os efeitos principais (A,B,C) e suas interações em pares (AB, AC, BC). Pode-se retirar outras informações desta análise multivariada como, por exemplo, quais variáveis e interações influenciam positivamente nos resultados de resistência à polarização, apenas analisando a grandeza do valor destes efeitos. Desta maneira pode-se perceber que os efeitos A e C contribuem positivamente, assim como a interação AC. Dentre estas informações a mais relevante, se refere ao efeito C, ou seja, o tempo de imersão da amostra na solução de SAM 2 é determinante para na formação do filme, onde se obtém maiores valores de Rp. Este comportamento pode se melhor visualizado pela equação 5, que foi obtida do modelo 2FI que representa a resistência a polarização dentro dos limites estudados.

$$R_p (\Omega.cm^2) = 228,16 + 2,86.A - 15,78.B + 42,56.C - 18,28.A.B - 68,98.B.C$$

(Equação 5)

De acordo com esta equação pode-se prever novos valores de R_p , dentro dos níveis estudados. A equação 4 também mostra que o fator C irá determinar os valores de R_p obtidos.

As superfícies de respostas do modelo 2FI deste planejamento são apresentadas na figura 40.

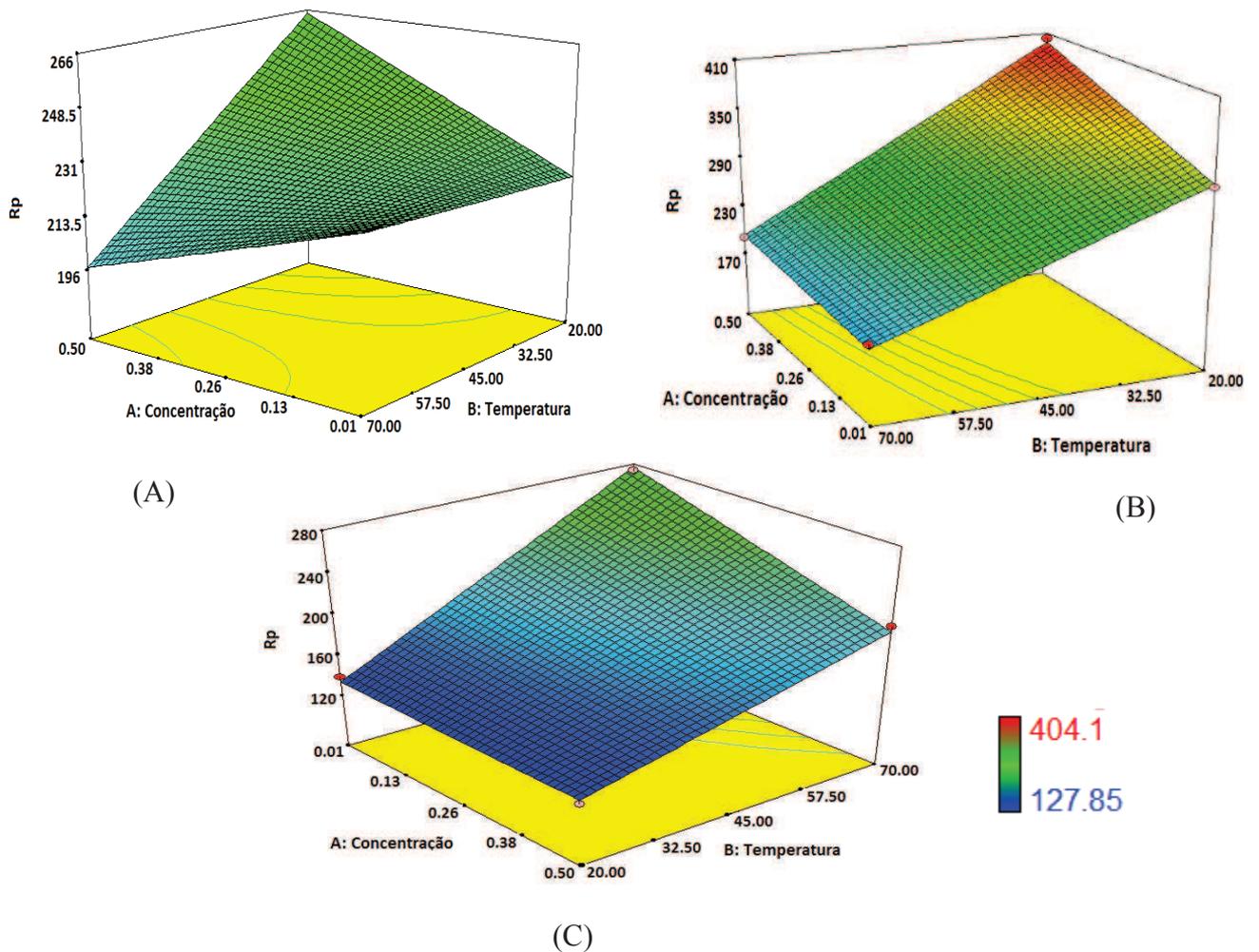


Figura 40: Superfícies de resposta obtidas para o tratamento do aço carbono com SAM 2, para estudo da relação entre as variáveis: temperatura e tempo de imersão, em função da resistência a polarização ($R_p/\Omega.cm^2$). Em (A) para o nível central de tempo de imersão (2,5 minutos), (B) para o nível superior (5 minutos) e (C) para o nível mínimo (0 minutos, ou enxágue).

Na figura 40 observa-se uma tendência de aumento da resistência à polarização quando se utiliza valores de temperatura menores e concentração mais elevada para um tempo de imersão igual a 5 minutos. Este comportamento sugere que não foi alcançado o ponto máximo de R_p nos limites estudados, desta maneira é necessário uma otimização do sistema utilizando valores maiores de concentração e tempo de imersão e temperaturas menores, das que já foram avaliadas.

Para otimização do sistema já estudado para aplicação da SAM 2 na superfície do aço carbono, foi utilizado o ensaio 4 da tabela 17 como ponto central.

A tabela 19 apresenta o estudo de otimização das condições já estudadas para as variáveis: concentração, temperatura e tempo de imersão da solução de SAM 2, para o tratamento do aço carbono em um planejamento fatorial 2³.

Tabela 19: Delineamento fatorial para o efeito de temperatura, Tempo de imersão e concentração da solução de SAM 2 sob o filme formado sobre aço carbono, a partir do melhor resultado da tabela 20 como ponto central.

Ensaio	[SAM 2]/ mol/L	Temperatura (°C)	Tempo de imersão (min)	Resistência a polarização (Ohm)
1	0,70	25	7,50	357,10±18,6
2	0,70	25	2,50	192,60±33,9
3	0,30	25	2,50	167,35±30,35
4	0,70	15	7,50	92,35±36,35
5	0,70	15	2,50	202,50±56,28
6	0,30	15	7,50	367,95±20,34
7	0,50	20	5,00	437,20±49,63
8	0,30	25	7,50	169,30±13,44
9	0,30	15	2,50	238,75±11,52
Fatores		Níveis reais		
		+	-	±
	[SAM2] mol/L	0,7	0,3	0,5
	Temperatura (°C)	25	20	15
	tempo de imersão (min)	7,5	2,5	5,0

De acordo com a tabela 19 o ponto central continua sendo a condição em que se obtém o maior valor de Rp.

O desvio padrão dos valores de Rp é elevado, mesmo sendo obtido da triplicada das medidas de EIE, isso é devido principalmente a variações de temperatura durante as medidas.

A tabela 20 apresenta a análise de variância das respostas obtidas, da tabela 19 onde são mostrados todas as variáveis, suas interações, seus respectivos efeitos e o p-valor.

Tabela 20: Análise de efeitos principais entre as variáveis: concentração, temperatura e tempo de imersão a partir do planejamento fatorial.

Fatores e interações	Efeito	p-valor
Modelo	não significativo	0,9358
A-Concentração/mol/L	-9,81	0,8873
B- Temperatura (°C)	0,64	0,9926
C-Tempo de imersão (minutos)	20,64	0,7677
AB	63,07	0,4106
AC	-7,06	0,9186
BC	20,97	0,7642
Desvio padrão = 172,87	R²=0,4004	Erro Padrão = 61,12

De acordo com o p-valor o modelo não foi significativo, porém com o objetivo de uniformizar os resultados foi utilizado sempre o mesmo modelo estatístico, já que os demais modelos possíveis não levaram a resultados significativos. A equação 6 representa este modelo.

$$R_p (\Omega.cm^2) = 244.97 - 9.81.A + 0.64.B + 20.64.C + 63.07.(A.B) - 7.06.(A.C) + 20.97.(B.C)$$

(Equação 6)

A figura 41 ilustra a superfície de resposta da otimização do estudo referente ao planejamento fatorial da tabela do estudo das variáveis que influenciam no processo de deposição de SAM 2 sobre a superfície de aço carbono.

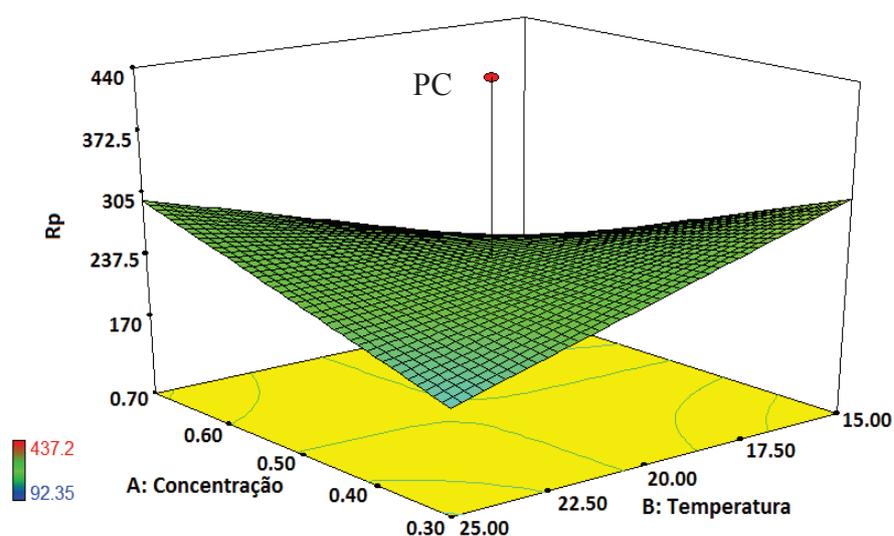


Figura 41: Superfície de resposta para a relação entre as variáveis, temperatura e concentração, para o tempo de imersão 5 min, em função da resistência a polarização ($R_p / \Omega.cm^2$).

De acordo com a figura 41 observa-se que o ponto central (PC) tem um valor maior que os demais valores de superfície de resposta, sugerindo que este ponto (tempo de imersão de 5 minutos, temperatura de 20 °C e concentração de 0,5 mol/L) é o ponto onde se obtém o maior valor de Rp. Desta maneira, é comprovado que a melhor condição para formação do filme sobre o substrato de aço carbono é referente ao ensaio 4 da tabela 22:

Concentração da solução de SAM2 = 0,5mol/L
Temperatura ambiente = 22,5 ± 2,5 °C
Tempo de imersão = 5 minutos

6.2. Caracterização do revestimento SAM 2 + Zircônio sobre aço carbono

Levando-se em conta as especificações geradas para deposição da SAM 2 na superfície do aço carbono 1008, foi necessário considerar os seguintes impedimentos experimentais observados ao realizar o tratamento:

- 1) Ao colocar a amostra tratada com SAM 2 em solução contendo zircônio, há formação de um precipitado gelatinoso branco, provavelmente de fosfato de zircônio, devido à grande afinidade de íons zircônio por íons fosfato, onde provavelmente este se liga aos grupos fosfato da molécula da SAM 2;
- 2) Ao realizar avaliação eletroquímica das amostras nesta situação, não houve reprodutibilidade dos resultados.

Portanto optou-se por reduzir a concentração da solução de SAM 2 de 0,5 mol/L para 0,01 mol/L, de acordo com as condições do ENSAIO 1 da tabela 20 do planejamento experimental, onde se teve o segundo melhor resultado.

As condições experimentais avaliadas para o sistema SAM 2 +Zr estão descritas na tabela 24, com o objetivo de avaliar a influência do pH da solução de SAM 2, em valores de pH = 2,4 e pH = 6,0 quando se utiliza concentrações de zircônio de 0,5 e 0,06 mol/L.

Tabela 21: Condições experimentais para avaliação da deposição de zircônio sobre SAM 2.

Condições dos ensaios experimentais estudados	
TESTE 1	TESTE 2
SAM 2 Concentração 0,01mol/L Temperatura 20°C Tempo imersão 5 min. pH = 2,4 Zircônio Concentração 0,5 mol/L Tempo de imersão: 5 min Temperatura ambiente: entre 20-25°C	SAM 2 Concentração 0,01mol/L Temperatura 20°C Tempo imersão 5 min. pH = 6,0 Zircônio Concentração 0,5 mol/L Tempo de imersão: 5 min. Temperatura ambiente: entre 20-25°C
TESTE 3	TESTE 4
SAM 2 Concentração 0,01mol/L Temperatura 20°C Tempo imersão 5 min. pH = 2,4 Zircônio Concentração 0,06 mol/L Tempo de imersão: 5 min. Temperatura ambiente: entre 20-25°C	SAM 2 Concentração 0,01mol/L Temperatura 20°C Tempo imersão 5 min. pH = 6,0 Zircônio Concentração 0,06 mol/L Tempo de imersão: 5 min. Temperatura ambiente: entre 20-25°C

Os filmes obtidos pelos tratamentos propostos na tabela 21 foram avaliados por polarização potenciodinâmica anódica e espectroscopia de impedância eletroquímica.

6.2.1. Determinação do potencial de corrosão

O comportamento do potencial de corrosão para o aço carbono 1008 em ácido H₂SO₄ 0,01 mol/L, para amostras tratadas com SAM 2 + Zr nas condições avaliadas e descritas na tabela 21 é demonstrado na figura 42.

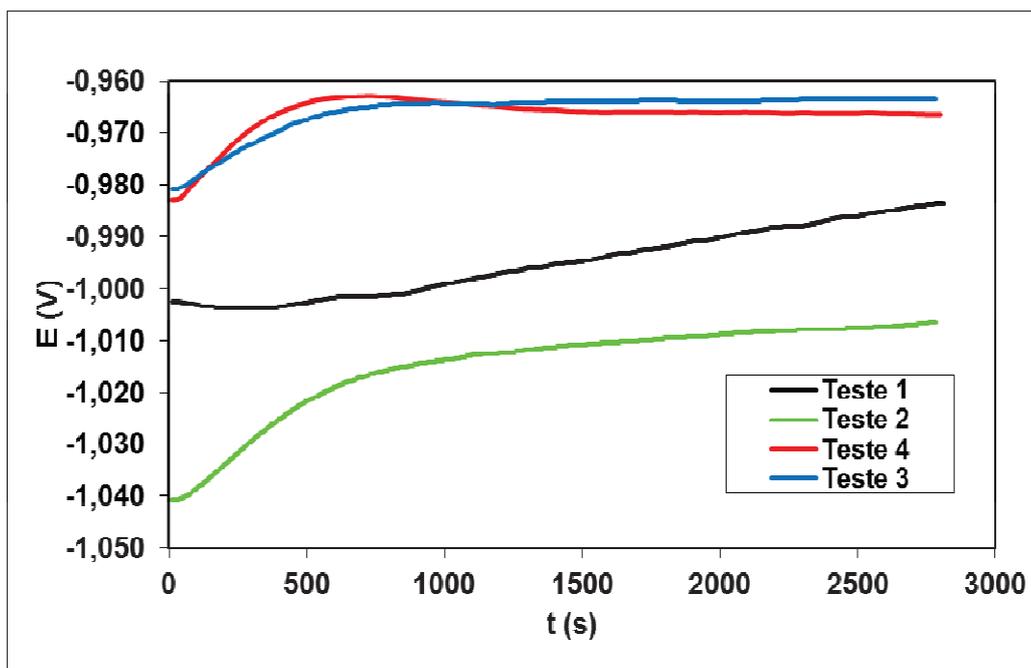


Figura 42: Potencial de circuito aberto para o aço carbono 1008 tratado com SAM 2+Zr em diferentes concentrações e pH da solução de zircônio, conforme tabela 21. Em H₂SO₄ 0,01 mol/L.

De acordo com o gráfico da figura 42, a estabilização do potencial (E_{corr}) se dá em potenciais menos negativos para todas as amostras.

A tabela 22 apresenta os potenciais de corrosão das amostras avaliadas.

Tabela 22: Valores de potencial de corrosão vs. eletrodo de referência (ESM), a 25°C de amostras tratadas com SAM em diferentes concentrações.

AMOSTRA	SUBSTRATO	TESTE 1	TESTE 2	TESTE 3	TESTE 4
E_{corr} (V)/ESM	-0,974±0,026	-0,977±0,010	-1,004±0,012	-0,963±0,010	-0,967±0,001

Conforme a tabela 22 pode-se visualizar que em relação ao substrato têm-se valores de E_{corr} mais negativos quando a amostra é tratada com SAM 2 +Zr, para os testes 1 e 2, para as amostras referente aos testes 3 e 4, o E_{corr} se dá com um pequeno deslocamento para valores mais positivos em relação ao substrato.

6.2.2. Curvas de polarização potenciodinâmica anódica

Na figura 43 são mostradas as curvas de polarização potenciodinâmica anódica para o aço carbono 1008, apenas polido e contendo SAM 2 + Zr, em H₂SO₄ 0,01 mol/L.

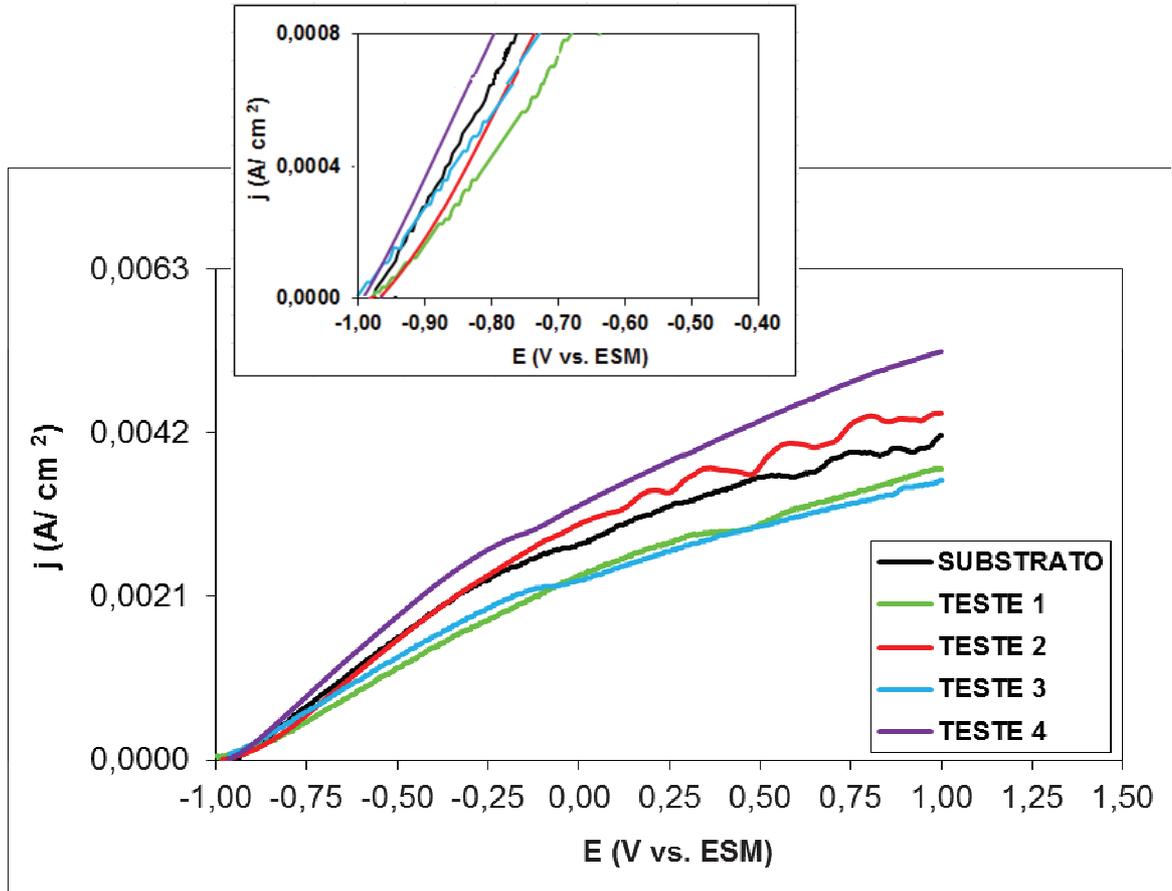


Figura 43: Curvas de polarização potenciodinâmica anódica do aço carbono 1008 apenas polido e imerso em SAM 2 +Zr para amostras tratadas de acordo com a tabela 2, em H₂SO₄ 0,01 mol/L, *v. v.* de 1 mV.s⁻¹.

Na figura 43 observa-se que, as densidades de corrente obtida para as amostras, correspondentes aos TESTES 1 e 3 são muito semelhantes na faixa de potencial estudado. A diferença entre estes dois testes é a concentração do zircônio, onde no TESTE 1 tem-se a concentração de 0,5 mol/L e pH de 2,4 e é nesta condição que tem-se a menor densidade de corrente. A obtenção de densidade de corrente mais elevada para os TESTES 2 e 4 acima do substrato demonstra que não é interessante utilizar a solução de SAM 2 em pH =6,0.

6.2.3. Espectroscopia de Impedância Eletroquímica.

A figura 44 refere-se ao diagrama de impedância eletroquímica para aço carbono 1008 polido e tratado com SAM 2+Zr nas condições da tabela 21 em H_2SO_4 0,01 mol/L.

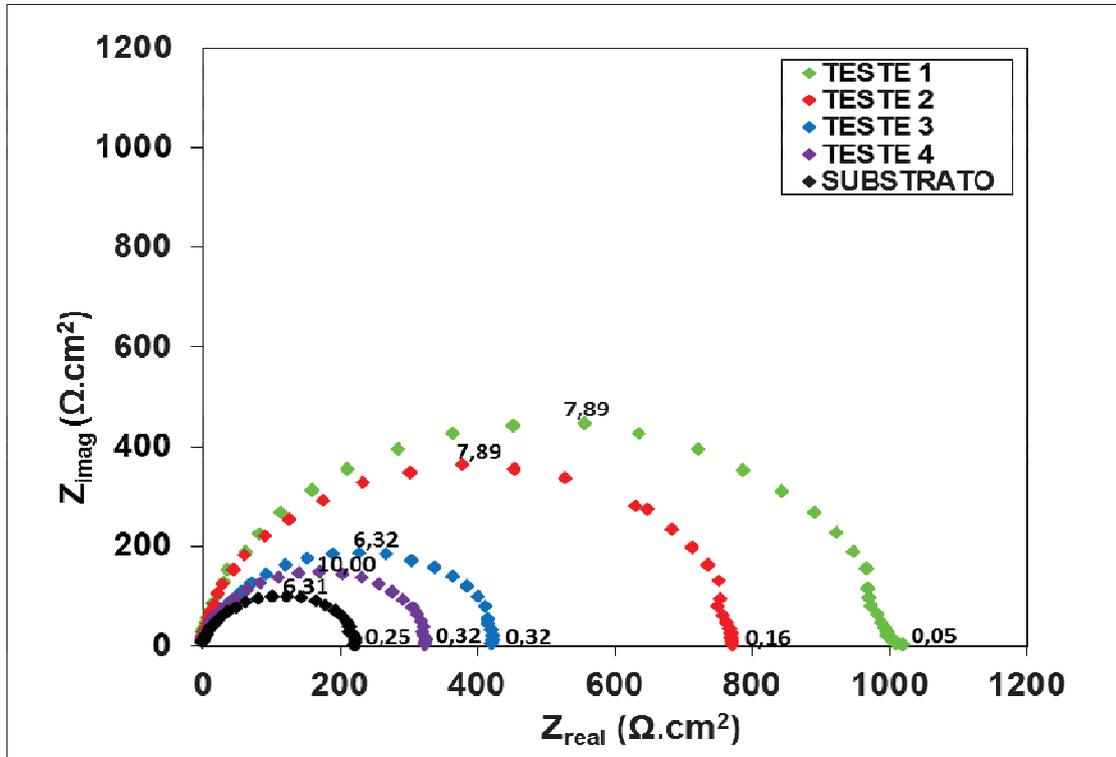


Figura 44: Diagrama de espectroscopia de impedância eletroquímica, tipo Nyquist do aço carbono 1008 apenas polido e tratado com SAM 2+Zr, em H_2SO_4 0,01 mol/L. 10 mV de perturbação em relação ao E_{corr} .

Os resultados obtidos na figura 44 podem ser relacionados com a ampliação da figura 43, já que estes ensaios eletroquímicos são realizados no potencial de corrosão.

Os valores médios de R_p da figura 45 são melhores visualizados na tabela 23.

Tabela 23: Resistência à polarização (R_p) em relação aos testes da tabela 24 para avaliação do sistema SAM 2+Zr para o aço carbono 1008 em H_2SO_4 0,01 mol/L.

Condição/ tabela 24	R_p ($\Omega.cm^2$)
Substrato	222,7
TESTE 1	1019,3
TESTE 2	771,9
TESTE 3	386,4
TESTE 4	323,2

Com os resultados da tabela 23 é possível dizer que o melhor recobrimento da superfície é obtido quando se utiliza a solução de SAM 2 em pH ácido (2,4) e se mantendo a concentração mais elevada para a solução de zircônio (0,5 mol/L).

A partir deste resultado, as condições experimentais estabelecidas no teste 1 da tabela 21 serão utilizadas para tratamento do aço carbono com SAM2 e íons zirconila.

Concentração da solução de zircônio = 0,5mol/L
pH da solução de SAM 2 = 2,4
Concentração da solução de SAM 2=0,01 mol/L

6.3. Comparação entre os revestimentos: SAM2, SAM2 + Zr, fosfato de zinco e fosfato de ferro em meio ácido.

6.3.1. Análise das curvas de polarização potenciodinâmica anódica para amostras tratadas com diferentes sistemas de tratamento.

Na figura 45 são mostradas as curvas de polarização potenciodinâmica anódica para amostras de aço carbono, tratadas com sistemas convencionais de fosfatização e o sistema proposto, SAM 2+Zr.

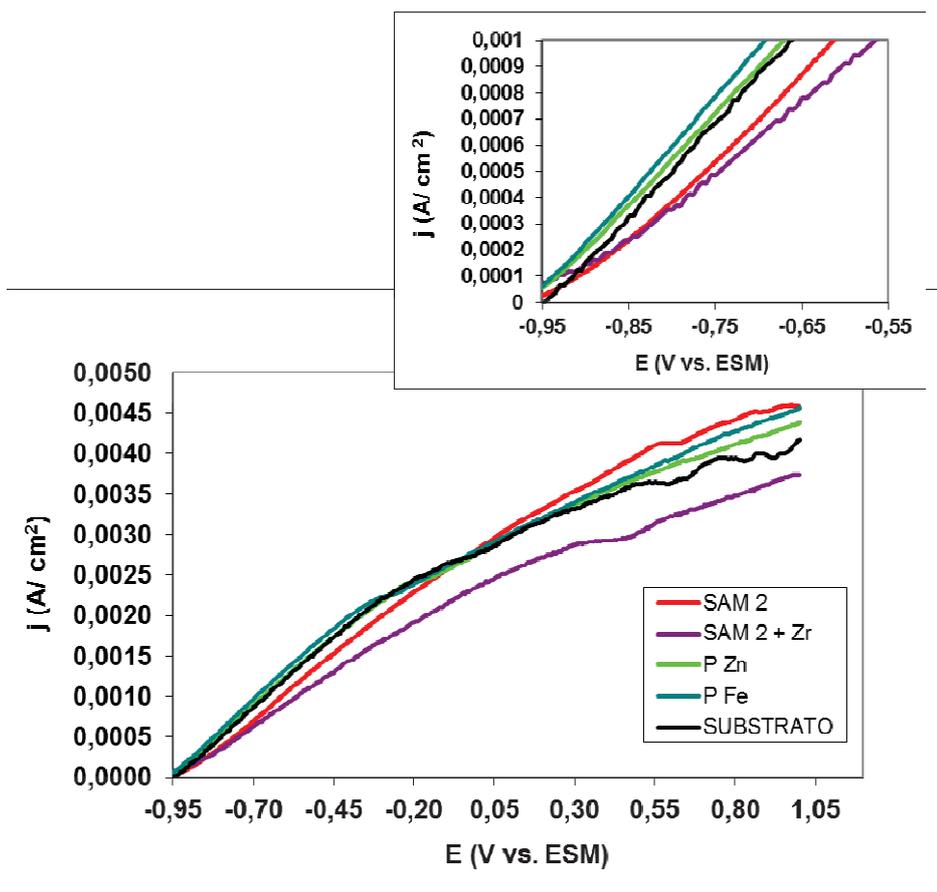


Figura 45: Curvas de polarização potenciodinâmica anódica do aço carbono 1008 polido, tratado com SAM 2, SAM 2 + Zr, fosfatizado com PZn (fosfato de zinco) e fosfatizado com fosfato de ferro (PFe) em H_2SO_4 0,01 mol/L, *v. v.* de $1 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$.

De acordo com a figura 45 a partir do potencial de -0,80 V a menor densidade de corrente obtida, foi para substrato tratado com SAM 2 + Zr, indicando uma menor atividade oxidativa do metal base quando tratado com o sistema proposto.

6.3.2. Diagramas de impedância para amostras do aço carbono tratadas por diferentes sistemas de tratamento.

Na figura 46 tem-se o diagrama de impedância eletroquímica para aço carbono 1008 polido e tratado, com diferentes sistemas de tratamento.

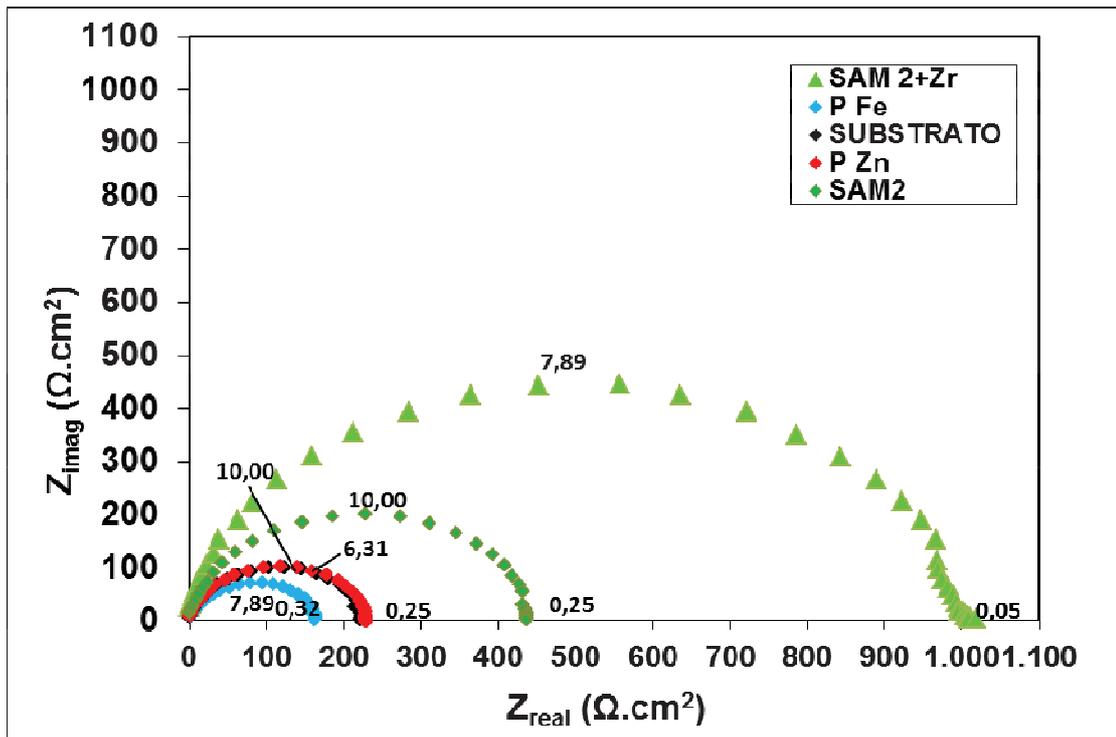


Figura 46: Diagramas de espectroscopia de impedância eletroquímica, tipo Nyquist do aço carbono 1008 apenas polido e tratado com SAM 2, SAM 2 + Zr 0,5 fosfatizado com PZn (fosfato de zinco) e fosfatizado com PFe (fosfato de ferro), em H_2SO_4 0,01 mol/L. Potencial de perturbação de ± 10 mV em relação ao E_{corr} .

Os resultados obtidos através do diagrama de impedância eletroquímica da figura 46 mostram a superioridade em termos de resistência à polarização da amostra tratada com SAM 2 + Zr frente aos demais revestimentos avaliados.

Na tabela 24 é possível fazer a comparação entre as R_p dos tratamentos especificados na figura 46.

Tabela 24: Resistência à polarização (R_p) para o aço carbono 1008 em H_2SO_4 0,01 mol/L em função do sistema de tratamento realizado.

Tratamento	R_p ($\Omega.cm^2$)
Substrato	221,7
PFe	162,1
PZn	229,2
SAM2	437,2
SAM 2 + Zr	1019,3

Através da tabela 24 é possível visualizar a superioridade em termos de resistência a corrosão do substrato metálico tratado com SAM 2 + Zr, frente aos demais revestimentos avaliados.

6.4. Comparação entre os revestimentos: SAM2, SAM2 + Zr, fosfato de zinco e fosfato de ferro meio neutro - NaCl

6.4.1. Determinação do potencial de corrosão para amostra tratada com SAM 2+Zr.

O valor do potencial de corrosão para o aço carbono 1008 tratado com SAM 2 + Zr em NaCl 0,5 mol/L, é mostrado na tabela 25.

Tabela 25: Medidas de potencial de corrosão vs. eletrodo de referência (Ag/AgCl), a 25°C para amostra de aço carbono 1008 contendo SAM 2 +Zr.

AMOSTRA	E_{corr} (V)/Ag/AgCl
Substrato com SAM 2+Zr	-0,681±0,002

A figura 47 mostra a variação do potencial com o tempo do substrato em meio salino.

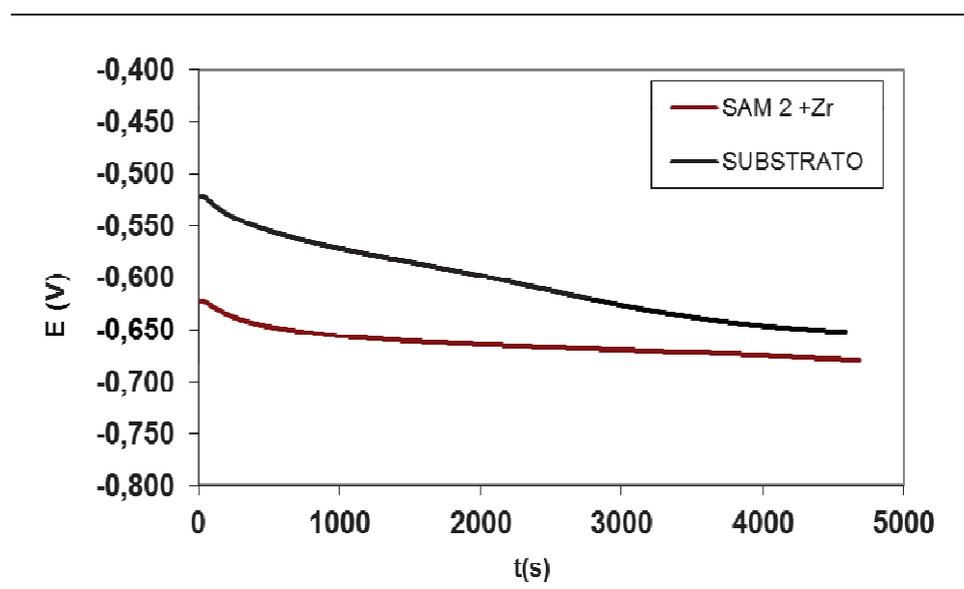


Figura 47: Potencial de circuito aberto do substrato de aço carbono 1008 tratado com SAM2+ Zr em NaCl 0,5 mol/L.

O perfil da curva da figura 47 mostra que o aço carbono quando é imerso em NaCl 0,5 mol/L, apresenta uma tendência valores mais negativos, ou seja, menos nobres, que o substrato sem tratamento, neste meio.

6.4.2. Análise da curva de voltametria para a amostra do aço carbono tratada com SAM 2+Zr

Na figura 48 tem-se o voltamograma, da amostra tratada com o sistema SAM 2+Zr.

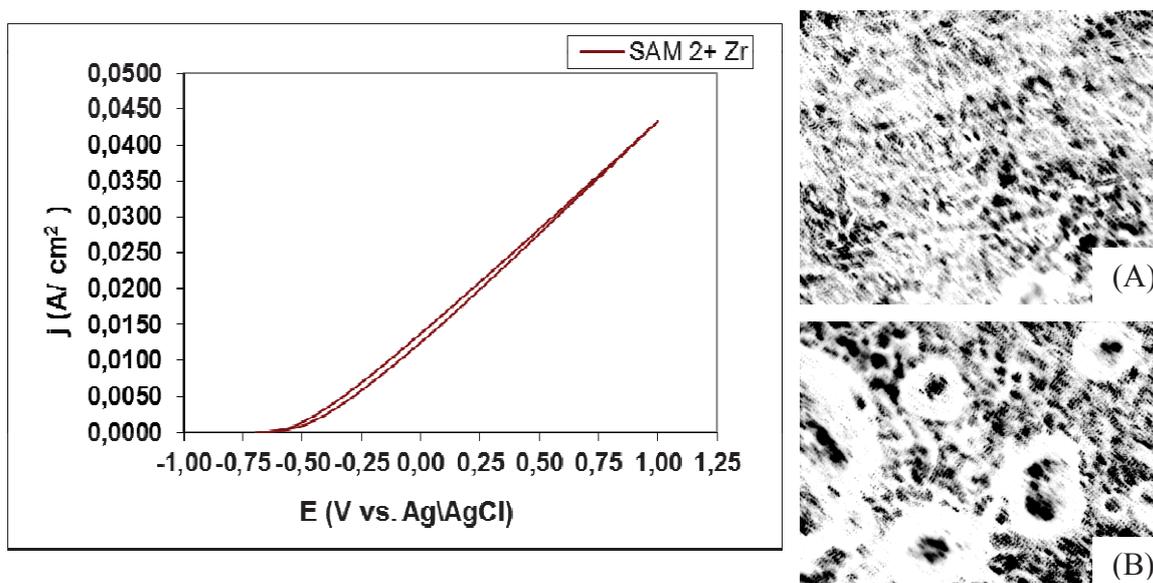


Figura 48: Voltametria cíclica do aço carbono 1008 tratado com SAM2+Zr em NaCl 0,5 mol/L. Velocidade de varredura de $1 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$ e microscopia óptica com aumento de 50 e 100 X. Em A SAM2+Zr antes da polarização em NaCl 0,5 mol/L e B após a realização do ensaio.

Comparando os voltamogramas das figuras 28 (SAM 1+Zr) e figura 48 percebe-se que ao trocar a molécula de SAM, tem-se um comportamento diferenciado do revestimento na presença de íons cloreto. No caso do aço carbono com SAM 2 +Zr, observa-se uma pequena histerese na polarização da amostra, e o surgimento de regiões de corrosão localizada de certa profundidade, conforme mostra a figura 48 B, o que não ocorre quando trata-se o substrato com SAM 1+Zr.

Entretanto, a histerese apresentada na figura 48 é bem menor, que a apresentada nas figuras 24 e 26, quando é utilizado fosfato de ferro e zinco, respectivamente, para tratamento do aço carbono, sugerindo que o filme de SAM2+Zr é mais resistente à nucleação de pites na superfície metálica, que os filmes obtidos na fosfatização.

6.5. Microscopia eletrônica de varredura

São apresentadas na figura 49 as imagens de microscopia eletrônica de varredura para as amostras de aço carbono 1008 apenas polido e amostra tratada com solução de SAM 2 0,01 mol/L sob temperatura ambiente durante 5 minutos.

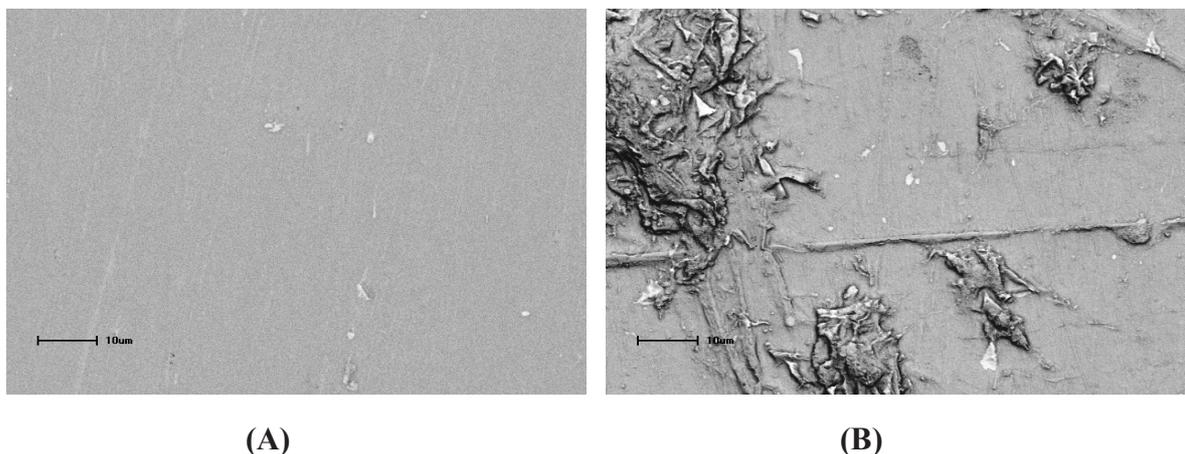
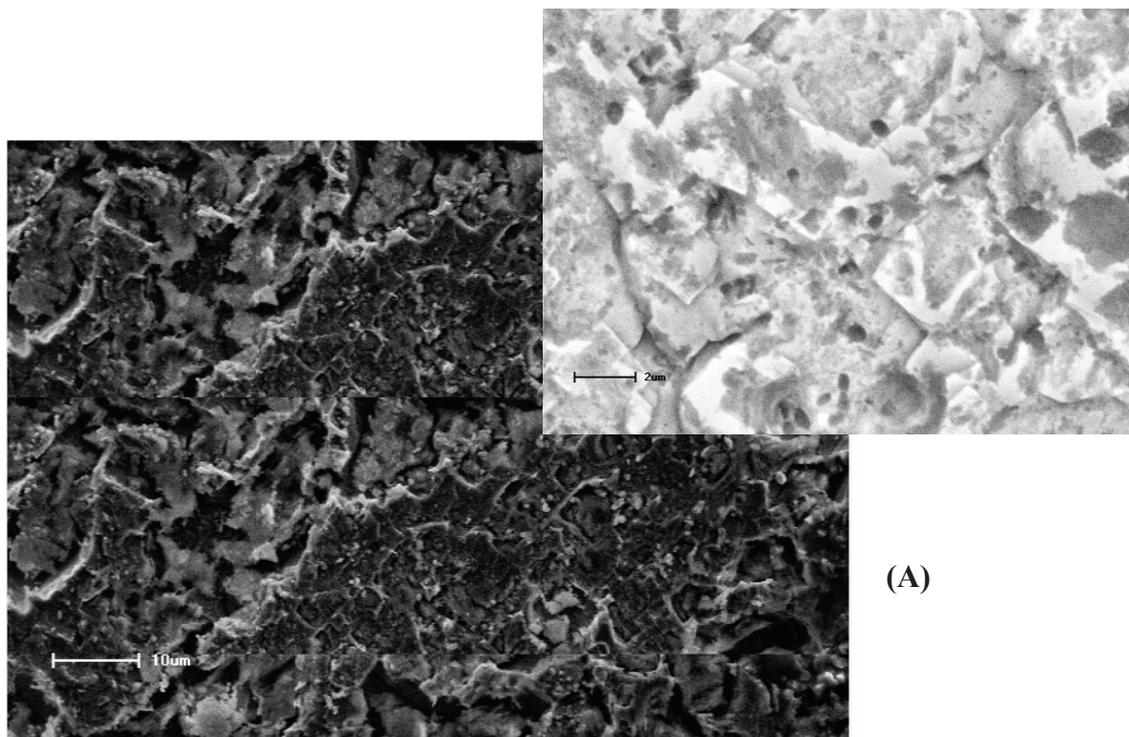


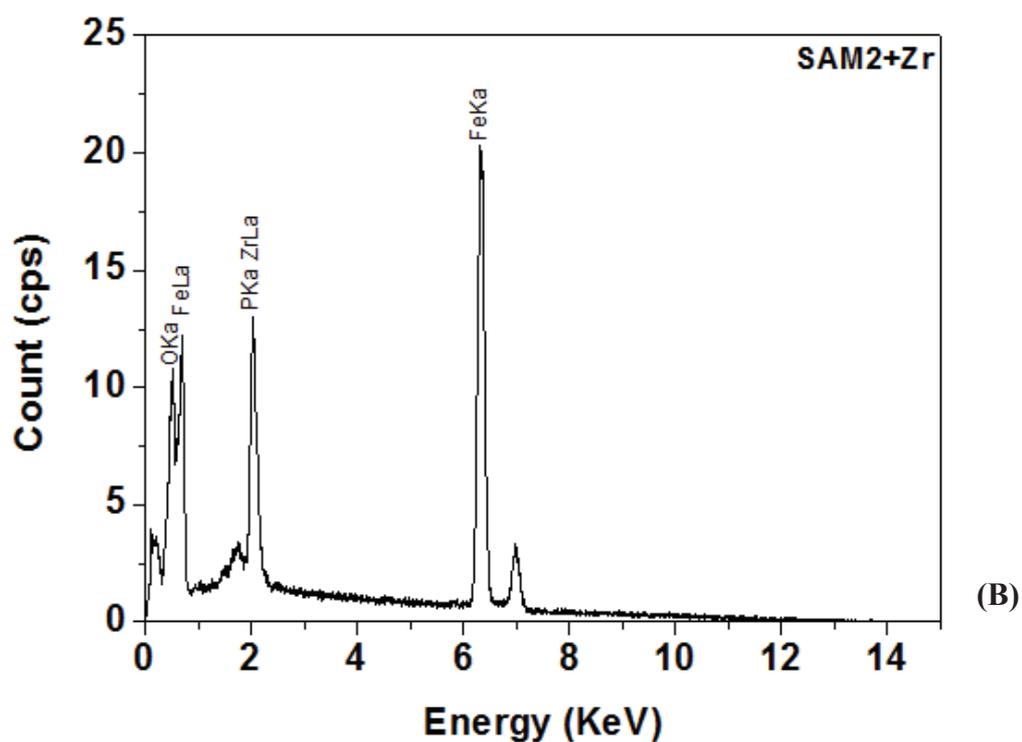
Figura 49: Microscopia eletrônica de varredura da superfície do aço carbono 1008, gerada por energia dispersiva. (A) apenas polido e (B) contendo o filme de SAM 2, ambas com aumento de 1000x.

Na imagem da figura 49 B se observa-se que a molécula de SAM 2 se adsorve na superfície formando aglomerados na superfície. Na condição de tratamento utilizada, não é possível observar a uniformidade na adsorção da molécula sobre a superfície.

Na figura 50 tem-se a imagem morfológica da amostra de aço carbono tratado com SAM 2 + Zr e a análise de EDS.



(A)



(B)

Figura 50: Microscopia eletrônica de varredura da superfície do aço carbono 1008 contendo o filme SAM 2+Zr gerada por energia dispersiva. (A) aumentos de 1000x e 5000x respectivamente e (B) espectro de EDS.

Na imagem da figura 50 é possível observar que quando é inserido íons ZrO^{2+} sobre a molécula de SAM 2, há um recobrimento da superfície metálica, sugerindo que há uma interação

entre os íons zirconila e a molécula orgânica de SAM 2 sob o aço carbono, e que esta estrutura gera um filme sobre a amostra.

A tabela 26 mostra os resultados obtidos por EDS da amostra da figura 49 B e da figura 50.

Tabela 26: resultado da análise de EDS.

Elemento	Aço carbono + SAM2		Aço carbono + SAM 2+ Zr	
	Intensidade de pico	%	Intensidade de pico	%
O			9.136	16.731
C	4.586	5.632		
P	0.376	0.192	10.519	7.829
Fe	44.873	94.176	18.762	59.414
Zr			10.518	15.709
Ti			0.225	0.317

É possível avaliar a porcentagem de ferro presente na superfície, para amostra tratada somente com SAM 2 que chega a 94%, e quando a amostra é tratada com SAM 2 + Zr, tem-se 60% de ferro, sugerindo a formação de um filme de SAM 2 +Zr que recobre a superfície da amostra.

Avaliando a proporção do elemento fósforo e zircônio, na superfície da amostra contendo SAM 2 +Zr, observa-se que a quantidade de zircônio é duas vezes a de fósforo na amostra, o oposto ao encontrado para a amostra tratada com SAM 1+Zr onde a relação fósforo zircônio é de 2:1. Nas duas moléculas de SAM tem-se a mesma quantidade do elemento fósforo, porém a interação destas com o substrato para formação do filme é diferente.

A figura 51 mostra o mapeamento eletrônico da superfície da matriz metálica tratada com SAM 2 + Zr.

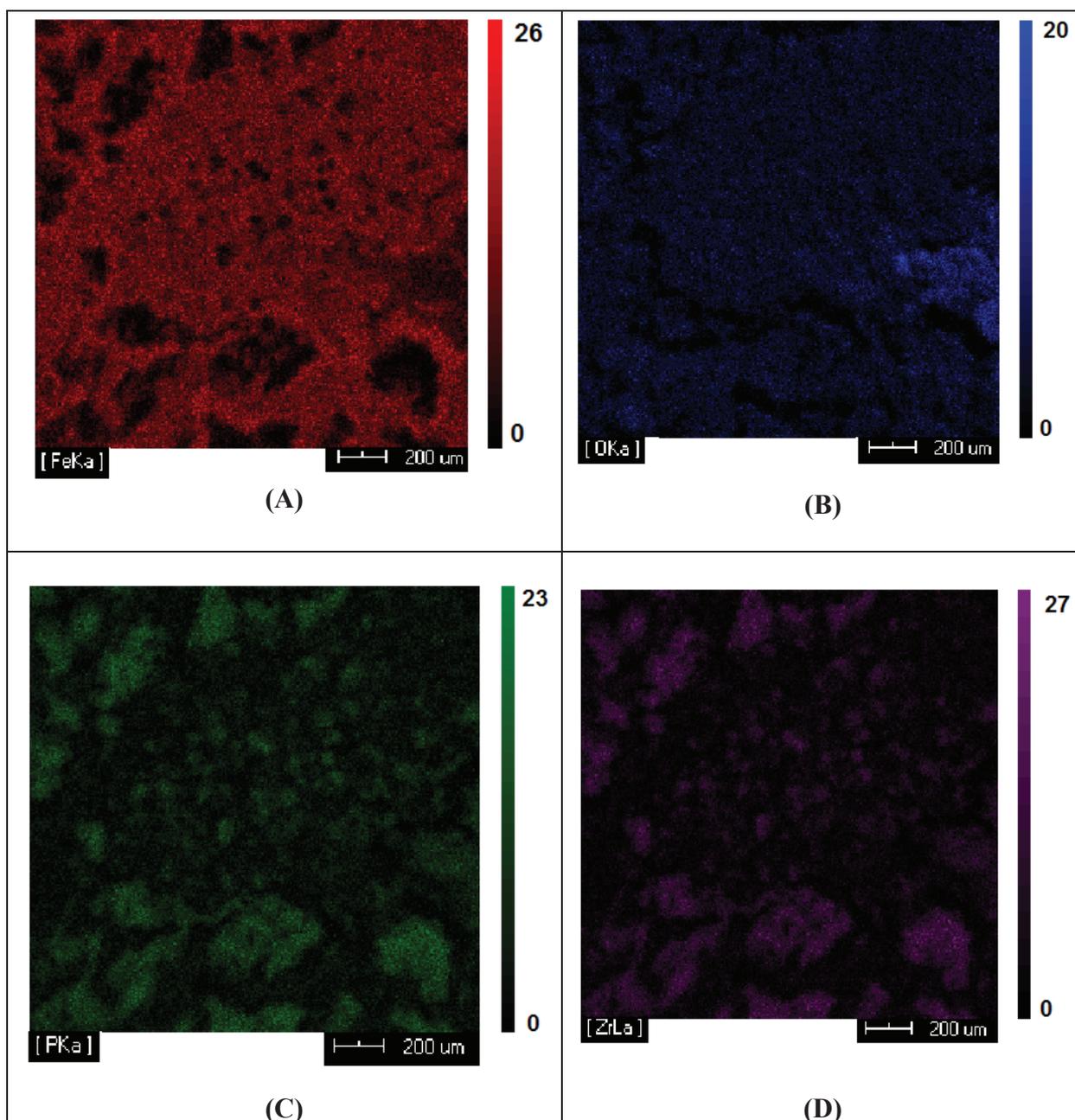


Figura 51: Mapeamento eletrônico por MEV da matriz de aço carbono 1008 tratada com SAM 2+Zr com aumento de 1000x, indicando que: (A) cor vermelha indica a presença de ferro, (B) cor azul escuro presença de oxigênio, (C) cor verde presença de fósforo e (D) a cor roxa indica a presença de zircônio.

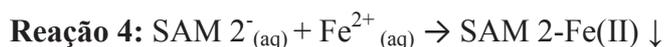
A figura 51 mostra o mapeamento da distribuição dos elementos ferro, oxigênio, fósforo e zircônio, na superfície do aço carbono gerando o mapa composicional do filme formado sobre a superfície metálica.

É possível observar que neste mapeamento, as regiões do substrato identificadas pela presença do elemento fósforo, também estão relacionadas ao elemento zircônio. Desta forma é

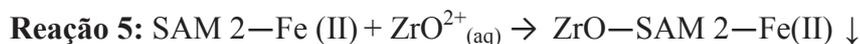
possível afirmar, que a deposição dos íons zirconila na superfície do substrato metálico, acontece por interação com os íons fosfato da molécula da SAM 2.

Diante deste resultado é sugerido o seguinte mecanismo de formação do filme SAM 2+ Zr:

Devido ao caráter ácido do composto (SAM 2), em meio aquoso, há a desprotonação da molécula, e a complexação de íons ferro II na superfície metálica pode se dar, pela substituição do hidrogênio, do grupo hidroxila da molécula.



Na segunda etapa do tratamento na inserção dos íons ZrO^{2+} , ocorre a interação destes íons com o grupo fosfônico da molécula de SAM 2. Essa reação é favorável devido a grande estabilidade dos compostos de fósforo e zircônio. Sendo possível então representar esquematicamente a seguinte reação:



6.6. Espectroscopia de RAMAN

Na figura 52 tem-se o espectro de Raman de amostra da SAM 2 pura e do aço carbono, quando tratado com SAM 2.

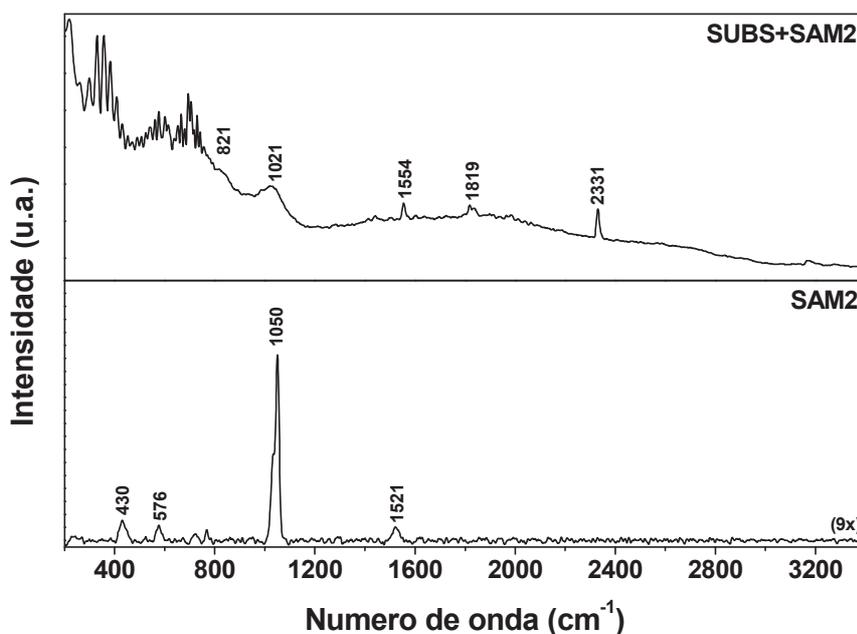


Figura 52: Espectros Raman de amostra da SAM 2 (líquido) e do aço carbono tratado com solução de SAM 2.

O pico intenso em 1050 cm^{-1} no espectro da SAM 2 pura se deve a vibração de estiramento axial P-OH, característico da estrutura da molécula da SAM 2. Quando é analisado o espectro da amostra do substrato tratado com SAM 2, este pico não é visualizado, provavelmente devido à interação da molécula de SAM com o substrato ocorrer via esta extremidade da molécula (PO^-).

Na tabela 27 é apresentado as atribuições do espectro da amostra de SAM 2 pura e quando ligada a superfície do aço carbono.

Tabela 27: Principais bandas observadas nos espectros de Raman da figura 54 e suas atribuições.

Números de onda (cm^{-1})	Atribuição
2331	δ OH-(POH)
1554	ν C-C
832 - 822	ν O-P-O
1521	δ - CH_2
300 - 600	Região de óxidos

ν -estiramento axial δ - deformação angular

Na figura 53 tem-se o espectro da amostra de aço carbono tratada com SAM 2 + Zr.

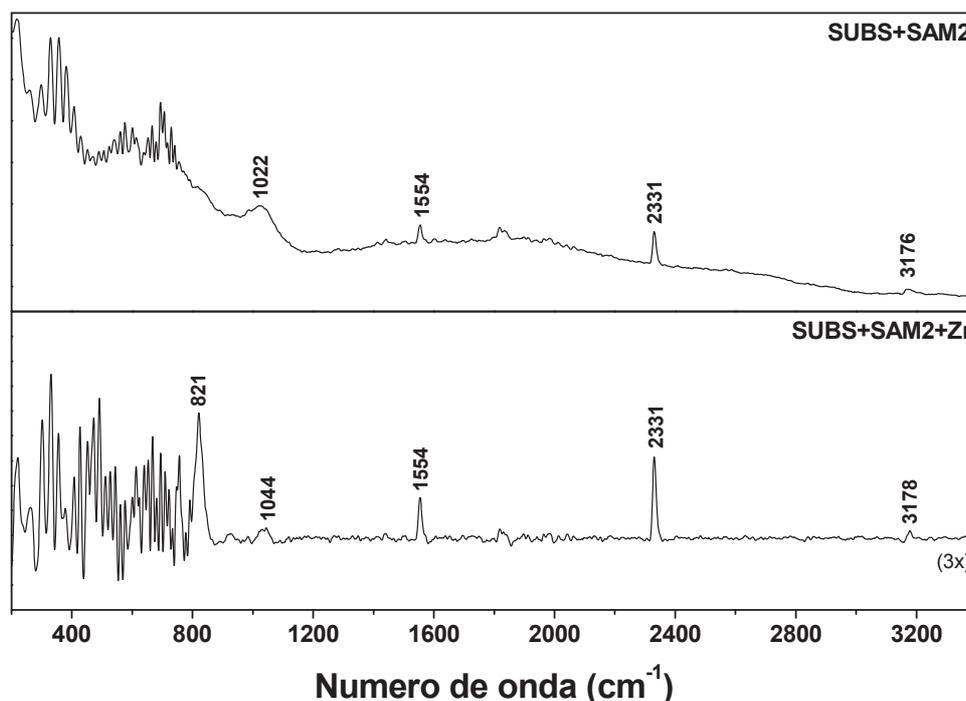


Figura 53: Espectros Raman de amostras de aço carbono tratado com SAM 2 e SAM 2 + Zr.

A vibração do estiramento P-O terminal da molécula da SAM 2 é observado em 1022cm^{-1} , quando se insere o íon Zr^{2+} tem-se um pequeno deslocamento desta banda para 1044cm^{-1} , semelhante ao ocorrido quando se insere Zr, sobre SAM 1.

6.7. Ensaio de corrosão acelerada - névoa salina

A figura 54 mostra o resultado da análise de *salt spray* em câmara de névoa salina com solução neutra de NaCl 5% para amostras de aço carbono tratado com nanocerâmica comercial e pelo sistema SAM2+Zr.



Figura 54: Fotografia do resultado da análise de salt spray, para amostra de aço carbono 1008. Em (A) tratado com nanocerâmica comercial e, (B) tratado com o sistema SAM2 + Zr, pintados com tinta eletrostática pó poliéster branca após o ensaio. Os aumentos (A1 e B1) de 5x foram nas regiões do corte da amostra.

Após 500 horas de ensaio a avaliação da aderência da tinta, mostrou que quando o aço carbono é tratado com SAM 2+Zr, não há deslocamento da tinta, sugerindo uma boa ancoragem da tinta sob este tratamento devido a maior fixação da tinta sobre o substrato metálico contendo este revestimento. O oposto é observado quando se faz a avaliação, da aderência da tinta sobre o substrato tratado com nanocerâmica comercial, onde é observado o deslocamento da tinta, em várias regiões do corte da amostra.

6.8. Ajuste dos resultados a isoterma de adsorção de Langmuir para a da molécula SAM 2 na superfície do aço carbono 1008.

Segundo Aparna [Aparna 2006], devido ao caráter ácido a molécula SAM 2, em meio aquoso se encontra desprotonado, portanto primeiramente ocorre um ataque à superfície metálica pelos íons H^+ do ácido e sequencialmente os grupamentos fosfônicos podem se ligar a superfície, como ligantes em uma reação de complexação.

São apresentados na tabela 31, os graus de cobertura (θ) em H_2SO_4 0,01 mol/L, quando a amostra do substrato é tratada com SAM 2 em diferentes concentrações. Esses valores foram calculados a partir dos dados de resistência a polarização, pela equação 7:

$$\theta = \frac{Rp_{c/SAM2} - Pp_{s/SAM2}}{Rp_{c/SAM2}} \quad \text{(Equação 7)}$$

Onde:

$Rp_{s/SAM2}$ = Resistência à polarização do substrato sem o tratamento.

$Rp_{c/SAM2}$ = Resistência a polarização do substrato tratado com SAM 2 em diferentes concentrações.

Tabela 28 – Grau de cobertura em H_2SO_4 0,01 mol/L em diferentes concentrações de SAM 2.

[SAM2] / mol/L	θ
0,06	0,3197
0,1	0,4836
0,3	0,7103
0,5	0,7617

Com os valores do grau de cobertura obtidos pela equação 7, aplicaram-se os valores de θ ao modelo de isoterma de Langmuir. De acordo com Rodrigues [1993] O modelo de isoterma de adsorção de Langmuir é o que, melhor ilustra um sistema de adsorção de monocamada em um substrato metálico.

A isoterma de Langmuir [Rodrigues 1993] para estudo da molécula de SAM 2 pode ser dada pela equação 8:

$$\frac{[SAM2]}{\theta} = \left(\frac{1}{K_{ads}} \right) + [SAM2] \quad \text{(Equação 8)}$$

Onde:

K_{ads} = constante de equilíbrio de adsorção

θ = grau de cobertura

[SAM 2] = concentração da molécula de SAM 2 em solução.

Esta forma linear mostra que o gráfico de [SAM 2]/ θ versus [SAM 2] deve ser uma linha reta nos casos em que a teoria de Langmuir for válida, onde o coeficiente angular da reta é $1/K$.

A partir dos valores de concentração de SAM 2 e de eficiência, mostrados na tabela 31, foi obtida a curva da figura 55.

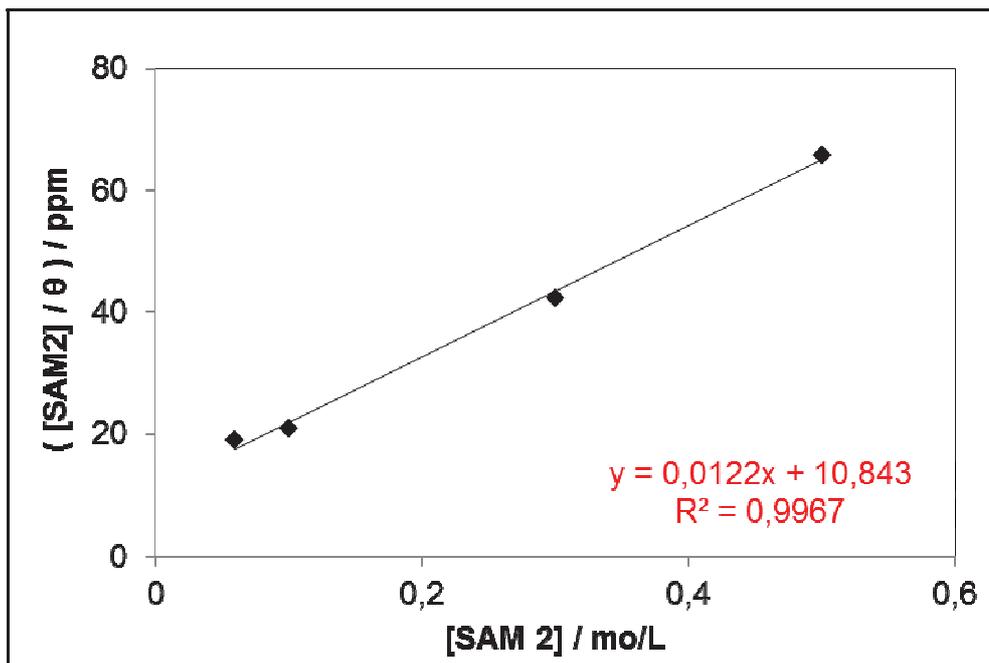


Figura 55: Verificação da isoterma de Langmuir para o sistema SAM 2/aço carbono 1008 em H_2SO_4 0,01 mol/L.

O resultado de R^2 mostra que se tem um bom ajuste relacionado à equação de Langmuir, para a adsorção da SAM 2 sobre a superfície do aço carbono 1008.

A energia livre do processo pode ser calculada pela equação 4 (pag. 65). Considerando-se que na equação 4, o inverso do coeficiente linear da figura 55, é o valor da K_{ads} para a SAM 2, calcula-se então o valor da energia livre de adsorção, (ΔG°_{ads}).

Os valores de K_{ads} e ΔG°_{ads} para a SAM 2, são apresentados na tabela 29.

Tabela 29: Valores de K_{ads} e ΔG°_{ads} para a SAM 2 +Zr obtidas para as diferentes concentrações de SAM 1.

K_{ads}	ΔG°_{ads} (kJ/mol)
81,96	-22,96

O valor obtido para a constante de adsorção e para a energia livre, são muito próximos, aos calculados para a adsorção da molécula de SAM 1 (pag. 65), isso mostra que também no caso da adsorção da SAM 2 sobre a superfície do aço carbono tem-se uma adsorção química.

CAPITULO V

7. RESULTADOS DA AVALIAÇÃO DO REVESTIMENTO DE SAM 1 +Zr E INSERÇÃO DE ÍON TiO^{2+} PARA TRATAMENTO DO AÇO CARBONO

Para a primeira etapa do tratamento com SAM 1 as condições experimentais são as mesmas utilizadas no capítulo 1 onde se tem para a solução de SAM 1 os seguintes parâmetros:

Concentração de 90 ppm, tempo de imersão = 5 minutos e temperatura de 30°C.

Para a segunda etapa do tratamento, foi realizado o planejamento experimental, para determinar a melhor condição de ensaio para obtenção do filme SAM 1+Zr+Ti.

Devido a grande semelhança química entre o elemento zircônio e titânio, foi utilizado uma mistura dos dois elementos para avaliar as propriedades do filme obtido, principalmente em relação a resistência à corrosão.

7.1. Planejamento experimental

Estudo da influência das variáveis: concentração de íons titânio, concentração de íons zirconila e tempo de imersão na solução destes íons.

A tabela 30 apresenta as condições do planejamento 2^3 com resultados médios de resistência a polarização (R_p).

Tabela 30: Valores médios da R_p do planejamento fatorial 2^3 do filme SAM 1+Zr+Ti obtido sobre aço carbono 1008, para as variáveis de tempo de imersão e concentração de íons titânio e zirconila.

Ensaio	$[\text{TiO}^{2+}]/\text{mol/L}$	$[\text{ZrO}^{2+}]/\text{mol/L}$	Tempo de imersão (min)	Resistência à polarização ($\Omega.\text{cm}^2$)
1	0,001	0,06	1,0	114,95±23,2
2	0,01	0,06	1,0	176,95±30,3
3	0,01	0,5	1,0	111,45±9,54
4	0,01	0,5	1,0	149,5±30,97
5	0,001	0,06	5,0	146,35±40,23
6	0,01	0,06	5,0	211,9±46,6
7	0,001	0,5	5,0	73,95±24,67
8	0,01	0,5	5,0	104,85±12,51
9	0,005	0,255	2,5	131,7±19,51

Fatores	Níveis reais		
	+	-	±
[TiO ²⁺]/mol/L	0,01	0,001	0,005
[ZrO ²⁺]/ mol/L	0,5	0,06	0,255
tempo de imersão (min)	5	1,0	2,5

De acordo com a tabela 30 os melhores resultados em termos de resistência à polarização foram encontrados para tempos de imersão de 5 minutos, sob concentração de 0,01 mol/L para solução de íons TiO²⁺, 0,06 mol/L para solução de íons ZrO²⁺ e em condições normais de temperatura (22,5 ± 2,5°C), ou seja, o ensaio 6.

Os valores de Rp obtidos para todos os ensaios realizados na tabela 31 são relativamente baixos, quando comparados ao valor de Rp obtido para a amostra tratada com SAM 1+Zr que mostrou 939,2 Ω.cm² (tabela 11). Neste ensaio foi utilizado as mesmas condições de concentração de íons zirconila e tempo de imersão dos ensaios 7 e 8 da tabela 31, porém quando foi inserido os íons titânio os valores de Rp diminuíram para 73,95 e 104,85 Ω.cm² respectivamente. Portanto a inserção de íons TiO²⁺ reduz consideravelmente a resistência à polarização do filme formado.

Utilizando o planejamento experimental apresentado na tabela 30 foi feito a análise estatística, utilizando a superfície de resposta, apresentada na tabela 31.

Tabela 31: Análise de efeitos principais entre as variáveis: [TiO²⁺], [ZrO²⁺] e tempo de imersão a partir do planejamento fatorial 2³.

Fator	Efeito	p-valor
Modelo	significativo	0.0073
A- [TiO ²⁺]/ mol/L	24,62	0,0034
B- [ZrO ²⁺]/mol/L	-26,24	0,0030
C-Tempo de imersão (minutos)	-1,85	0,3256
AB	-7,33	0,0363
AC	-0,46	0,7772
BC	-18,58	0,0059
Desvio padrão = 4.06	R²=0.9976	Erro Padrão = 1.43

Para os resultados da tabela 31, assim como os demais estudos estatísticos o modelo que melhor representa este estudo é o 2FI Linear, devido a apresentar um p-valor menor que 0,05 e

por levar em consideração os efeitos principais (A,B,C) e suas interações em pares (AB, AC, BC). De acordo com a grandeza dos efeitos obtidos na tabela 31 somente o efeito A influencia positivamente nos resultados de Rp.

A equação 7 foi obtida do modelo 2FI e representa a resistência a polarização dentro dos limites estudados.

$$R_p (\Omega.cm^2) = 135,73 + 24,62.A - 26,24.B - 1,85.C - 7,33.A.B - 0,46.A.C - 18,58.B.C$$

(Equação 7)

As superfícies de respostas do modelo 2FI deste planejamento são apresentadas na figura 56.

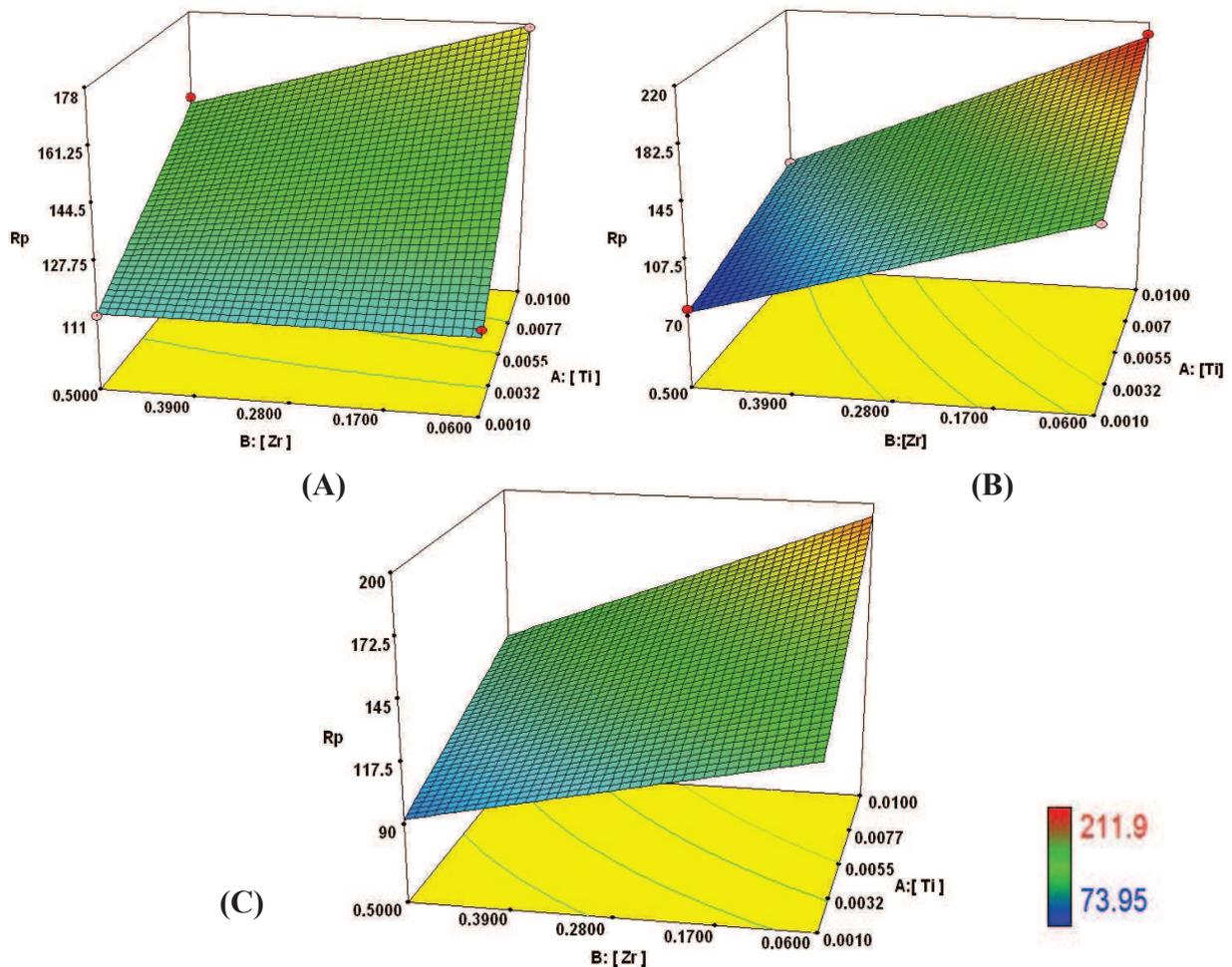


Figura 56: Superfícies de resposta obtidas na avaliação do tratamento do aço carbono com SAM 1+Zr+Ti, para o estudo da relação entre as variáveis $[TiO^{2+}]$, $[ZrO^{2+}]$ em função da resistência à polarização ($R_p/ \Omega.cm^2$). Para os tempos de imersão (A) 1 min (B) 5 min e (C) 2,5 min.

Na figura 56 B é observado uma tendência a valores mais elevados de Rp em concentração de TiO^{2+} superior a 0,01 mol/L e tempo de imersão de acima de 5 minutos e concentrações de íons de ZrO^{2+} maiores que 0,06 mol/L . Os valores de Rp obtidos para os tempos de imersão de 1 e 2,5 minutos foram relativamente baixos.

O comportamento obtido neste planejamento, sugere que não foi alcançado o ponto máximo de Rp nos limites estudados, desta maneira é necessário uma otimização do sistema utilizando valores maiores de concentração e tempo de imersão.

A otimização do sistema foi feita para as mesmas variáveis, onde o ensaio 6 da tabela 30 foi considerado o ponto central, que é apresentado na tabela 32.

Tabela 32: Valores médios da Rp do planejamento fatorial 2^3 da otimização das condições para obtenção do filme SAM 1+Zr+Ti obtido sobre aço carbono 1008, para as variáveis de tempo de imersão e concentração de íons titânio e zirconila.

Ensaio	$[TiO^{2+}]/mol/L$	$[ZrO^{2+}]/mol/L$	Tempo de imersão (min)	Resistência à polarização ($\Omega.cm^2$)
1	0,01	0,03	3	326,5± 23,26
2	0,02	0,03	3	69,4±30,33
3	0,015	0,06	5	338,0±9,54
4	0,02	0,09	3	239,5±30,97
5	0,01	0,03	7	226,4±40,23
6	0,02	0,03	7	221,2±46,73
7	0,01	0,09	7	272,5±39,01
8	0,02	0,09	7	92.9±12,51
9	0,01	0,09	3	227,0±19,51
Fatores		Níveis reais		
		+	-	±
	$[TiO^{2+}]/mol/L$	0,02	0,01	0,015
	$[ZrO^{2+}]/ mol/L$	0,09	0.03	0,06
	tempo de imersão (min)	7	3,0	5,0

De acordo com a tabela 32, o ponto central continua sendo a condição em que se obtém o maior valor de Rp.

A tabela 33 apresenta a análise estatística da superfície de resposta obtida, da tabela 32 onde são mostradas todas as variáveis, suas interações, seus respectivos efeitos e o p-valor.

Tabela 33: Análise de efeitos principais entre as variáveis: $[\text{ZrO}^{2+}]$, $[\text{TiO}^{2+}]$ e tempo de imersão a partir do planejamento fatorial.

Fator	Efeito	p-valor
Modelo	não significativo	0,7551
A- $[\text{TiO}^{2+}]/\text{mol/L}$	-21,49	0,6551
B- $[\text{ZrO}^{2+}]/\text{mol/L}$	30,74	0,5347
C-Tempo de imersão (minutos)	25,91	0,5949
AB	-20,29	0,6722
AC	-24,61	0,6121
BC	-51,19	0,3414
Desvio padrão = 116,96		$R^2=0,6257$
		Erro Padrão = 41,35

Nenhum modelo testado foi significativo desta maneira foi mantido o modelo 2FI Linear. A equação 8 representa este modelo.

$$R_p (\Omega.\text{cm}^2) = 195,10 - 21,49.A + 30,74.B + 25,91.C - 20,29A.B - 24,61A.C - 51,19.B.C$$

(Equação 8)

Na figura 57 é mostrado a superfície de resposta para a otimização do estudo das condições para obtenção do filme SAM 1+Zr+Ti.

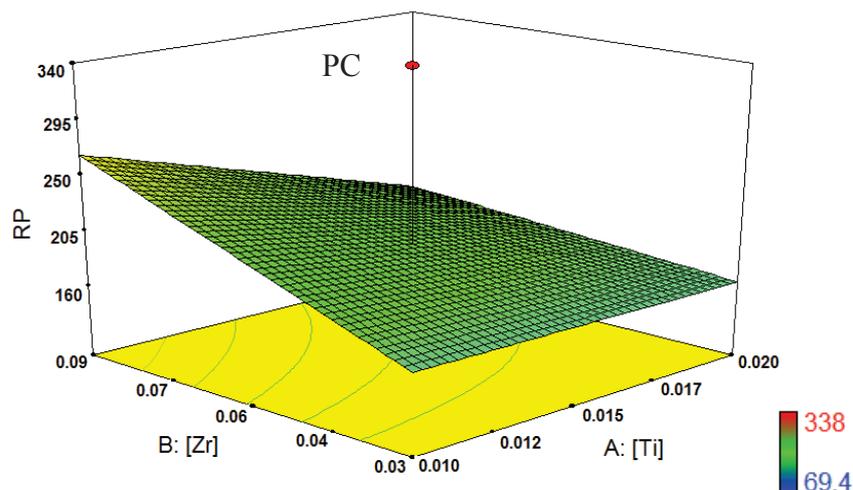


Figura 57: Superfície de resposta para a relação entre as variáveis, concentração de TiO^{2+} , concentração ZrO^{2+} , para o tempo de imersão 5 min, em função da resistência a polarização ($R_p/\Omega.\text{cm}^2$).

De acordo com a figura 57, observa-se que o valor do ponto central (PC) é maior que os demais apresentados na superfície de resposta, sugerindo que esta é a melhor condição dentro dos limites estudados, para R_p . Desta maneira mesmo que não significativo o modelo aplicado, é perceptível que as condições para formação do filme SAM 1+Zr +Ti, sobre o substrato de aço carbono é referente ao ensaio 3 da tabela 33:

Concentração da solução de $TiO^{2+} = 0,015\text{mol/L}$
Concentração da solução de $ZrO^{2+} = 0,06\text{ mol/L}$
Tempo de imersão = 5 minutos

7.2. Comparação entre os revestimentos: SAM 1, SAM 1 + Zr, SAM 1 + Zr +Ti fosfato de zinco e fosfato de ferro em meio ácido.

7.2.1. Análise das curvas de polarização para amostras do aço carbono polido e tratado com os sistemas propostos.

No gráfico da figura 58 têm-se as curvas de polarização potenciodinâmica anódica para o aço carbono 1008, apenas polido e contendo SAM 1 + Zr, SAM 1+Zr+Ti em H_2SO_4 0,01 mol/L.

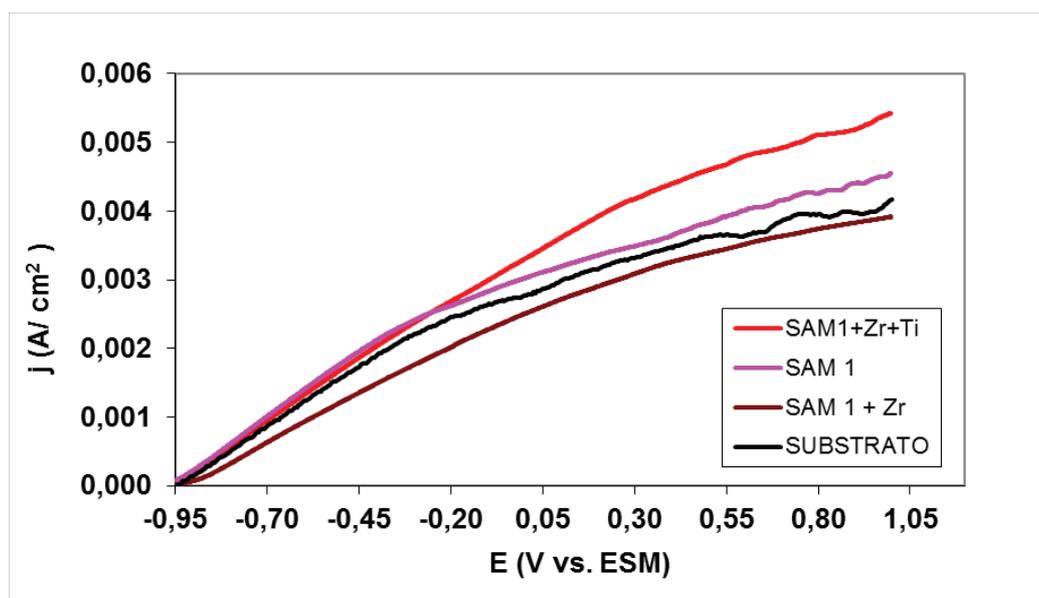


Figura 58: Curvas de polarização potenciodinâmica anódica do aço carbono 1008 polido, tratado com SAM 1, SAM 1 + Zr, SAM 1+Zr+Ti. Meio de H_2SO_4 0,01 mol/L, $v. v.$ de $1\text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$.

A figura 58 mostra que em todo o trecho de potencial estudado as menores densidades de corrente são observadas para os sistemas: SAM 1+Zr < SAM 1+Zr+Ti, sugerindo que o filme SAM 1+Zr seja mais eficiente quanto à inibição do processo oxidativo do aço carbono em H₂SO₄ 0,01 mol/L. Diante do observado conclui-se a inserção do íon TiO²⁺, não melhora as características do filme de SAM 1+Zr, quanto a resistência a corrosão do metal base.

7.2.2. Diagramas de impedância para amostras do aço carbono tratadas por diferentes sistemas de tratamento.

A figura 59 refere-se ao diagrama de impedância eletroquímica para aço carbono 1008 polido e tratado com diferentes sistemas de tratamento.

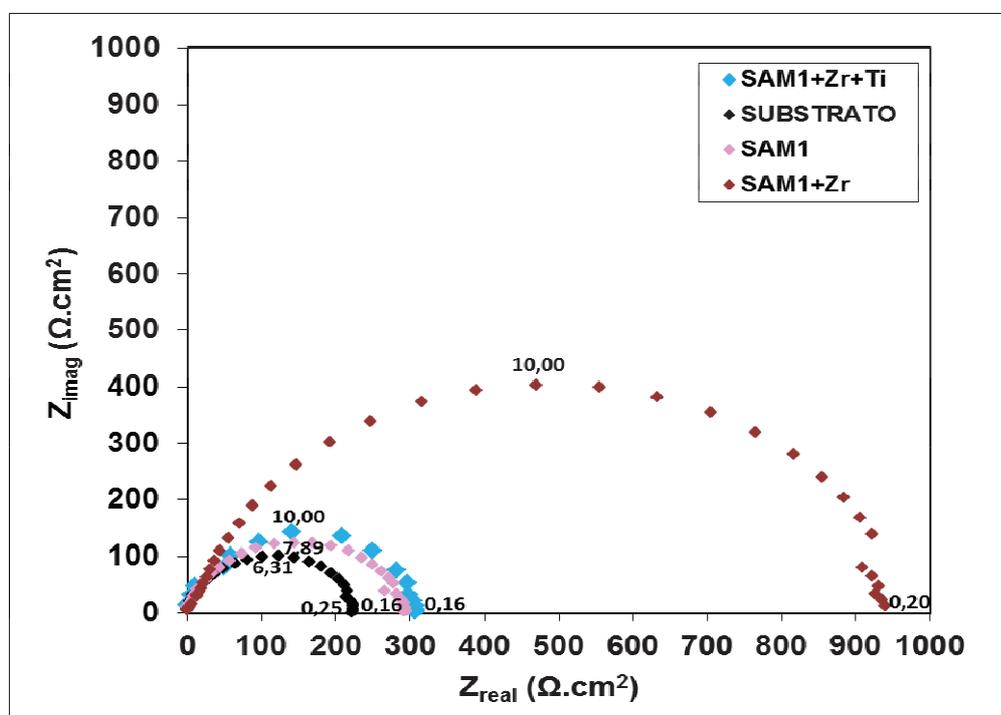


Figura 59: Diagrama de espectroscopia de impedância eletroquímica tipo Nyquist do aço carbono 1008 apenas polido, tratado com SAM 1, SAM 1 + Zr e SAM 1+Zr+Ti. Eletrólito estudado de H₂SO₄ 0,01 mol/L. Potencial de perturbação de ±10 mV em relação ao E_{corr}.

Na figura 59 registra-se a maior impedância para o sistema SAM 1 +Zr, mostrando que a resistência à polarização é elevada, conforme a tabela 34, sugerindo que este filme possui melhor resistência à oxidação no meio de H₂SO₄ 0,01 mol/L. O baixo valor de Rp obtido para o sistema SAM 1+Zr+Ti confirma o resultado da polarização.

Tabela 34: Resistência à polarização (R_p) em função do tratamento realizado na amostra.

Tratamento	R_p ($\Omega \cdot \text{cm}^2$)
Substrato	221,7
SAM 1	292,2
SAM 1 + Zr	939,2
SAM 1 + Zr+Ti	338

7.3. Comparação entre os revestimentos: SAM 1 + Zr, e SAM 1+Zr+Ti em meio neutro - NaCl

7.3.1. Determinação do potencial de corrosão para amostra tratada com SAM 1+Zr+Ti.

O potencial de corrosão para o aço carbono 1008, tratado com SAM 1+Zr+Ti imerso em NaCl 0,5 mol/L, é mostrado na tabela 35.

Tabela 35: Medidas de potencial de corrosão vs. eletrodo de referência (Ag/AgCl), a 25°C para amostra de aço carbono 1008 contendo SAM 1 +Zr+Ti.

MOSTRA	Substrato+ SAM 1+Zr+Ti
E_{corr} (V)/Ag/AgCl	-0,695

A figura 60 mostra a variação do potencial com o tempo do substrato em meio salino.

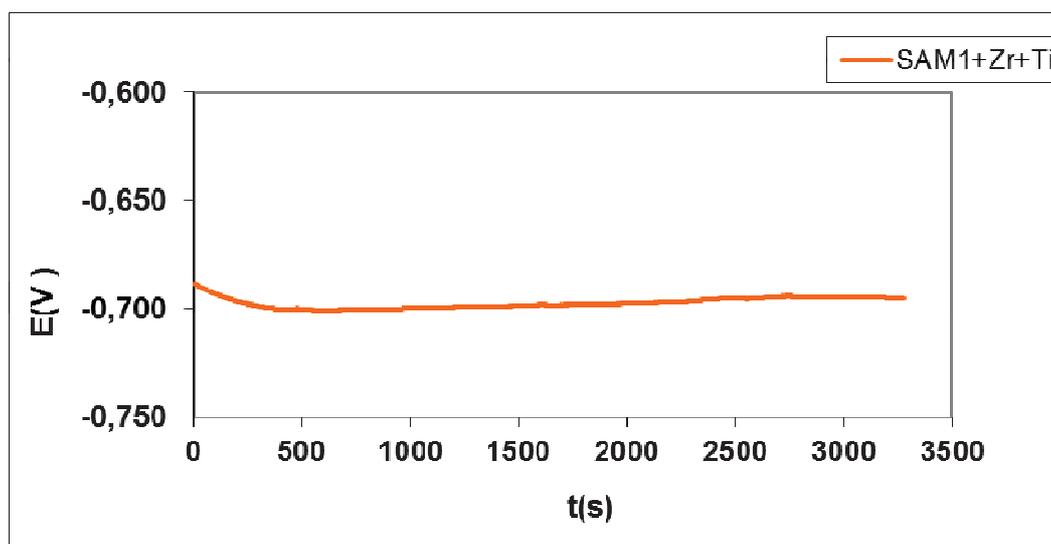


Figura 60: Potencial de circuito aberto de amostra do substrato de aço carbono tratado com SAM 1+ Zr+Ti em NaCl 0,5 mol/L.

Nota-se pelos resultados da figura 60, um comportamento muito parecido do potencial da amostra tratada com SAM 1+Zr da figura 27. Inicialmente há deslocamento do potencial para valores mais negativos, até aproximadamente 500 s, após este tempo ocorre a estabilização, sendo observado uma variação muito pequena do potencial neste meio.

7.3.2. Análise da curva de voltametria para a amostra do aço carbono tratada com SAM 1+Zr+Ti

Na figura 61 tem-se o voltamograma da amostra tratada com o sistema SAM 1+Zr+Ti.

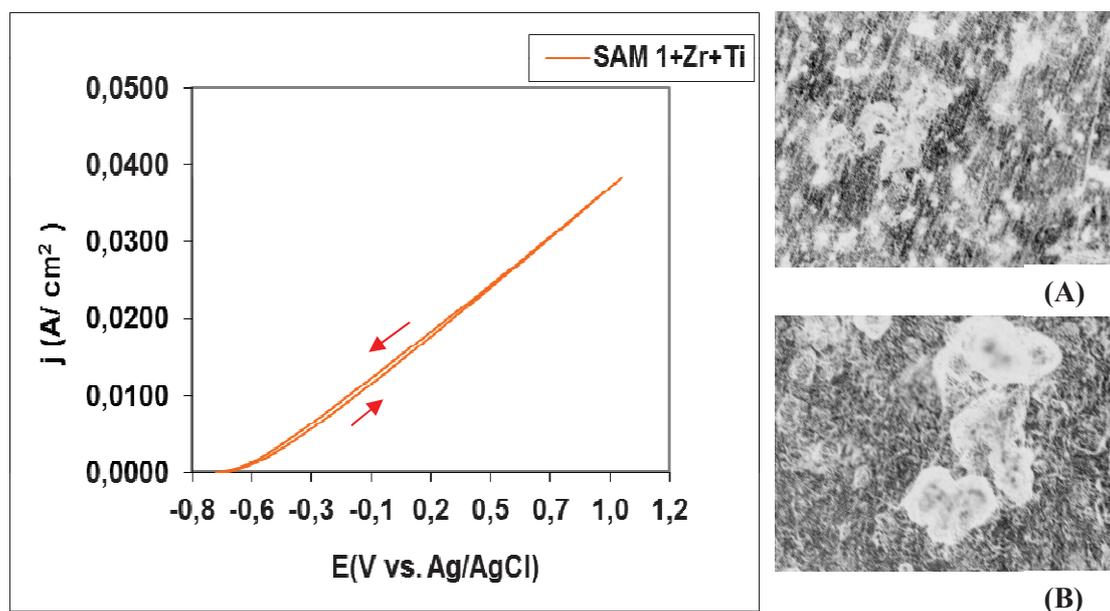


Figura 61: Voltametria cíclica do aço carbono 1008 tratado com SAM 1+Zr+Ti imerso em NaCl 0,5 mol/L. Velocidade de varredura de 1 mV.s⁻¹ e microscopia óptica com aumento de 20x. Em (A) SAM 1+Zr+Ti antes da polarização em NaCl 0,5 mol/L e (B) após a realização do ensaio.

O voltamograma da figura 61 não apresenta histerese significativa, quando as curvas voltamétricas não apresentam tal histerese, é demonstrado que a superfície do material não sofreu alteração significativa, ou seja, se trata de materiais mais resistentes à corrosão localizada. Ao comparar imagem da microscopia óptica antes e após a polarização, percebe-se pouca diferença na superfície da amostra. Na imagem 61 B tem-se pontos mais escuros, referente ao produto da oxidação da amostra.

Ao comparar a figura 28, que se refere ao voltamograma da amostra contendo SAM 1+Zr, com o voltamograma da figura 61, é possível dizer que a inserção de íons titânio no revestimento SAM 1+Zr, não alterou o comportamento do filme em NaCl 0,5 mol/L.

7.4. Microscopia eletrônica de varredura

São apresentadas na figura 62 as imagens de microscopia eletrônica de varredura para as amostras de aço carbono apenas polido e amostras tratadas com SAM 1+Zr+Ti, respectivamente.

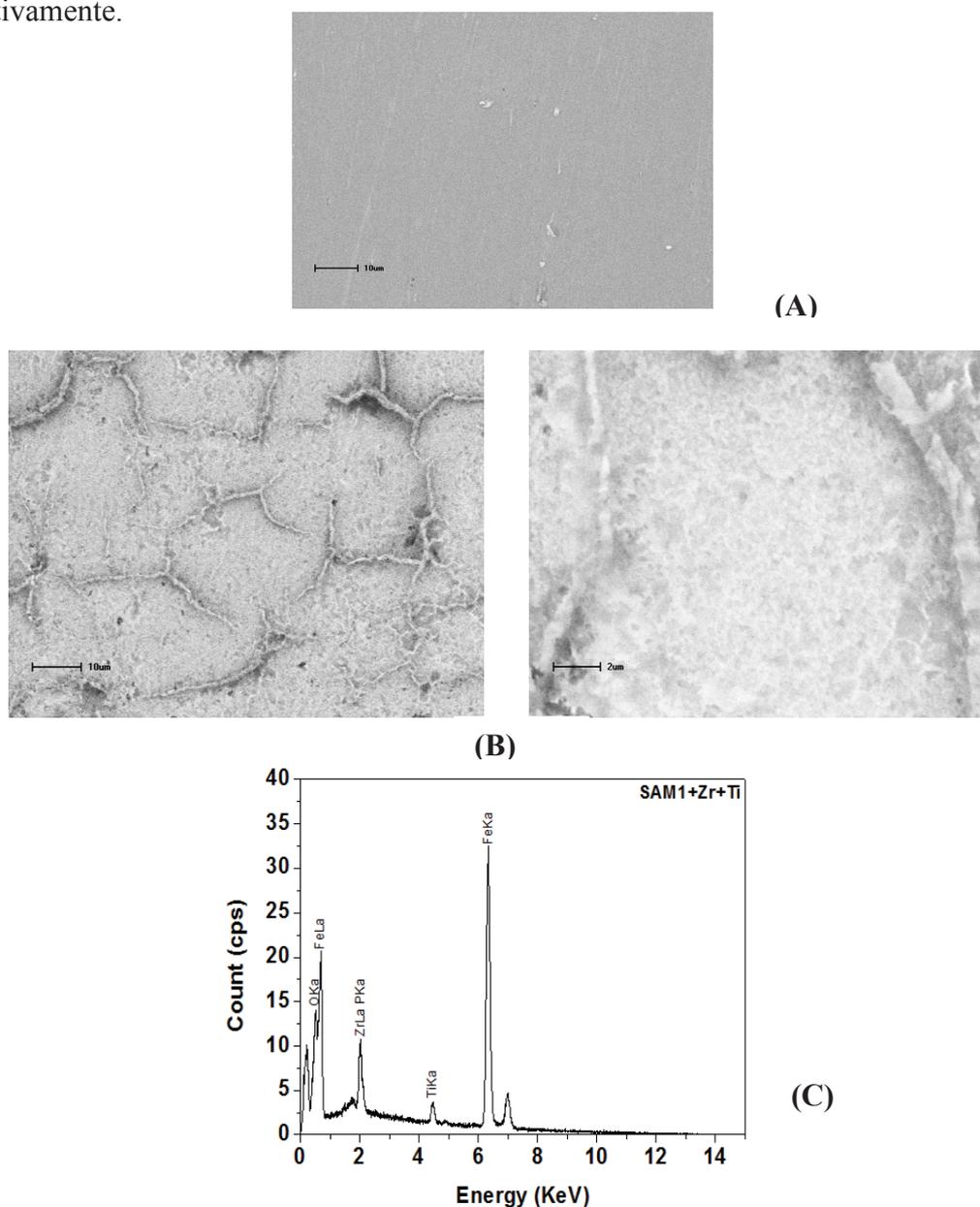


Figura 62: Microscopia eletrônica de varredura da superfície gerada por energia dispersiva. Em (A) aço carbono 1008 apenas polido (B) Aço carbono tratado com SAM 1 + Zr+ Ti com aumento de 1000 x e 5000 x respectivamente, e (C) espectro de EDS.

De acordo com a figura 62 quando o aço carbono é tratado com SAM 1 +Zr+Ti obtêm-se um filme em toda a superfície, com característica visual um pouco diferente do filme observado na figura 30 (SAM 1+Zr), onde utilizou-se apenas SAM 1+Zr na superfície, sugerindo que a inserção dos íons TiO^{2+} altera muito pouco a morfologia do filme formado.

A tabela 36 demonstra o resultado da análise de EDS em termos de intensidade de pico e % dos elementos analisados.

Tabela 36: resultado da análise de EDS do aço carbono com filme de SAM 1+Zr+Ti.

Elemento	Intensidade de pico	%
O	11,563	14,274
P	7,773	4,687
Ti	2,275	2,380
Fe	29,174	71,867
Zr	5,319	6,267

A tabela 36 revela a composição do filme formado na superfície do aço carbono. A porcentagem do elemento fósforo encontrado na superfície da amostra, comprava a presença da molécula da SAM 1.

A figura 63 mostra o mapeamento eletrônico da superfície da matriz metálica tratada com SAM 1+ Zr +Ti.

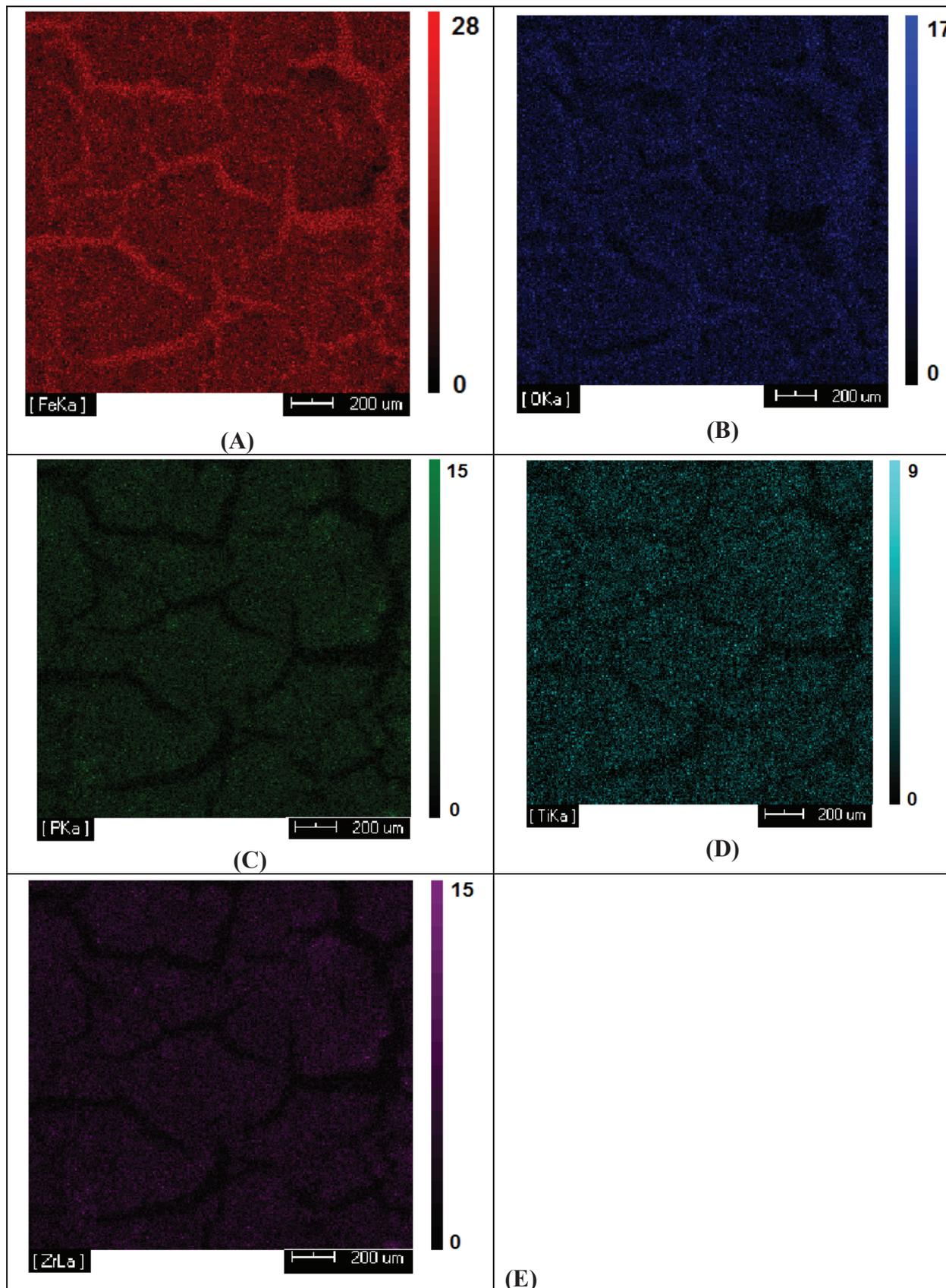


Figura 63: Mapeamento eletrônico por MEV da matriz de aço carbono 1008 tratada com SAM 1+Zr+Ti com aumento de 1000x, indicando que: (A) a cor vermelha indica a presença de ferro, (B) cor azul escuro presença de oxigênio, (C) cor verde presença de fósforo e (D) a cor azul clara indica a presença de titânio e (E) a cor roxa indica zircônio.

De acordo com a figura 63 é possível confirmar mais uma vez, que a deposição de íons zircônio está diretamente relacionada a interação com grupo fosfonato da molécula da SAM 1, da mesma forma os íons TiO^{2+} interagem na superfície do substrato.

7.5. Ensaios de corrosão acelerada - névoa salina

A figura 64 mostra o resultado da análise de *salt spray* em câmara salina com solução neutra de NaCl 5% para amostras de aço carbono tratado com nanocerâmica comercial e pelo sistema SAM 1+Zr+Ti.



Figura 64: Fotografia do resultado da análise de salt spray, para amostra de aço carbono 1008. Em (A) tratado com nanocerâmica comercial e, (B) tratado com o sistema SAM 1 + Zr +Ti, pintados com tinta eletrostática pó poliéster branca após o ensaio. Os aumentos (A1 e B1) de 5x foram nas regiões do corte da amostra.

Na figura 64 quando se compara os sistemas nanocerâmica comercial e SAM 1+Zr+Ti, utilizados como pré-tratamento para recebimento de tinta, nas amostras A e B, respectivamente, observa-se que na amostra tratada com o sistema SAM 1 +Zr+Ti, não ocorre deslocamento da tinta em nenhuma região do corte (B1) e, portanto, não houve corrosão filiforme, como ocorre na amostra tratada com nanocerâmica comercial (A1), demonstrando que este sistema permite boa ancoragem da tinta sobre o substrato metálico.

Na figura 65 faz-se a comparação entre amostras tratadas com os sistemas SAM 1+Zr e SAM 1+Zr+Ti.

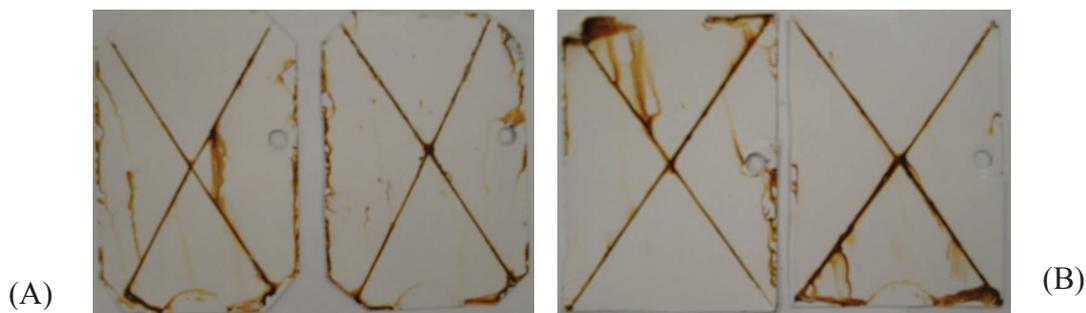


Figura 65: Fotografia do resultado da análise de salt spray, para amostra de aço carbono 1008. Em (A) tratado com SAM 1+Zr e, (B) tratado com o sistema SAM 1 + Zr +Ti, pintados com tinta eletrostática pó poliéster branca após o ensaio.

A figura 65 mostra que a inserção do titânio no tratamento de amostras com SAM 1+Zr, não altera a aderência da tinta sobre o substrato, pois de acordo com o resultado da análise de *salt spray*, não houve deslocamento da tinta para amostras tratadas com e sem o íon TiO^{2+} .

7.6. Comparação entre os revestimentos desenvolvidos.

7.6.1 Caracterização eletroquímica

A figura 66 mostra o resultado da análise de polarização potenciodinâmica anódica em meio de H_2SO_4 0,01 mol/L para do aço carbono tratado pelos diferentes processos desenvolvidos.

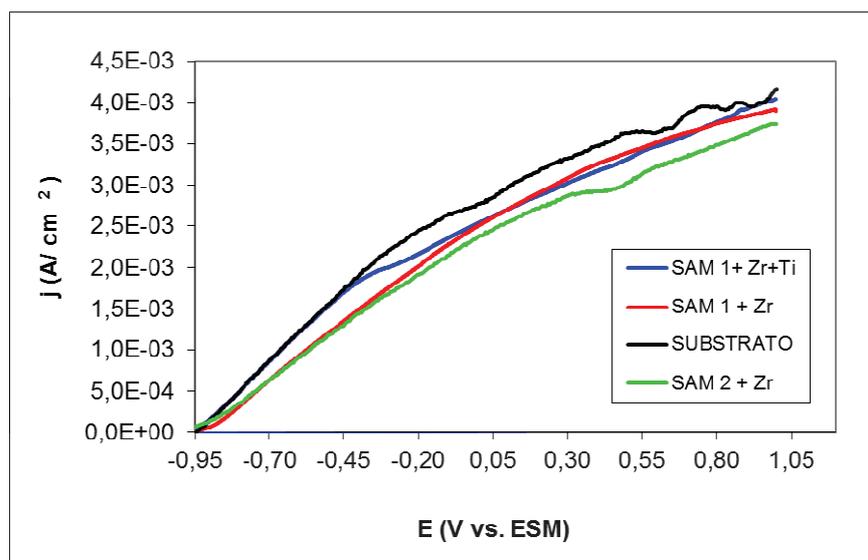


Figura 66: Curvas de polarização potenciodinâmica anódica do aço carbono apenas polido e quando tratado com: SAM 1 + Zr, SAM 1+Zr+Ti e SAM 2+Zr, em H_2SO_4 0,01 mol/L, *v. v.* de 1 mV.s^{-1} .

Ao avaliar a figura 66 é possível visualizar que os três sistemas de tratamento desenvolvidos proporcionam proteção à corrosão para o aço carbono, visto que a densidade de corrente obtida para a amostra do substrato sem tratamento é maior que as demais amostras, nesta faixa de potencial estudado. A diferença entre os valores de densidade de corrente para as demais amostras é pequena, não sendo significativa para comparação entre os diferentes revestimentos.

A figura 67 mostra o diagrama de espectroscopia de impedância eletroquímica para as amostras avaliadas na figura 66.

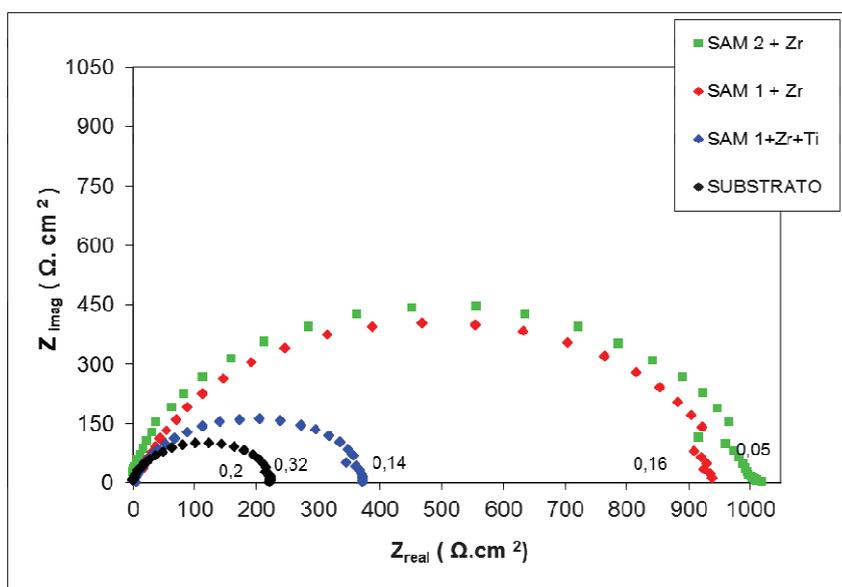


Figura 67: Diagrama de espectroscopia de impedância eletroquímica tipo Nyquist do aço carbono 1008 apenas polido, tratado com SAM 1 + Zr e SAM 1+Zr+Ti e SAM 2 +Zr. Eletrólito estudado de H_2SO_4 0,01 mol/L. Potencial de perturbação de ± 10 mV em relação ao E_{corr} .

Os diagramas de impedância eletroquímica confirmam o resultado de polarização, e ressaltam a diferença expressiva, em termos de resistência a polarização, das amostras tratadas com SAM 1+Zr e SAM 2+Zr em relação ao substrato sem tratamento, assim é possível afirmar que o processo de adsorção de SAM sobre aço carbono, para formação de um filme juntamente com íons zircônio, melhora consideravelmente a resistência à oxidação do aço carbono 1008.

Entre as moléculas estudadas, a SAM 2 se apresenta como uma melhor alternativa para inserção de íons zircônio sobre o aço carbono. Também é interessante relatar que a mistura dos íons zircônio e titânio sobre SAM 1, não melhora as características do filme formado.

7.6.2. Ensaio de corrosão acelerada

Na figura 68 é realizado uma comparação entre os tratamentos desenvolvidos, em relação a análise de corrosão acelerada, para avaliação da aderência da tinta e o filme na superfície do aço carbono.

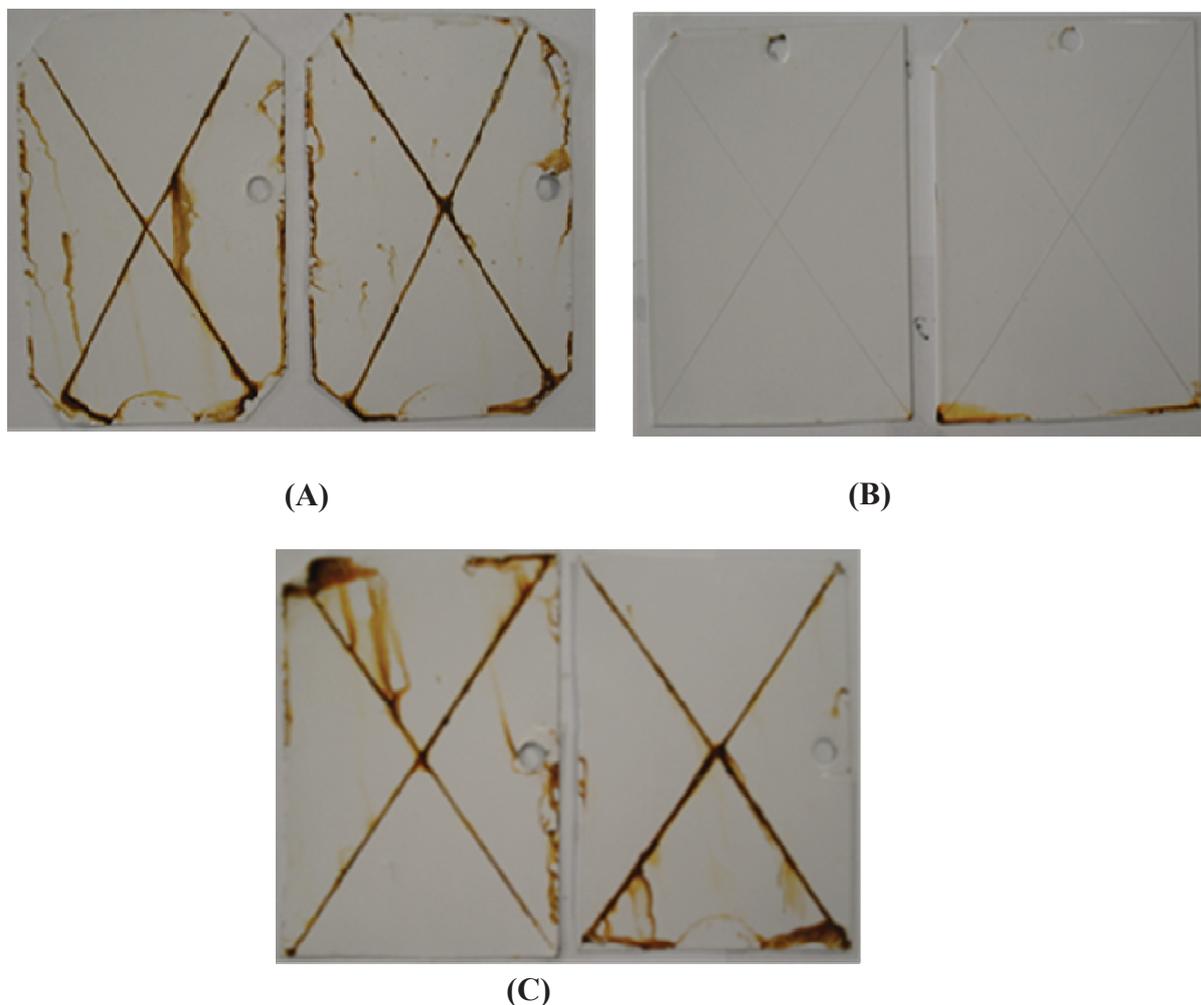


Figura 68: Fotografia do resultado da análise de salt spray, para amostra de aço carbono 1008. Em (A) tratado com SAM 1+Zr e, (B) tratado com o sistema SAM 2 + Zr e (C) SAM 1 +Zr+Ti, pintados com tinta eletrostática pó poliéster branca após o ensaio.

Após as 500 horas de ensaio, é observado na figura 68, que não há deslocamento da tinta, nas três amostras, mostrando que o filme formado pelos processos desenvolvidos proporciona boa aderência da tinta sobre o substrato. Na figura 68 B tem-se o melhor resultado, onde a oxidação por exposição à névoa salina foi muito pequena na região do corte da amostra, evidenciando que o melhor processo, de tratamento do aço carbono 1008 para ancoragem da tinta, é obtido pelo sistema SAM 2+Zr.

CAPITULO VI

8. CONCLUSÕES

- As medidas de E_{CA} mostraram que a auto organização de SAM 1 e SAM 2 ocorre em até 5 minutos de imersão do corpo de prova do aço carbono, em solução contendo o alceno fosfonato.
- As medidas cronoamperométricas mostram que a autorganização da SAM 1 e SAM 2 na superfície do aço carbono é em forma de monocamada. Obteve-se uma energia de adsorção da ordem de 10^3 J/mol^{-1} para a SAM 1 e SAM 2 o que sugere, uma adsorção química.
- A microscopia eletrônica de varredura e a análise de RAMAN mostram a presença da SAM 1 e SAM 2 na superfície do aço carbono.
- A microscopia óptica associada à microscopia eletrônica de varredura sugerem que os filmes de SAM1 +Zr e SAM 2+Zr minimizam os efeitos de porosidade observados nas camadas de fosfato de zinco e fosfato de ferro. Esta menor porosidade sugere um maior efeito protetor à oxidação da superfície.
- Os resultados de salt spray quando os corpos de prova de aço carbono contendo os filmes de SAM 1+Zr e SAM 2+Zr foram pintados com tinta epoxi, apresentaram menor deslocamento da tinta, do que os observados para os fosfatos tradicionais após 500 horas, o que garante que os pre tratamentos desenvolvidos são melhores que os tratamentos atuais de fosfatização estudados.
- Revestimentos com melhores propriedades foram obtidos quando se utiliza a molécula da SAM 2 para ancoragem dos íons zirconila sobre a superfície, do que quando se utiliza a molécula de SAM 1.
- O grupamento fosfato, constituinte das moléculas auto organizáveis avalidas, é responsável pela interação com os íons zirconila, e formação do filme de SAM+Zr, mostrado pelo mapeamento eletrônico e análise de RAMAN.
- O filme de SAM 1+Zr e SAM 2+Zr, apresentaram características eletroquímicas que sugerem a ação inibidora para o aço carbono 1008 em meio ácido e neutro, superior aos tratamentos convencionais de fosfatização e também ao tratamento à base de nanocerâmica comercial.
- Os ensaios eletroquímicos de polarização potenciodinâmica anódica e espectroscopia de impedância eletroquímica mostraram que a inserção do íon TiO^{2+} , no tratamento SAM 1+Zr não melhora as características do filme quanto a proteção a corrosão em meio ácido,

porém pode ser utilizado como pré tratamento do aço carbono para recebimento de tinta eletrostática pó como evidenciado no ensaio de corrosão acelerada.

- Os resultados do presente estudo permitiram concluir que o tratamento com SAM +Zr pode substituir o sistema os sistemas de fosfatização de ferro e zinco, se mostrando como uma nova alternativa para tratamento do aço carbono para recebimento de camadas de tinta.

9. SUGESTÕES DE TRABALHOS FUTUROS

- Realizar a avaliação dos tratamentos propostos para amostras de aço galvanizado;
- Avaliar a inserção de Al_2O_3 em substituição dos íons zirconila no tratamento SAM 1 +Zr, para tratamento do aço carbono.
- Estudar a formação de um filme de SAM formado pela mistura das moléculas de SAM 1 e SAM 2, devido aos tamanhos das cadeias destas moléculas serem diferentes, é possível obter um novo tipo de organização destas moléculas na superfície do aço carbono.

10. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- 1- CHANG, D.; PHUONG, N.V.; LEE, K.; KIM, M. Zinc phosphate conversion coatings on magnesium alloys: A review. **Metals and Materials International**, V.19, P. 273-281, mar. 2012.
- 2-GUANGYU, L.; LIYUAN, N.; JIANSHE, L.; ZHONGHAO, J. A black Phosphate Coating for C1008 Steel. **Surface & Coatings Technology**, v.176, p. 215-221. 2004.
- 3- GUIDETTI, G.; GUIDETTI, C. PlafORIZATION Process for Cleaning, Degreasing, and Phosphating. **Metal Finishing**, v.1, p. 39-43, mar. 2009.
- 4- MORAIS, R. F. **Investigação do tratamento com moléculas auto-organizáveis para substituição da cromatização da liga AA5052H32 no preparo da superfície prévio a pintura**. 2005. Dissertação (Mestrado em Ciência e Tecnologia Nuclear - Materiais). Instituto de Pesquisa Energética Nuclear, São Paulo SP.
- 5-VIEIRA, S.C.A. Técnicas de Proteção Superficial em Metais: Pintura eletroforética Catódica e Pintura a Pó. **Tratamento de Superfície**, v.2 n.136, p.30-35, abril 2006.
- 6-PANNONI, D. F. **Fundamentos da Corrosão**. Pintura Industrial, São Paulo, v.48, n.16, p. 32-35, mar. 2007.
- 7- BLUMENTAL, W. B. **The chemical behavior of zirconium**. Princeton, New Jersey, USA 1958. p.159.
- 8- PETERSON, J. M.; NISSAN, B.. Multilayer sol-gel zircônia coatings on 316 stainless steel. **Surface and Coatings Technology**, v. 86-87, p.153-158, dez.1996.
- 9- RODRIGUES, F.N.A.; BATISTA P.K.; OLIVEIRA, S. A.; VIRGENS, C.F. Influência do pH na co-precipitação reversa do óxido de zircônio. In: 29ª Reunião Anual da Sociedade Brasileira de Química. Aguas de Lindoia. **Resumos SBQ**, 2006.
- 10- VOGEL, A., **Química Analítica Qualitativa**. Mestre Jou, São Paulo. 1981.
- 11- ILHA, C. **Controle analítico dos processos de separação de zircônio e háfnio** 1982. Dissertação (mestrado em Reatores Nucleares de Potência e Tecnologia do Combustível Nuclear) São Paulo SP.
- 12- ALLSOP, R.T. Titanium, Zirconium and Hafnium, **Education Chemistry**, v.21, p. 954-975, 1973.
- 13- BRADLEY, D.C; CLARK, R.J.H.; THORNTON, P. **The chemistry of zirconium and hafnium**, Oxford: Pergamon Press, 1975. 40p.
- 14- ABREU, S.F.; **Recursos minerais do Brasil**. São Paulo, Edgard. 1973.
- 15- ELVING, P.J. **Treatise on analytical chemistry: Theory and practice**. v.2. Interscience Encyclopedia, 1961. p, 72-103.

- 16- FAROUQ F. S.; TUCK G. D. The electrochemical synthesis of organometallic halides of titanium, zirconium, and hafnium. **Canadian Journal of Chemistry**, v. 58, p.1673-1677, fev. 1980.
- 17- RICCI, E. Simultaneous determination of zirconium and hafnium in solutions by x-ray fluorescence spectrometry. **Analytical chemistry**, v.52, p.1708-1710, set. 1980.
- 18- ELINSON, S.V.; PETROV, K.I. **The Analytical Chemistry of Zirconium and Hafnium**. Ann Arbor: Humphrey Science Publishers. 1969, 243p.
- 19- MAILEN, J.C.; HORNER, D.E.; PIH, N.; ROBINSON, S.M. Solvent extraction chemistry and kinetics of zirconium. **Separation Science Technology**, vol.15, p. 959-73, mai. 1980.
- 20- BUZEA, C.; PACHECO, I.I.; ROBBIE, K. Nanomaterials and nanoparticles: Sources and toxicity. **Biointerphases**, v. 2, p.17-71, jan. 2007.
- 21- MUKHERJI K. Anil **Analytical chemistry of zirconium and hafnium**. Pergamon Press, Oxford, 1970.
- 22- SHIVER, D. F.; ATKINS P. W.; LANGFORD C. H. **Inorganic Chemistry**. 3ª edição. Oxford: Oxford University Press, 1999.
- 23- COTTON, F.A.; WILKINSON, G. **Química Inorgânica**. Rio de Janeiro: Livros Técnicos e Científicos Editora S.A., 1978.
- 24- ULMAN A., **Organic thin films and surfaces: directions for the nineties**. Academic Press: New York, 1995, 392 p.
- 25- ARAMAKI K.; SHIMURA T. Preparation of a one-dimensional polymer film on passivated iron by modification of a carboxylate ion self-assembled monolayer with octyltriethoxysilane for preventing passive film breakdown. **Corrosion Science**, v. 46, n.10, p.2533-2548, out. 2004.
- 26- MAEGE I.; JAEHNE E.; HENKE A.; ADLER H.-J.P.; BRAM C.; JUNG C.; STRATMANN M. Self-assembling adhesion promoters for corrosion resistant metal polymer self-assembling adhesion promoters for corrosion resistant metal polymer interfaces. **Progress in Organic Coatings**, v.34, p.1-12, jul.1997
- 27- BAIN C.D.; TROUGHTON E.B.; EVAL. Y.T.; WHITESIDES G.M.; NUZZO, R.G. Formation of monolayer films by spontaneous assembly of organic thiols from solution onto gold. **Journal of the Chemical Society**, v.111, p.321-335, abril 1989.
- 28- ULMAN A., Formation and structure of self assembled monolayers, **Chemical Reviews**, v.96, n.4, p.1533-1544, abril 1996.
- 29- TROUGHTON, E.B.; BAIN, C.D.; WHITESIDES, G.M.; NUZZO, R.G.; ALLARA, D.L.; POTER, M.D. Monolayer films prepared by the spontaneous self-assembly of symmetrical and unsymmetrical dialkyl sulfides from solution onto gold substrates: Structure, properties, and reactivity of constituent functional groups. **Langmuir**, v. 4, p.365-384, mar. 1988.

- 30- ULMAN A.; KATABY, G.; WHITE, H.; KING, A.; SKOLOV J. Self-Assembled Monolayer of Alkanesulfonic and phosphonic Acids on Amorphous Iron Oxide Nanoparticles. **Langmuir**, v.15, p. 7111-7115, set. 1999.
- 31- SZURKALO, M. **Investigação do efeito de moléculas auto-organizáveis na resistência à corrosão da liga de alumínio 1050**. 2009. 113p. Dissertação (Mestrado em Ciências e Tecnologia de Materiais) Instituto de Pesquisa Energética Nuclear, SP.
- 32- DANIEL, S.Y.; SOUZA, S.; ASSIS, S.L.; SANTOS, W.I.A.; COSTA, I. Efeito de moléculas auto organizáveis na resistência à corrosão da liga AA2024-T3. **Tecnologia em Metalurgia, Materiais e Mineração**, v.6, n.3, p. 130-135, mar. 2010.
- 33- FREE, M.L.; WANG, W.; RYU, D.Y. Prediction of corrosion inhibition using surfactants. **Corrosion Science**, v. 60, n.9, p. 837-844, set. 2004.
- 34- PEBERE, M. N.; DUPRAT, M.; DABOSI, F.; LATTES, A.; SAVIGNAC, A. Corrosion inhibition study of a carbon steel in acidic media containing hydrogen sulphide and organic surfactants. **Journal of Applied Electrochemistry**, v.18, p. 225-231, set. 1988.
- 35- FREE, M. Understanding the effect of surfactant aggregation on corrosion inhibition of mild steel in acidic medium. **Corrosion Science**, v.44, p. 2865-2870, dez. 2002.
- 36- MANIASSO N.; Ambientes micelares em química analítica, **Química Nova**, v.24, p.87-93, abril 2001.
- 37- HEIMEL, G.; ROMANER, L.; ZOJER, E. BREDAS, J.L. The interface energetics of self-assembled monolayer on metals, **American chemical Society**, v. 41, p. 721-729, mai.2008.
- 38- WANG, D.; YUHUA, N.; HUO, Q.; TALLMAN, D.E.; Self assembled monolayer and multilayer thin films on aluminium 2024-T3 substrates and their corrosion resistance study. **Thin Solids Films**, v.471, p.177-185, jan. 2005.
- 39-UHLIG, H.; REVIE, R. W. **Corrosion and corrosion control: an introduction to corrosion science and engineering**. New York: Wiley Interscience, 2008.
- 40- PALANIVEL, V.; HUANG, Y.; OOIJ, W,J. Effects of addition of corrosion inhibitors to silane films on the performance of AA2024-T3 in a 0.5M NaCl solution. **Progress in Organic Coatings**, v. 53 p. 153-168, 2005
- 41- SILVA, D. K.; RIBAS, G. C. B.; CUNHA, M. T.; AGOSTINHO, S. M. L.; RODRIGUES, P. R. P. Benzotriazole and tolytriazole as corrosion inhibitors of carbon steel 1008 in sulfuric acid. **Portugaliae Electrochimica Acta**, Portugal, v. 24, p. 323-335, out. 2006.
- 42- NUZZO, R.G.; ALLARA,D.L. Adsorption of bifunctional organic disulfides on gold, **Jornal American Chemistry Society**, vol. 105, p. 4481-4483, jun.1983.
- 43- MAOZ R., SAGIV, J. On the formation and structure of self-assembling monolayers I. A comparative ATR-wettability study of Langmuir-Blodgett and adsorbed films on flat substrates and glass microbeads. **Journal of Colloid and Interface Science**, v.100, p.465-496, ago.1984.

- 44- GOODING J. J.; MEARNS, F.; WENRONG Y.; JINGQUAN, L. Self-Assembled Monolayers into the 21st Century: Recent Advances and Applications. **Electroanalysis**, v.15, p. 81–96, feb. 2003.
- 45- PESSOA, C. A.; FREIRE, R. F.; KUBOTA, L. T. Emprego de monocamadas auto-organizadas no desenvolvimento de sensores eletroquímicos. **Química Nova**, v. 26, n. 3, p. 381-389, jun. 2003.
- 46- ZHOU H. J.; DENG, Y. C.; SI, H. S.; WANG, E. S. Zirconia electrodeposited on a self-assembled monolayer on a gold electrode for sensitive determination of parathion **Microchimica Acta**, v. 172, p. 207-215, fev. 2006.
- 47- MANDLER, D. Formation, Characterization, and Applications of Organic and Inorganic Nanometric Films. **Israel Journal of Chemistry**, v. 50, p. 306–311, set.2010.
- 48- QUAN, Y.; GUANGNENG, Z.; KAUSTUBH, C.; JUNGHYUN, C. Mechanical Behavior of Ceramic/SAM Bilayer. **Coatings Materials Research Society**, v. 844, p. 9, jan.2005.
- 49- GUODONG, L.; YUEHE L. Electrochemical Sensor for Organophosphate Pesticides and Nerve Agents Using Zirconia Nanoparticles as Selective Sorbents. **Analytical Chemistry**, v.77 p.5894–5901, ago.2005.
- 50- BANCZEK, E.P.; TERADA, S.L.; ASSIS, I. COSTA I. Caracterização eletroquímica da liga de alumínio AA 2024-T3 com filme de moléculas auto organizáveis. In: CONGRESSO BRASILEIRO DE ENGENHARIA E CIÊNCIA DOS MATERIAIS, 18, 2008, Porto de Galinhas, PE. Resumo: CBECiMat. 2008.
- 51- APARNA R.; MANISH D.; GOUZMAN I.; GAWALT, S.E. Formation of Self-Assembled Monolayers of Alkylphosphonic Acid on the Native Oxide Surface of SS 316L. **Langmuir**, v.22, p. 6469–6472, jul.2006.
- 52- SILVA, D. P. B. **Desenvolvimento de estruturas do tipo bi-camada baseadas em camadas auto-organizadas e polianilina para a proteção contra a corrosão de ligas de alumínio**. 2010. Dissertação (mestrado em Fisico-Química) Instituto de Química São Carlos. SP.
- 53- PECEQUILO V. C.; PANOSSIAN, Z. Estudo do mecanismo de eletrodeposição do cobre a partir do HEDP por meio da técnica eletroquímica de medição do potencial de circuito aberto. In: CONGRESSO BRASILEIRO DE CORROSÃO, INTERCORR, 30, 2010 Fortaleza. Resumo: ABRACO, 2010.
- 54- AWARD, H. S. The effect of zinc-to-HEDP molar ratio on the effectiveness of zinc-1, hydroxyethylidene-1,1 diphosphonic acid in inhibiting corrosion of carbon steel in neutral solutions, **Anti-Corrosion Methods and Materials**, v. 52, p. 22-28. 2005.
- 55- THISSEN P.; VALTINER M.; GRUNDMEIER G. Stability of Phosphonic Acid Self-Assembled Monolayers on Amorphous and Single-Crystalline Aluminum Oxide Surfaces in Aqueous Solution. **Langmuir**, v. 26, p.156-164. 2010.
- 50- LAGIER, T.; FEUILLADE, G.; MATEJKA, G. Interactions between copper and organic macromolecules: determination of conditional complexation constants. **Agronomy for Sustainable Development**, v. 20, p. 537-547, ago. 2000.

- 56- DELUCHAT, V.; BOLLINGER, C. J.; SERPAUT, B.; CAULLET, C. Divalent cations speciation with three phosphonate ligands in the pH-range of natural waters. **Talanta**, v. 44, p. 897-907, maio 1997.
- 57- CABRAL, S. U. **Avaliação da proteção de filmes de inibidor de corrosão através do estudo comparativo entre o sinergismo de Zn^{2+} e Ca^{2+} com o ácido 1,1-hidroxietilideno difosfônico**. 2008. Dissertação (Mestrado em Engenharia de Materiais) Universidade Federal do Rio de Janeiro, RJ.
- 58- BISPO, S.F. C. **Fosfatos e fosfonatos metálicos como catalisadores em processos oxidativos**. 2008. Dissertação (mestrado química orgânica e produtos naturais). Universidade de Aveiro Portugal.
- 59- REZNIK, L.Y. **Estudo do mecanismo de inibição do ácido 1,1- hidroxietilileno difosfônico (HEDP) em presença de íons Zn^{2+} por meio de medidas eletroquímicas e modelagem molecular**. 2003. Tese (doutorado em Engenharia de Materiais e Metalúrgica) Universidade Federal do Rio de Janeiro, RJ.
- 60- AWARD, H.S. The effect of zinc-to-HEDP molar ratio on the effectiveness of zinc-1, hydroxyethylidene-1,1diphosphonic acid in inhibiting corrosion of carbon steel in neutral solutions. **Anti-Corrosion Methods and Materials**, v. 52, n.1, p. 22–28, jan.2005
- 61- RAJENDRAN, S.; APPARAO, B.V.; PALANISWAMY, N. HEDP-Zn: a potential inhibitor system for mild steel in low chloride media. **Anti-Corrosion Methods and Materials**, v. 47, p. 83-87, 2000.
- 62- KALMAN, E.; VARHEGYI, B.; BAKÓ I.; FELHSSI F.; KARMON H.; SHABAN J. Corrosion Inhibition by 1 -Hydroxyethane- 1,1 -diphosphonic Acid An Electrochemical Impedance Spectroscopy Study. **Journal Electrochemical Society**, v.141, n.12, dez. 1994.
- 63- RAJEDRAN, S.; AMALRAJ, J. A.; SAHAYARAJ, W.; RATHISH, J. ANTHONY, N.; PALANISWAMY, N. Mutual Influence of HEDP and SDS - Zn^{2+} System on Corrosion Inhibition of Carbon Steel. **Transactions of the SAEST**, v.40, p. 35-39, fev. 2005.
- 64- KANIMOZHI, A.S.; RAJENDRAN, S. Inhibitive Properties of Sodium tungstate- Zn^{2+} System and its Synergism with HEDP. **International Journal of Electrochemical Science**, v. 4, mar. 2009.
- 65- OLIVEIRA, M.F.; Caracterização físicoquímica do aço carbono fosfatizado em H_2SO_4 0,1 mol/L 2003. Dissertação (Especialização em Físicoquímica). Universidade Estadual do Centro Oeste, PR.
- 66- AMERICAN SOCIETY FOR TESTING MATERIALS: **Standard test method of salt spray (Fog) testing**. Philadelphia, 1993. (ASTM B117-90).
- 67- OLIVEIRA, M.F.; **Processo de fosfatização a base de ferro II contendo tolitriazol para aço carbono**. 2008. Dissertação (Mestrado em Química) Universidade Estadual do Centro Oeste Unicentro, PR.

- 68- MAZALI, O. I.; ALVES, L.O.; GIMENEZ, F.I. Estudo por espectroscopia MICRO-RAMAN dos mecanismos de separação de fase em vidros fosfatos de metais de transição. **Química Nova**, v. 32, n.7 p. 1956-1960, ago. 2009
- 69- BRANDÃO, S. L. **Síntese e caracterização de nanocompósitos de pet com fosfatos híbridos de zircônio lamelares**. 2006. Tese (doutorado ciência e tecnologia de polímeros). Instituto de Macromoléculas da Universidade Federal do Rio de Janeiro RJ.
- 70- RODRIGUES, P.R.P. **Ação do Benzotriazol como inibidor de corrosão para o aço inoxidável austenítico 304 em meio de H₂SO₄ 2M empregado como solventes água e mistura água-etanol**. 1993. Dissertação (mestrado em físico-química). Universidade de São Paulo SP.
- 71- TOMEN, F.E. **Aplicação de turfa em estudo de adsorção de metais pesados**. 2003. Monografia (Especialização em físico química). Universidade Estadual do Centro Oeste PR.
- 72- CARDOSO, P.S.; REIS, A. F.; MASSAPUST, C. F. Avaliação de indicadores de uso diverso como inibidores de corrosão. **Química Nova**, v. 28, p. 756-760, jun. 2005.
- 73- COSTA, S.L.F.A. **Ação do inibidor benzotriazol (BTAH) na corrosão do cobre por íons Fe (III) em meio de H₂SO₄ 0,5 M e HCl 1,0M**. 1987. Dissertação (mestrado em físico-química). Universidade de São Paulo SP.
- 74- RODRIGUES, P.R.P. **O benzotriazol como inibidor de corrosão para ferro e ligas ferrosas em meios de ácido sulfúrico**. 1997. Tese (doutorado em físico-química). Universidade de São Paulo SP.
- 75- PRESENTIN, C. S. **Avaliação experimental e teórica de potenciais inibidores de corrosão para aços em ácido clorídrico**. 2005. Tese (doutorado em Ciências da Engenharia metalúrgica e de materiais). Universidade Federal do Rio de Janeiro, RJ.