

**UNIVERSIDADE DE CAXIAS DO SUL - UCS**  
**PROGRAMA DE PÓS GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA DE PROCESSOS E**  
**TECNOLOGIAS**

**AVALIAÇÃO DO EFEITO PROTETIVO DE REVESTIMENTOS DE SILANO**  
**APLICADOS SOBRE SENSORES MAGNETOELÁSTICOS METGLAS 2826MB3**

**Franciele Baggio**  
**Rombaldi**

**Caxias do Sul, 2019.**

Franciele Baggio Rombaldi

Avaliação do efeito protetivo de revestimentos de silano aplicados sobre sensores magnetoelásticos METGLAS 2826MB3, dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Processo e Tecnologias da Universidade de Caxias do Sul, visando obtenção de grau de Mestre em Engenharia de Processos e Tecnologias, orientação de Lilian Vanessa Rossa Beltrami.

Caxias do Sul, 2019.

Dados Internacionais de Catalogação na Publicação (CIP)  
Universidade de Caxias do Sul  
Sistema de Bibliotecas UCS - Processamento Técnico

R762a Rombaldi, Franciele Baggio

Avaliação do efeito protetivo de revestimentos de silano aplicados sobre sensores magnetoelásticos METGLAS 2826MB3 / Franciele Baggio Rombaldi. – 2019.

103 f. : il. ; 30 cm

Dissertação (Mestrado) - Universidade de Caxias do Sul, Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Processos e Tecnologias, 2019.

Orientação: Lilian Vanessa Rossa Beltrami.

1. Magnetostricção. 2. Corrosão e anticorrosivos. 3. Revestimentos. 4. Detectores. I. Míssell, Frank Patrick, orient. II. Beltrami, Lilian Vanessa Rossa, coorient. III. Título.

CDU 2. ed.: 537.634

Catalogação na fonte elaborada pela(o) bibliotecária(o)  
Michele Fernanda Silveira da Silveira - CRB 10/2334

**“AVALIAÇÃO DO EFEITO PROTETIVO DE REVESTIMENTOS DE SILANO APLICADOS SOBRE SENSORES MAGNETOELÁSTICOS METGLAS 2826MB3.”**

**Franciele Baggio Rombaldi**

Dissertação de Mestrado submetida à Banca Examinadora designada pelo Colegiado do Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Processos e Tecnologias da Universidade de Caxias do Sul, como parte dos requisitos necessários para a obtenção do título de Mestre em Engenharia de Processos e Tecnologias, Área de Concentração: Desenvolvimento de Processos e Produtos Industriais

Caxias do Sul, 12 de julho de 2019

**Orientadores:**

Dr<sup>a</sup> Lilian Vanessa Rossa Beltrami  
Universidade de Caxias do Sul

**Banca Examinadora:**

Prof. Dr. Alexandre Michels  
Universidade de Caxias do Sul

Prof<sup>a</sup> Dr<sup>a</sup> Cleide Borsoi  
Universidade do Vale do Taquari

Prof<sup>a</sup> Dr<sup>a</sup> Eliena Jonko Birriel  
Universidade de Caxias do Sul

## AGRADECIMENTOS

Em primeiro lugar gostaria de agradecer a Deus, pois sem ele nada seria possível.

Ao Prof. Dr. Frank Patrick Missell e a minha orientadora, Dr<sup>a</sup>. Lilian Vanessa Rossa Beltrami, por todos os conhecimentos compartilhados, por todo o tempo e os esforços dedicados a esta pesquisa.

A Universidade de Caxias do Sul, ao PGPROTEC e ao CNPQ pela oportunidade de agregar conhecimentos através desta pesquisa.

Ao meu marido, Samuel Henrique Rombaldi, por toda a compreensão e parceria de sempre.

Aos colegas de laboratório Mateus Beltrami e a Joana Pasquali pelos auxílios e explicações.

A minha mãe Maria Borella Baggio, por compreender a ausência em diversas ocasiões durante este processo.

A Dr<sup>a</sup> Sandra Raquel Kunst, pelos ensinamentos e apoio inicial da pesquisa.

Aos professores que fizeram parte da banca de plano de trabalho: Dr<sup>a</sup> Eliena Jonko Birriel e a Dr<sup>a</sup> Mariana Roesch Ely, pelas contribuições indispensáveis a pesquisa.

Aos professores que fizeram parte da banca de qualificação: Dr<sup>a</sup> Eliena Jonko Birriel e ao Dr. Diego Piazza, pelas contribuições e observações indispensáveis para a pesquisa.

Aos professores que fizeram parte da banca da dissertação: Dr<sup>a</sup> Eliena Jonko Birriel, Dr<sup>a</sup> Cleide Borsoi e Dr Alexandre Michels. Por suas contribuições indispensáveis.

Meus sinceros agradecimentos a todos que estiveram ao meu lado durante esta pesquisa.

## LISTA DE FIGURAS

Figura 1: Evolução da produção e aquisição anual de leite no Brasil (2007 à 2016). (IBGE, 2016.).....	19
Figura 2: Diagrama global de bloco de um biossensor. (Adaptado de SHRUTHI <i>et al.</i> , 2014.) .....	25
Figura 3: Princípio de operação de um biossensor magnetoelástico. (Adaptado de LI <i>et al.</i> , 2012). .....	27
Figura 4: Esquema do método <i>melt-spinning</i> . (METGLAS, 2018).....	29
Figura 5: Exemplos de corrosão. (ICZ, 2018).....	32
Figura 6: Diagrama de Pourbaix Para Ferro. (CEBELCOR, 1987).....	33
Figura 7: Direções para cálculo do ângulo de contato. (Adaptado de LUZ <i>et al.</i> , 2008). .....	34
Figura 8: Leitura de frequência de sensor magnetoelástico com e sem filme de ouro. (Adaptado de MENTI <i>et al.</i> , 2016). .....	36
Figura 9: Estrutura química de mono-silano funcional (a), bis-silano funcional (b) e Bis-silano não funcional (c). (MAISONNAVE, 2010). .....	39
Figura 10: Estrutura química do BTSE. (SIGMA-ALDRICH, 2017). .....	41
Figura 11: Estrutura química do GPTMS, (SIGMA-ALDRICH, 2017).....	42
Figura 12: Mecanismo de ligação de (a) mono-silicato, (b) bis-silicato BTSE - 1,2- bi(trietoxisilil)etano. (Adaptado de BELTRAMI, 2017). .....	42
Figura 13: Estrutura química do alcóxido reticulador MAP. (SIGMA-ALDRICH, 2017). .....	43
Figura 14: Processo sol-gel. (Adaptado de (BAGGIO, 2011; FRANKE 2009; ALFAYA e KUBOTA 2002, A. POYRAZ <i>et al.</i> , 2008)). .....	45
Figura 15: Reações de hidrólise de silanos. (ALOTHMAN, 2012).....	46
Figura 16: Representação esquemática do processo <i>dip coating</i> . (Adaptado de BAGGIO, 2011). .....	48
Figura 17: Representação esquemática do processo <i>sputtering</i> . (DAVID 2015). ....	49
Figura 18: Fluxograma das etapas da pesquisa.....	50
Figura 19: Dispositivos de aplicação e cura dos filmes de silano.....	54
Figura 20: Gráficos das amostras estudadas obtidas a partir de ensaios de FTIR. ...	58
Figura 21: Imagens obtidas através da espectroscopia óptica das amostras	

estudadas apenas com o filme de silano, sendo: B1 e G1 imagens com 5x de aproximação; B2 e G2 imagens com 20x de aproximação; B3 e G3 imagens com 40x de aproximação. ....	60
Figura 22: Micrografia por MEV-FEG, obtidas das amostras estudadas. ....	62
Figura 23: Imagens de MEV-FEG com EDS obtidas das amostras estudadas. ....	63
Figura 24: Rugosidade obtidas por AFM das amostras sem revestimento. ....	64
Figura 25: Rugosidade obtidas por AFM das amostras com revestimento BTSE e MAP. ....	65
Figura 26: Rugosidade obtidas por AFM das amostras com revestimento GPTMS e MAP. ....	65
Figura 27: Microscopia MEV-FEG pós teste de aderência das amostras estudadas. ....	67
Figura 28: Microscopia MEV-FEG após teste de aderência da amostra de filme B. ....	68
Figura 29: Microscopia MEV-FEG após teste de aderência da amostra com o filme G. ....	69
Figura 30: Ângulo de contato obtido pós revestimento. ....	71
Figura 31: Resultados da análise de espectroscopia de impedância eletroquímica para as amostras após (a-c) 1 e (b-d) 24 horas de imersão em solução de NaCl 0,05 M. ....	72
Figura 32 – Imagens obtidas através da espectroscopia óptica das amostras estudadas com o filme de silano com uma camada posterior de ouro, sendo: BAu1 e GAu1 imagens com 5x de aproximação; BAu2 e GAu2 imagens com 20x de aproximação; BAu3 e GAu3 imagens com 40x de aproximação. ....	74
Figura 33: Imagens obtidas através da espectroscopia óptica das amostras estudadas apenas com o filme de ouro, sendo: MAu1 imagem com 5x de aproximação; MAu2 imagem com 10x de aproximação; MAu3 imagem com 20x de aproximação; MAu4 imagem com 40x de aproximação. ....	75
Figura 34: Imagens obtidas através MEV-FEG com EDS da amostra BAu. ....	77
Figura 35: Imagens obtidas através MEV-FEG com EDS da amostra GAu. ....	79
Figura 36: Imagens obtidas através de analisador de rede em ar. ....	81
Figura 37: Imagens obtidas através de analisador de rede em leite desnatado. ....	82
Figura 38: Imagens obtidas através de analisador de rede em leite semi-desnatado. ....	83

Figura 39: Imagens obtidas através de analisador de rede em leite integral. ....	84
Figura 40: Imagens obtidas através de analisador de rede em PBS.....	86

## LISTA DE TABELAS

Tabela 1: Relação eletroquímica por componente. ....	35
Tabela 2: Nomenclatura adotada para a descrição das amostras estudadas. ....	52
Tabela 3: Caracterização dos principais pontos do ensaio de FTIR. ....	58
Tabela 4: Rugosidades das amostras estudadas. ....	65
Tabela 5: Ângulos de contatos e desvio médio das amostras estudadas. ....	71
Tabela 6: Relação de frequências por componente e meio, em 1 e 24 horas de contato. ....	87
Tabela 7: Análise simplificada dos resultados obtido nos ensaios deste estudo. ....	90

## **LISTA DE QUADROS**

Quadro 1 – Parâmetros de qualidade do leite integral tipo A. ....	18
---	----

## SIGLAS, TERMOS E ABREVIações

ABS	- Poli(acrilonitrila-butadieno-estireno);
AFM	- Microscopia de Força Atômica
Ar	- Argônio
Au	- Ouro
B	- Fita Magnetoelástica Revestida com BTSE e MAP
BAu	- Fita Magnetoelástica Revestida com BTSE e MAP, Segunda Camada de Ouro
BTSE	- 1,2 – bi(etoxisilil)etano
CBT	- Contagem de Células Totais
CCS	- Contagem de Células Somáticas
Co	- Cobalto
CPP	- Contagem Padrão em Placas
Cr	- Cromo
ECS	- Sensor de Calomelano
EDS	- Espectroscopia Dispersiva de Energia
EIE	- Ensaio de Impedância Eletroquímica
EMBRAPA	- Empresa Brasileira de Pesquisa Agropecuária
EUA	- Estados Unidos da América
Fe	- Ferro
FTIR	- Espectroscopia de Infravermelho por Transformada de Fourier
G	- Fita Magnetoelástica Revestida com BTSE e MAP
GAu	- Fita Magnetoelástica Revestida com GPTMS e MAP, Segunda Camada de Ouro

GPTMS	- 3-(Glicidiloxipropil) trimethoxisilano
IBGE	- Instituto Brasileiro de Geografia e Estatísticas
IN	- Instrução Normativa
LCMIC	- Laboratório Central de Microscopia
LPOL	- Laboratório de Polímeros
M	- Fita Magnetoelástica
MAP	- 3- (Trimetoxisilil)propilmetacrilato
MAPA	- Ministério da Agricultura, Pecuária e Abastecimento
Mau	- Fita Magnetoelástica com Revestimento de Ouro
ME	- Magnetoelástica
MEV-FEG	- Microscopia Eletrônica de Varredura por Emissão de Campo
MMA	- Metacrilato de Metila
Mo	- Molibidênio
MPTS	- 3-metacriloxi-propil-trmetoxi-silano
Ni	- Níquel
NR	- Norma Regulamentadora
O	- Oxigênio
PACVD	- Deposição Física em Fase Vapor Assistida por Plasma
PBS	- Phosphate Buffered Saline
PECVD	- Deposição Química em Fase Vapor Assistida por Plasma
PEI	- Polietilenoimina
Ra	- Rugosidade Média
RBQL	- Laboratórios de Controle de Qualidade do Leite
RIISPOA	- Regulamento de Inspeção Industrial e Sanitária de Produtos de Origem Animal

Rms	- Rugosidade Quadrática Média
Rq	- Rugosidade Média Quadrática
RS	- Rio Grande do Sul
Ry	- Rugosidade Máxima
Rz	- Rugosidade Máxima
Si	- Silício
TEOS	- Tetraetoxisilane
UCS	- Universidade de Caxias do Sul
UFC/MI	- Unidade Formadora de Colônia por Mililitro
UV	- Radiação Ultravioleta
Zn	- Zinco

## SUMÁRIO

<b>1</b>	<b>INTRODUÇÃO</b> .....	<b>15</b>
1.1	OBJETIVO GERAL.....	16
1.2	OBJETIVOS ESPECÍFICOS .....	16
<b>2</b>	<b>FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA</b> .....	<b>17</b>
2.1	LEITE CRU BRASILEIRO .....	17
2.2	SENSORES MAGNETOELÁSTICOS .....	21
2.3	BIOSENSORES.....	24
2.4	LIGAS MAGNETOELÁSTICAS .....	28
2.5	CORROSÃO.....	30
2.6	REVESTIMENTOS PROTETIVOS.....	36
2.7	REVESTIMENTOS HÍBRIDOS.....	39
<b>2.7.1</b>	<b>BTSE - 1,2-bi(trietoxisilil)etano.....</b>	<b>41</b>
<b>2.7.2</b>	<b>GPTMS - 3-(Glicidiloxipropil) trimethoxisilano .....</b>	<b>41</b>
<b>2.7.3</b>	<b>MAP -3- (Trimetoxisilil)propilmetacrilato.....</b>	<b>42</b>
<b>2.7.4</b>	<b>Combinação destes alcóxidos de silício em filmes .....</b>	<b>43</b>
2.8	MÉTODO SOL-GEL .....	45
<b>2.8.1</b>	<b>Aplicação por imersão - <i>dip coating</i>.....</b>	<b>47</b>
2.9	DEPOSIÇÃO METÁLICA POR <i>SPUTTERING</i> .....	48
<b>3</b>	<b>MATERIAIS E MÉTODOS</b> .....	<b>50</b>
3.1	MATERIAIS .....	50
3.2	MÉTODOS .....	51
<b>3.2.1</b>	<b>PREPARAÇÃO DA SOLUÇÃO SOL-GEL E DO SUBSTRATO .....</b>	<b>51</b>
<b>3.2.2</b>	<b>APLICAÇÃO E CURA DOS FILMES.....</b>	<b>51</b>
<b>3.2.3</b>	<b>CARACTERIZAÇÃO QUÍMICA DO FILME .....</b>	<b>53</b>
3.3	CARACTERIZAÇÃO DAS AMOSTRAS .....	53
<b>3.3.1</b>	<b>Caracterização das amostras da etapa 1 .....</b>	<b>54</b>
<b>3.3.1.1</b>	<b><i>Propriedades morfológicas</i> .....</b>	<b>54</b>
<b>3.3.1.2</b>	<b><i>Propriedades físico-químicas</i> .....</b>	<b>55</b>
<b>3.3.1.3</b>	<b><i>Propriedades eletroquímicas</i> .....</b>	<b>56</b>
<b>3.3.2</b>	<b>Caracterização das amostras da etapa 2 .....</b>	<b>56</b>
<b>4</b>	<b>RESULTADOS E DISCUÇÃO</b> .....	<b>58</b>
4.1	CARACTERIZAÇÃO DO FILME.....	58
4.2	CARACTERIZAÇÃO DE PROPRIEDADES DOS FILMES PARA A ETAPA	

1	.....	59
4.2.1	<b>CARACTERIZAÇÃO POR MICROSCOPIA ÓPTICA.....</b>	<b>59</b>
4.2.2	<b>Caracterização por microscopia MEV-FEG.....</b>	<b>61</b>
4.2.3	<b>Caracterização morfológica por microscopia de força atômica (AFM) .....</b>	<b>64</b>
4.2.4	<b>Caracterização por aderência com MEV-FEG.....</b>	<b>66</b>
4.2.5	<b>Caracterização por molhabilidade.....</b>	<b>70</b>
4.2.6	<b>Caracterização de propriedades eletroquímica.....</b>	<b>71</b>
4.3	<b>CARACTERIZAÇÃO DE SENSORES COM SEGUNDA CAMADA DE OURO E ANALISADOR DE REDE.....</b>	<b>73</b>
4.3.1	<b>CARACTERIZAÇÃO POR MICROSCOPIA ÓPTICA.....</b>	<b>74</b>
4.3.2	<b>Caracterização por MEV-FEG.....</b>	<b>76</b>
4.3.3	<b>Caracterização por analisador de rede.....</b>	<b>80</b>
4.3.3.1	<b><i>Caracterização em meio de ar</i></b>	<b>80</b>
4.3.3.2	<b><i>Caracterização em meio de leite desnatado</i></b>	<b>81</b>
4.3.3.3	<b><i>Caracterização em meio de leite semi-desnatado</i></b>	<b>83</b>
4.3.3.4	<b><i>Caracterização em meio de leite integral</i></b>	<b>84</b>
4.3.3.5	<b><i>Caracterização em meio de PBS</i></b>	<b>85</b>
4.4	<b>ANÁLISE SIMPLIFICADA DOS RESULTADOS.....</b>	<b>89</b>
5	<b>CONCLUSÃO.....</b>	<b>92</b>
6	<b>BIBLIOGRAFIA.....</b>	<b>94</b>

## RESUMO

*Ligas magnetoelásticas podem ser utilizadas como sensores porque não necessitam de ligações elétricas diretas, o que facilita seu uso em diferentes meios. Contudo, a facilidade das ligas de sofrer oxidação devido à alta concentração de ferro em sua composição principal, impõe o estudo de revestimentos que protejam-na da corrosão. Considerando que a sensibilidade de sensores magnetoelásticos são diretamente influenciadas por sua massa, é importante que o filme protetivo seja fino e que proteja efetivamente o substrato do sensor. Filmes com alcóxidos de silício oferecem uma proteção física atóxica à liga, podendo ser utilizada em diferentes meios. Visando a utilização deste sensor como um possível sensor funcionalizável, para uso em detecção de bactérias em leite cru, este estudo teve como objetivo avaliar a proteção à corrosão oferecida por algumas combinações de filmes de silanos, avaliando também seus comportamentos em diferentes tipos de leite através do analisador de rede. Portanto, este estudo avaliou algumas características importantes de proteção à corrosão através de duas formulações. Foi utilizado uma mistura de 10% (v/v) alcóxido de silício, 15% (v/v) alcóxido reticulador, 15% água deionizada e 60% álcool etílico P.A. As soluções foram aplicadas após 24 horas de silanização, com o tempo de imersão de 1min em solução sol-gel, emersão por dip-coating e cura de 1h em estufa a 120°C. A pesquisa dividiu-se em duas etapas, na primeira as amostras foram de 4x20 mm e foram avaliadas apenas com os filmes de silano, na segunda etapa as amostras tinham 1x5 mm e foram avaliadas também amostras com uma segunda camada de ouro por sputtering. As avaliações foram realizadas através da microscopia óptica, microscopia de varredura com emissão de campo (MEV-FEG), microscopia de força atômica (AFM), ângulo de contato, espectroscopia de impedância eletroquímica (EIE) e análise de frequência. Os filmes formados não apresentaram defeitos como rachaduras ou trincas, forneceram nivelamento de camada e resistência à corrosão compatível com a aplicação de sensor. O comportamento protetivo dos filmes são similares em todos os tipos de leite avaliados. A pesquisa salientou ainda, que mesmo com a adição de uma camada de ouro sobre a camada de silano, a proteção à corrosão dos filmes, apresenta potencial de uso em um futuro sensor funcionalizado.*

**Palavras Chave:** Corrosão, liga magneto-elástica, revestimentos híbridos, sensores.

## ABSTRACT

Magnetoelastic alloys can be used as sensors because they do not require direct electrical connections, which facilitates their use in different media. However, the ease of alloys to undergo oxidation due to the high concentration of iron in their alloy, imposes the study of coatings that protect the alloy from corrosion. Considering that the sensitivity of magnetoelastic sensors are directly influenced by their mass, it is important that the protective film is thin and effectively protects the sensor substrate. Films with silicio alkoxides offer a non-toxic physical protection of the alloy and can be used in different media. Aiming at the use of this sensor as a possible functionalized sensor for use in the detection of bacteria in milk, the research aimed to evaluate the corrosion protection offered by some combinations of silane films, also evaluating their behavior in different types of milk through the analyzer network. Therefore, this study evaluated some important corrosion protection characteristics through two formulations. We used a mixture of 10% silicio alkoxide, 15% alkoxy crosslinker, 15% deionized water and 60% ethyl alcohol PA. The solutions were applied after 24 hours of silanization, with the immersion time of 1 min in sol-gel solution, dip-coating emersion and cure of 1h in an oven at 120°C. The research was divided in two steps, in the first the samples were of 4x20 mm and were evaluated only with the silane films, in the second stage the samples were 1x5 mm and also samples with a second layer of gold were evaluated. The evaluations were: optical microscopy, field emission scanning microscopy (SEM-FEG), atomic force microscopy (AFM), contact angle, electrochemical impedance spectroscopy (EIS) and frequency analysis. The films formed did not show cracking, provided layer leveling and corrosion resistance compatible with the sensor application. The protective behavior of the films are similar in all types of milk evaluated. The research also pointed out that even with the addition of a gold layer, the corrosion protection generated by the films presents potential for use in a future functionalized sensor.

Keywords: Corrosion, magneto-elastic alloy, hybrid coatings, sensors.

## 1 INTRODUÇÃO

A evolução tecnológica é imprescindível para a melhoria do processo de qualidade, redução de custos e de impactos ambientais, melhorarias a agilidade e na variedade de dados para análises, entre outros fatores.

A proposta deste trabalho não é diferente destes conceitos de evolução tecnológica. O desenvolvimento de um sensor não específico, pode ser muito útil em diversos seguimentos como no ramo de alimentos, saúde, controle de qualidade, monitoramento de evoluções bacteriológicas, entre outros.

Para o desenvolvimento deste trabalho observou-se a tendência, não apenas nacional, mas notoriamente mundial, de conciliar a tecnologia para o ganho de tempo e de dados, para um monitoramento mais eficiente tanto na qualidade de matéria-prima, como no monitoramento da qualidade do leite.

Como em diversos seguimentos, a área de laticínios depende de matéria prima de qualidade. Apesar das inovações, este seguimento ainda apresenta defasagem de eficiência, quando comparado com o mercado exterior. Segundo estudo realizado por VILELA *et al.* (2017), o Brasil em 2015 apresentou uma produtividade de 2450 kg de leite/vaca/ano, sendo que a Argentina apresentou no mesmo ano uma produtividade de 5500 kg de leite/vaca/ano e o Canadá 9000 kg de leite/vaca/ano. Este estudo salientou que com melhorias de processo, através da aplicação de tecnologia facilitará o avanço da eficiência de produtividade, sendo salientado neste estudo a utilização de sensores para monitoramento.

Sensores podem facilitar a detecção de dados importantes, mais especificamente sensores magnetoelásticos, é importante entender como eles funcionam e quais os potenciais interventores de eficiência. Estes sensores são capazes de apresentar variações de massa, porém devido a sua liga ser composta de ferro, ela tem a tendência de sofrer o processo de corrosão variando sua massa e impactando diretamente na sua eficiência.

Devido a fragilidade deste modelo de sensor é imprescindível uma avaliação de seu desempenho frente a, assim como um revestimento com potencial de proteção ao substrato, visando manter uma sensibilidade significativa Este estudo busca avaliar a capacidade protetiva de revestimentos com silanos, que sejam capazes de oferecer

a proteção anticorrosiva necessária. E sua real proteção quando em contato com o leite processado nas variações: integral, semi-desnatado e desnatado, com a finalidade de avaliar apenas a composição do leite evitando assim possíveis interferências de possíveis bactérias por exemplo.

## 1.1 OBJETIVO GERAL

O objetivo deste trabalho consiste em desenvolver e avaliar um biossensor não específico, a partir de uma liga magnetoelástica revestida com filme híbrido a base de precursores alcóxidos de silício e ouro, visando avaliar sua capacidade de proteção contra corrosão em diferentes tipos de leite, para uma futura utilização na detecção de bactérias.

## 1.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS

São objetivos específicos deste trabalho:

- a) avaliar as propriedades anticorrosivas dos filmes híbridos, por meio de ensaios eletroquímicos e físico-químicos. A fim de garantir a resistência a corrosão quando em contato com o leite;
- b) testar o sensor não específico quanto a resistência a corrosão em amostras de leite integral, semi-desnatado, desnatado e *Phosphate Buffered Saline* (PBS);
- c) avaliar o carregamento de massa e a sensibilidade dos sensores em um leitor de frequência das amostras, com e sem uma segunda camada de ouro.

## 2 FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA

### 2.1 LEITE CRU BRASILEIRO

A história do leite no Brasil teve início em 1532, quando Martim Afonso de Souza que trouxe 32 bovinos de origem europeia, ancoraram em São Vicente (DIAS, 2012). Essa atividade não exercia grande importância na economia brasileira até 1870, quando uma grande crise se estabeleceu sobre o segmento de café, abrindo a oportunidade de outras áreas produtivas se destacarem. Neste momento o governo inicia a liberação de utilizações de modernização na área leiteira. Este incentivo não teve grande impacto até 1952 quando, finalmente um decreto de Regulamento de Inspeção Industrial e Sanitária de Produtos de Origem Animal (RIISPOA), assinado por Getúlio Vargas, tornou obrigatório o processo de pasteurização do leite. Neste momento também foi criada a classificação do leite, tipo A, B e C, de acordo com as condições sanitárias, processamento, comercialização e a contagem de microrganismos (VILELA *et al.*, 2017).

Este decreto promoveu a busca pela qualidade do produto e vigorou até 1990, quando foi substituído pela portaria 56/1999 do Ministério da Agricultura, onde a qualidade passou a ser regida pela Normativa 51, vigente de 2002 até 2011 (DURR, 2005). Visando se alinhar com os padrões internacionais de controle de qualidade do leite o Brasil substituiu a NR 51 pela Instrução Normativa 62 (IN 62) em 2011, onde os tipos B e C passaram a ser identificados apenas como leite cru resfriado (VILELA *et al.*, 2017).

As análises de qualidade exigidas na IN 62 devem ser realizadas por laboratórios credenciados na Rede Brasileira de Laboratórios de Controle de Qualidade do Leite (RBQL). Amostras de leite devem ser testadas todos os meses e o produtor também deve receber o resultado dos exames. Com esses resultados o Ministério da Agricultura, Pecuária e Abastecimento (MAPA) acompanha a qualidade e pode cobrar as melhorias necessárias (DURR *et al.*, 2005).

Uma análise de qualidade que é atrelado principalmente à higiene da ordenha é a contagem de células totais (CBT), que indica a contaminação no leite expressa em Unidade Formadora de Colônia por mililitro (UFC/ml). Um modo de evitar uma alta

CBT é trabalhar visando a higiene; além de refrigerar o leite o mais rapidamente possível após a ordenha. Não é indicado que o leite se mantenha na propriedade produtora por um período maior que 48 horas de refrigeração (DURR *et al.*, 2005).

A IN 62 traz os controles exigidos de qualidade do leite e a periodicidade: a Contagem Padrão em Placas (CPP) (mensal com médias trimestrais), Contagem de Células Somáticas (CCS) (mensal com médias trimestrais), pesquisa de resíduos de antibióticos (mensal), determinação do índice crioscópico (diário), determinação de teor de sólidos totais e não-gordurosos (diário), determinação da densidade relativa (diário), determinação da acidez titulável (diário), determinação do teor de gordura e a medição da temperatura do leite cru refrigerado (diário). Essa norma também especifica os parâmetros dos controles exigidos, para o leite integral tipo A e pode ser observado na Quadro 1 (MAPA, 2011).

Quadro 1 – Parâmetros de qualidade do leite integral tipo A.

Item de Composição		Requisito	
Gordura (g/100 g)		mín. 3,0	
Acidez, em g de ácido láctico/100 mL		0,14 a 0,18	
Densidade relativa, 15/15oC, g/mL (4)		1,028 a 1,034	
Índice crioscópico:		- 0,530°H a -0,550°H (equivalentes a -0,512°C e a -0,531°C)	
Sólidos Não-Gordurosos(g/100g):		mín. 8,4*	
Proteína Total (g/100 g)		mín. 2,9	
Estabilidade ao Alizarol 72 % (v/v)		Estável	
Contagem Padrão em placas (UFC/mL)		Máx.. 1x10 <sup>4</sup>	
Contagem de Células Somáticas(CS/mL)	De 01.1.2012 até 30.6.2014	A partir de 01.7.2014 até 30.6.2016	A partir de 01.7.2016
	4,8 x 10 <sup>5</sup>	4,0 x 10 <sup>5</sup>	3,6 x 10 <sup>5</sup>

Fonte: MAPA, IN 62 (2011).

A busca da qualidade do leite é necessária, pois é um alimento muito produzido e consumido em todo o mundo. O Brasil produziu 33,62 bilhões de litros de leite em 2016, sendo o Rio Grande do Sul (RS) o segundo maior fornecedor de leite cru para os laticínios do país. O Estado produziu 780 milhões de litros em 2017, além de ser o melhor em eficiência com 3157 litros/vaca/ano em 2016 (IBGE, 2017).

Indicadores do Instituto Brasileiro de Geografia e Estatística (IBGE) de 2017, indicam que a aquisição de leite cru no Brasil, apenas em estabelecimentos com algum tipo de fiscalização sanitária, foi de 5,87 bilhões de litros. O RS segue em segundo lugar de aquisição deste item, com 13,5% da aquisição total brasileira (IBGE, 2017). Ainda segundo dados do IBGE, em 2016 o RS ocupou a primeira colocação na produção de leite, correspondendo a 37% do total de leite produzido no país.

A diferença entre o total produzido no Brasil (33,62 bilhões de litros - apurado pela pesquisa da pecuária municipal) da quantidade de leite cru adquirida por laticínios com algum tipo de inspeção sanitária (23,17 bilhões de litros - apurados pela pesquisa trimestral do leite) revela que cerca de 31% da produção de leite está sem controle da vigilância sanitária. A Figura 1 apresenta um demonstrativo da diferença citada entre os anos de 2007 a 2016.

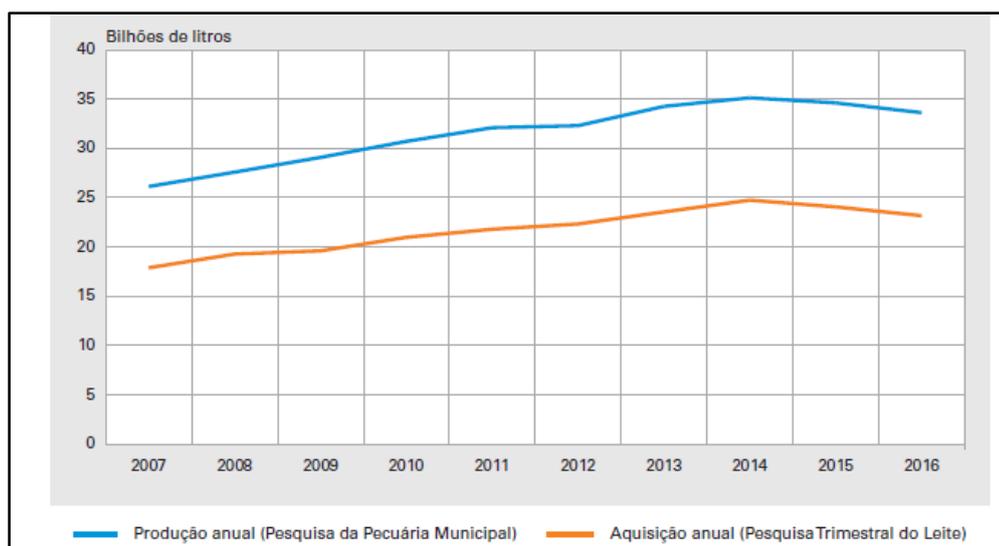


Figura 1: Evolução da produção e aquisição anual de leite no Brasil (2007 à 2016). (IBGE, 2016.)

O leite é conhecido como um alimento, apesar de se apresentar em forma líquida e sua composição ser de 87% água e 13% sólidos. Os sólidos contidos no leite são lipídios (gordura), carboidratos (principal é a lactose), proteína, sais minerais e vitaminas (EMBRAPA, 2016). Esse meio é propício para a proliferação de bactérias, se o leite não for resfriado rapidamente após a ordenha essa proliferação resultará em uma elevação na sua contagem de microrganismos (SILVA *et al.*, 2010).

Segundo a Empresa Brasileira de Pesquisa Agropecuária (EMBRAPA), os sólidos contidos no leite são 5% carboidratos (lactose, galactose e glicose), que é

quem controla a quantidade de água que acompanha a ordenha, 3 a 4% de proteínas dependendo da gordura do leite (caseína principal responsável pela textura do leite), 3,5 a 5,3% de gordura que fica em suspensão no leite e servem como veículos para as vitaminas A, D, E e K (triglicerídeos que são ácidos graxos ligados ao glicerol), sais minerais e vitaminas (cálcio, fósforo, ferro) que mesmo em baixas concentrações possuem uma boa absorvência no organismo devido a presença da caseína (EMBRAPA, 2017).

A composição do leite torna-o leite um ambiente propício a proliferação de bactérias que podem ser prejudiciais à saúde. A NR 51 indicava o controle de bactérias por contagem de colônias por placas, porém a IN 62, solicita o controle de bactérias, mas não deixa claro o método de análise. O método mais utilizado para este controle ainda é o método de contagem por placas, o qual necessita de um período de incubação muito elevado (24-72 horas) e pessoal capacitado. Esse tempo necessário para obter os resultados das análises, pode ser um fator que impacta na ineficiência no método de controle pode ser um dos responsáveis pelos 31% de leite não fiscalizado no Brasil, conforme citado anteriormente.

A produção do leite brasileiro está chegando próximo do ponto conhecido como amadurecimento produtivo, neste momento a tendência é que a tecnologia passe a ser o maior provedor do aumento de produtividade. O número de produtores tende a decair, assim como a mão de obra disponível para esse setor. A área para este cultivo deve estagnar assim como a quantidade de vacas para a ordenha. Neste cenário a tecnologia passa a ganhar mais destaque, conhecida como “pecuária de precisão” e é ela que tende suprir as necessidades do setor, servindo como impulso para a manutenção da produção. Neste momento, sensores de monitoramento de parâmetros físicos e químicos, devem ser inseridos mais significativamente. Os controles inteligentes tendem a suprir a escassez de mão de obra, possibilitando o estudo não apenas do rebanho como um coletivo mas também a produção individual de produção. Gerando dados consistentes para melhorar a análise de causas de perdas, visando uma maior produtividade e maior qualidade do produto (VILELA *et al.*, 2017).

Pesquisas de melhorias tecnológicas para esta área seguem em desenvolvimento constante. Dentre eles o método de detecção de bactérias tem gerado algumas pesquisas. Visando métodos de análise que exijam um intervalo de

tempo menor entre a coleta e o resultado de análise bacteriológico e que possuam a mesma confiabilidade nos resultados. Estão em desenvolvimento procedimentos como: biossensores eletroquímicos, imunoenensaio de campo, imunossensores de microelétrodos, lipídio de biocamada, cromatografia de alta performance, assim como técnicas de imobilização de imunossensores (ARKAN *et al.*, 2015; BASU *et al.*, 2015; DUANGKAEW *et al.*, 2015; GUO *et al.*, 2015).

Dentre as diversas alternativas tecnológicas, há uma linha de pesquisa recente os quais comprovaram que sensores magnetoelásticos, compostos por ligas magnetoelásticas amorfas, respondem ao carregamento de massa em meio líquido (POSSAN, 2016. BELTRAMI, 2017), sendo uma potencial ferramenta para o sensoriamento rápido de microrganismo, por exemplo.

## 2.2 SENSORES MAGNETOELÁSTICOS

Os sensores magnetoelásticos (ME) pertencem a classe dos sensores de ressonância, que são dispositivos analíticos sem marcadores de leitura diretamente integradas no sensor, ou seja, necessitam de um sistema de leitura externa para detectar as oscilações magnéticas causadas pelo meio de análise. Eles respondem ao campo de excitação magnético com oscilações e essa vibração magnética é capturada com o auxílio de uma bobina e possibilita a medição da frequência de ressonância longitudinal (ZENG e GRIMES, 2007). Estes sensores são, normalmente, fitas metálicas com ligas ferromagnéticas específicas e amorfas (ZENG e GRIMES, 2007), onde pode ser acopladas camadas de detecção química ou biológica (LU *et al.*, 2009).

Um material ferromagnético tem a capacidade de deformar-se na presença de um campo magnético externo conhecido como fenômeno de magnetostricção. Como resultado, observa-se um aumento no seu comprimento e uma redução na sua dimensão transversal do fluxo do campo magnético. Essa é uma característica que não se altera com o tempo e nem com a repetição da aplicação de campo magnético no material ferromagnético (GRIMES, 2002; LAKSHMANAN *et al.*, 2007).

Um sensor ME, tem seu retorno magnético captado com o auxílio de uma bobina (*pick-up*) de leitura e transmitido a um computador (JAIN *et al.*, 2001). Esses

sensores vibram com uma frequência (f) específica (LUDWIG *et al.*, 2002) dada na equação (1):

$$f = \frac{1}{2L} \sqrt{\frac{E}{\rho(1-\sigma^n)}} \quad (1)$$

onde:

(f) = frequência específica (Hz)

(L) = comprimento (m)

(E) = módulo de elasticidade (Pa)

(ρ) = massa específica da liga utilizada (Kg/m<sup>3</sup>)

(n) = coeficiente de Poisson

(σ) = influência da razão de Poisson (LIANG *et al.*, 2007).

Estudos realizados em fitas ME do tipo Metglas 2826MB, indicam que o expoente da relação de Poisson (n) corresponde a 1. Isso porque em fitas finas a vibração longitudinal é dominada pelas condições de estresse do material. Este estudo comprovou que os valores calculados e os valores obtidos experimentalmente foram extremamente próximos. Logo pode-se considerar a equação 2 para estudos de variações de frequência (LIANG *et al.*, 2012).

$$f = \frac{1}{2L} \sqrt{\frac{E}{\rho(1-\sigma)}} \quad (2)$$

A sua frequência diminui com o aumento de massa aderida no sensor e pode ser expressa pela equação 3, onde:

(m<sub>o</sub>) = massa original do sensor

(f<sub>o</sub>) = frequência original do sensor (HUANG *et al.*, 2008).

$$\Delta f = -\frac{f_o \Delta m}{2 m_o} \quad \Delta f = f_l - f_o \quad (3)$$

Sendo a sensibilidade (S<sub>m</sub>) um parâmetro importante dos sensores

eletromagnéticos, podemos quantificá-la segundo a equação 4 quanto a variação de massa, sendo que quanto menor a massa inicial do sensor, maior será a sensibilidade do sensor (HUANG *et al.*, 2008).

$$Sm = \frac{\Delta f}{\Delta m} \quad (4)$$

Outro fator que deve ser observado é o fator de qualidade “Q”, onde:  $\Delta s$  é definido como a relação entre a frequência do pico de ressonância em relação a largura do pico de ressonância a meia altura do pico, conforme equação 5 (JOHNSON *et al.*, 2008).

$$Q = \frac{f_0}{\Delta s} \quad (5)$$

O fator Q pode ser afetado pelo meio em que o sensor está inserido, ao imergir sensores à base de silício na água reduz-se a intensidade de ressonância, reduzindo o fator Q isso pode interferir nos resultados da leitura (JEONG *et al.*, 2003).

Os sensores ME podem ser fabricados por diferentes ligas, eles possuem facilidade com a sobreposição de camadas, ou seja, cada liga pode ter uma reatividade diferente em relação a deposição de um biofilme ou revestimento (RUAN *et al.*, 2004). Logo, o estudo das propriedades das ligas ME tem sido de grande importância científica.

Sensores eletromagnéticos apresentam elevada resistência ao choque, sujidade, umidade, radiação, substâncias químicas e vibrações (LEMOS *et al.*, 2012). Com a ampla possibilidades de aplicação destes sensores, diferentes segmentos da indústria otimizaram as pesquisas e suas aplicações. Na saúde, eles podem ser utilizados para as medições de pH gastrointestinais, bem como para detecção de doenças provocadas por vírus e bactérias. Enquanto que no meio ambiente servem para detectar substâncias químicas, como bactericidas; e na área de alimentos, principalmente na detecção de patógenos encontrados nas bebidas destiladas, fermentadas, bem como no leite (MOREIRA *et al.*, 2011).

O sensor ME pode ser revestido por uma camada de material biológico, visando torná-lo específico para alguma análise, sendo então chamado de biossensor

magnetoelástico específico (MOREIRA *et al.*, 2011).

## 2.3 BIOSSENSORES

Biossensores são dispositivos analíticos com a capacidade de detectar microrganismos, combinam componentes biológicos com detectores físico-químicos. Por exemplo os biossensores ME, são biossensores que não possuem marcadores e que produzem um sinal elétrico proporcional em sua magnitude de frequência, sendo constituídos por uma biocamada e um transdutor elétrico, elementos de condicionamento e processamento do sinal elétrico (HIDEAKI *et al.*, 2003).

As técnicas de imobilização de um analito podem ocorrer por: adsorção física (correspondente a ligações iônicas, polar e ligação de hidrogênio), ligação cruzada, por ligação covalente, encapsulamento ou microencapsulamento entre o analito e o agente bioreceptor (YANTASEE *et al.*, 2007).

Paralelamente outros métodos de imobilização têm sido estudados: compostos químicos como glutaraldeído (ligação covalente cruzada), cisteamina (ligação covalente), polietilenoimina (PEI), membrana de acrilamida (aprisionamento) e proteína A (presente na parede celular de cepas de *Staphylococcus aureus*) (FURTADO *et al.*, 2008).

A estabilidade da técnica de imobilização aplicada, determina a confiabilidade do sinal do biossensor (YANTASEE *et al.*, 2007) nesta etapa deve ser otimizado a capacidade de preservação dos sítios ativos da molécula, para que, não ocorra prejuízos nas reações com as amostras de interesse (FURTADO *et al.*, 2008).

O transdutor opera medindo as variações, podendo ser física ou química, decorrentes de reações do analito com o biorreceptor. Ele transforma as energias recebidas em variáveis mensurável, como: massa, carga, calor ou luz (LEE *et al.*, 2008). No caso dos sensores ME, a chegada de um microrganismo corresponde a uma variação de massa que resulta em variação da frequência de ressonância do sensor.

O processamento de sinal detecta as variações, filtra as informações, amplifica e traduz o sinal recebido para um monitor que pode armazenar as informações (PATHAK *et al.*, 2007). Em resumo quando em contato com a bactéria

alvo, o elemento de reconhecimento biológico na superfície do sensor capta as células alvo, resultando em redução na frequência do sensor. A frequência de ressonância é medida remotamente e sem conexões elétricas, usando uma espira que capta o sinal (*pick-up coil*) (CHIN *et al.*, 2014; GUNTUPALLI *et al.*, 2007).

Um esquema de biossensor ME pode ser observado no diagrama de blocos conforme demonstrado na Figura 2, no qual ilustra a sequência do sistema de análise de um biossensor. O substrato (liga ME), que pode estar revestida de metais nobres como ouro (VALSECCHI *et al.*, 2013), recebe em sua superfície uma camada de bioreceptores, que podem ser compostas por DNA, enzima, anticorpo ou microorganismo, de acordo com a receptividade ao analito em questão. A camada biológica pode ser chamada de bioreceptor, pois é nela que o analito será adsorvido (MOREIRA *et al.*, 2011; VALSECCHI *et al.*, 2013).

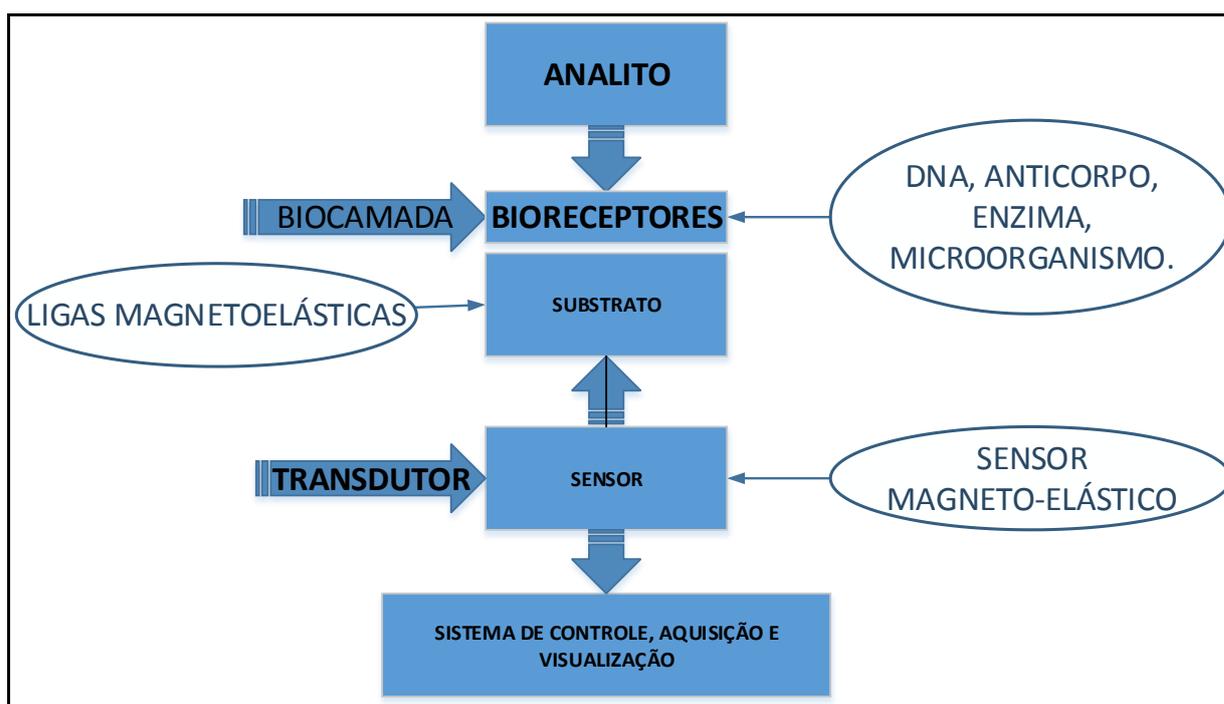


Figura 2: Diagrama global de bloco de um biossensor. (Adaptado de SHRUTHI *et al.*, 2014.)

Os biossensores e suas aplicações são estudadas desde 1962, sendo que os sensores ME já eram utilizados no comércio como sensores anti-roubo, assim como para a detecção de patógenos na área da saúde (POSSAN *et al.*, 2016).

Os biossensores são classificados de acordo com sua biocamada e podem ser do tipo:

- Biossensores enzimático: onde as enzimas são depositadas para trabalhar de elemento receptivo e utilizados para a medição da glicose;
- Biossensores imunobiossensores: nas quais anticorpos ou antígeno são os elementos receptivos, podendo ser utilizados para a detecção de hormônios, bactérias, vírus, pesticidas, entre outros;
- Biossensores celulares: funcionam de maneira semelhante aos sensores enzimáticos, porém, os microrganismos são utilizados como receptores e desta forma os custos são reduzidos no processo de fabricação e como vantagem obtém-se maior estabilidade da atividade catalítica;
- Biossensores eletrolíticos: possuem um elemento biológico que opera como receptor e o transdutor (eletrodo) e pode ser classificados da seguinte forma: amperométrico, condutométrico ou potenciométrico;
- Biossensores ópticos: são utilizados para analisar basicamente a concentração, por meio de testes de absorção, índice de refração, fluorescência, fosforescência, refletividade e comprimento de onda. Suas vantagens são seu tamanho reduzido e a velocidade de resposta;
- Biossensores acústicos: é o mais antigo conhecido como Microbalança de Cristal de Quartzo, aplica-se uma tensão alternada a este biossensor causando uma oscilação no cristal, a frequência gerada é associada a massa e suas constantes elásticas;
- Biossensores calorimétricos: utilizam da variação de temperatura gerada nas reações exotérmicas das enzimas para medir a concentração;

Segundo CHUANMIN *et al.*, 2003, uma utilização possível para biossensores ME de sensor é para o monitoramento de pH no esôfago. Este parâmetro é importante para detectar doenças provenientes de refluxos gástricos. O estômago possui uma pressão maior que a pressão do esôfago, para que o alimento não retorne, existe um diafragma que separa o estômago do esôfago, quando este diafragma não funciona direito os ácidos do estômago retornam pelo esôfago, esse fenômeno é chamado de refluxo. Atualmente, a forma de detecção de refluxo se dá por meio de cateter nasal, um método muito invasivo. A ausência de um cateter nasal melhoraria a tolerância dos pacientes, assim como os daria a possibilidade de manterem suas rotinas

enquanto são monitorados. Por outro lado, os biossensores podem sofrer oxidação, pois seu substrato é de liga metálica e estará exposto em um meio líquido ácido. Para resolver o problema de oxidação, (CHUANMIN *et al.*, 2003) avaliou sensores ME revestidos com poliuretano, os quais foram submetidos os testes com ácido nítrico puro e resultaram em dois meses de resistência à corrosão.

Medições de hidrocarbonetos, glicose bem como o estudo do comportamento de culturas celulares e contaminantes em alimento e no leite podem ser realizadas com estes sensores (MENTI *et al.*, 2016), a liga tem em sua composição aproximadamente  $Fe_{45}Ni_{45}Mo_3B_7$  e quando revestida por um metal nobre, como o ouro, o sensor pode ser avaliado como um candidato a biossensor para a utilização em seres vivos.

O esquema apresentado na Figura 3 ilustra o princípio de funcionamento de um biossensor ME. Observa-se que a frequência de ressonância do biossensor diminui após a deposição de massa em sua superfície, representada pela adesão dos patógenos alvo na superfície do sensor, provocando um deslocamento no pico de frequência (LEE *et al.*, 2008).

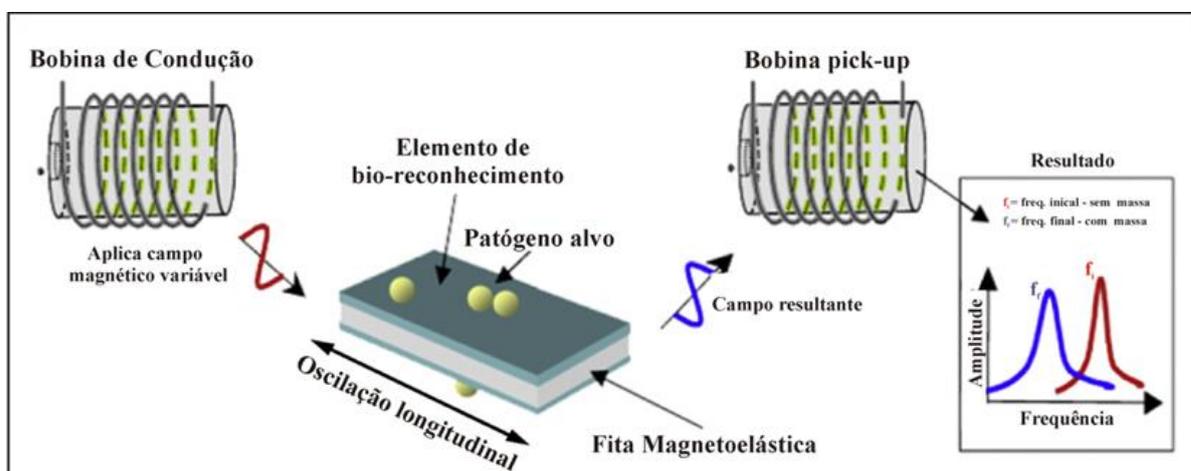


Figura 3: Princípio de operação de um biossensor magnetoelástico. (Adaptado de LI *et al.*, 2012).

Os sensores e biossensores ME podem ser fabricados por diferentes ligas. Cada liga apresenta uma frequência de ressonância própria, além de interação distinta quanto a sobreposição de camadas, ou seja, cada liga pode ter uma reatividade diferente em relação a deposição de um biofilme. Logo, o estudo de diferentes ligas

magnetoelásticas é de suma importância para o bom desempenho do sensor.

## 2.4 LIGAS MAGNETOELÁSTICAS

As ligas ME fazem parte de uma classe de materiais que possuem a propriedade da magnetostricção. Esta característica é um efeito de acoplamento entre a energia magnética e energia elástica obtida em materiais ferromagnéticos. Que quando exposta a um campo magnético externo, apresenta uma resposta magnética (magnetização ou polarização) e uma resposta mecânica (coeficiente magnetoestrutivo) (LACHEISSERIE, 1993).

Os materiais utilizados para a confecção dos sensores ME podem ser de estrutura cristalina ou amorfos. A maior parte deles são constituídos por materiais de estruturas amorfas, que é caracterizado pela falta de ordenação atômica dos cristais, resultando na ausência de defeitos como contornos de grão ou discordâncias. Essa característica juntamente ao tipo de material, resultam em excelentes propriedades físicas e mecânicas. Isto explica o grande interesse no desenvolvimento de novas ligas para aplicações específicas (RIBEIRO, 2005).

Pol Duwez obteve a primeira liga amorfa de um sistema binário de Au-Si, em 1959. Essa liga continha 75% de ouro e 25% de silício e foi considerada o protótipo para ligas amorfas (FONSECA, 2010). A primeira liga amorfa obtida por Duwez, foi obtida por um processo de fundição; após, a liga foi pressionada a passar por uma abertura produzindo um jato sobre um cilindro giratório. Neste caso a taxa de resfriamento necessária para a solidificação sem cristalização foi em torno de  $10^6$  K/s (MOSCON, 2009).

O processo de obtenção das fitas de ligas amorfas é conhecido como *melt spinning* e pode ser observado na Figura 4. Neste processo são geradas duas formas de superfície muito diferentes quando comparadas suas rugosidades. A parte superior da fita há formação de uma superfície lisa, a superfície inferior fica rugosa pois, no decorrer do processo de obtenção da fita essa superfície fica em contato com o meio de refrigeração. Esse resfriamento ocorre de maneira tão rápida que as moléculas de ar ficam aprisionadas na superfície, provocando assim a rugosidade (POIND, 1958).

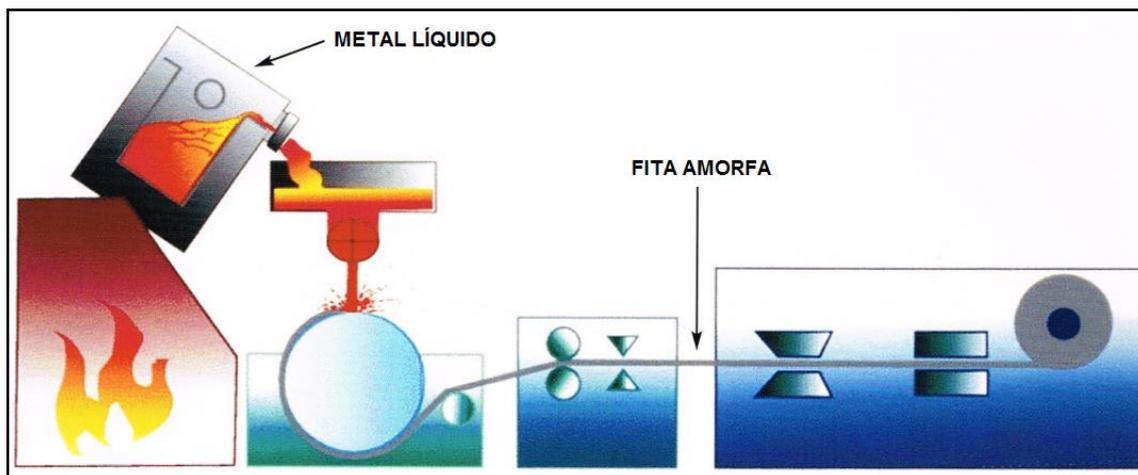


Figura 4: Esquema do método *melt-spinning*. (METGLAS, 2018).

A primeira liga amorfa utilizada comercialmente para a produção de transformadores, partiu da evolução da liga de nome comercial METGLAS 2605. Sua formulação química,  $Fe_{80}B_{20}$ , evoluiu para a liga METGLAS 2605S,  $Fe_{82}B_{12}Si_6$ , que mantinha-se mais estável termicamente, porém, apresenta problemas de cristalização e muitas irregularidades em sua superfície. Em 1978, outra evolução desta liga foi aplicada,  $Fe_{81}B_{13,5}Si_{3,5}C_2$ , que recebeu o nome de METGLAS 2605SC. Em 1981 o primeiro transformador de 15 kV com núcleo de liga amorfa foi fabricado nos Estados Unidos da América (E.U.A). Em 1980 a liga amorfa,  $Fe_{78}B_{13}Si_9$ , foi desenvolvida e é utilizada para diversas finalidades. (FONCECA, 2017).

A empresa Allied Signal dos E.U.A. foi a dona da patente da fita de material amorfo até 2005, ano que espirou sua patente, ou seja, até 2005 ela era a única empresa que podia comercializar este produto. Com o fim da patente a empresa Hitachi passou a comercializar a fita amorfa (2605 HB1), que possuía uma maior densidade de fluxo magnético, que combina menor perda de energia e menos ruído gerado (FONCECA, 2017).

Muitas ligas especiais, de diferentes composições químicas, têm sido desenvolvidas com a finalidade de melhorar alguma característica. Entre estas listas destacam-se os aços silício por apresentarem propriedades adequadas aliadas a um custo relativamente baixo (CORELLA *et al.*, 2007).

Ligas amorfas foram avaliadas por muitos pesquisadores nos anos 70, sendo avaliadas suas propriedades estruturais, mecânicas e elétricas. Hadfield, no início do século XX, estudou as propriedades eletromagnéticas de ferro e silício (Fe-Si), ele

observou que uma diminuição na fragilidade do material ocorria de forma proporcional a adição de silício ao ferro (FONCECA, 2017).

Dentre diversas pesquisas sobre revestimentos protetivos o estudo de DAUDT *et al.* (2013), avaliou a resistência à corrosão de dois filmes diferentes de silanos com dois inibidores de corrosão, ( $\text{CeCl}_3$  e  $\text{CrO}_3$ ), suas avaliações a partir de ensaios de impedância eletroquímica (EIE), apresentaram proteção anticorrosiva ao substrato (aço carbono AISI 1010). Porém observou-se neste estudo que as propriedades poderiam ser melhoradas, se sobre os filmes de silano houvesse outro filme como um filme de cromato.

Outros elementos também são adicionados às ligas para melhorar suas propriedades. Um exemplo é o boro, ele pode, por exemplo, ser adicionado a liga ferro e cobalto (Fe-Co) e como consequência observa-se o refinamento de grãos, auxiliando na tendência de magnetização preferencial ao longo de certas direções cristalográficas (SANTOS, 2013).

As adições de elementos químicos impactam diretamente nas propriedades das ligas ME, como por exemplo, na resistência a corrosão. Manipular a composição da fita ME auxilia para sua máxima eficiência diante de sua aplicação (RUAN *et al.*, 2004; POSSAN *et al.*, 2016). Por este motivo, a identificação dos ambientes que promovem a corrosão nestes materiais, bem como os métodos protetivos mais eficientes para a aplicação requerida, são importantes para o bom desempenho do sensor ME.

## 2.5 CORROSÃO

A corrosão e a oxidação são processos de transformação do metal, onde ele tende a voltar para sua forma física e química normalmente encontrada na natureza. A transformação ocorre por resultantes de atuações do meio em que estão inseridos, aliada ou não a esforços mecânicos. Esses processos resultam na deterioração do material (SCHIAVETTO, 2009; GENTIL, 2011). Segundo SCHIAVETTO, (2009) e GERHARDIES *et al.* (2012), a reposição comercial de aço devido a perdas por corrosão podem chegar em 30% de todo o aço produzido.

A corrosão mais comum é conhecida como “ferrugem”, reação química

comumente encontrada em materiais ferrosos expostos as condições climáticas por um determinado período. Essa corrosão é facilmente reconhecida por sua coloração marrom avermelhada (SCHIAVETTO, 2009).

A corrosão do alumínio gera uma camada de óxido que protege o material da corrosão do ambiente, funciona como um filme, impedindo que fatores externos reajam diretamente com o substrato. Mas nem sempre esse filme é suficiente para conter a corrosão, principalmente quando exposto a meios agressivos como os íons cloretos. A corrosão por pites, por exemplo, foi amplamente estudada e pode-se dizer que o primeiro passo para ele é a ruptura do filme de óxido passivo, em seguida pode ocorrer o crescimento de pites metaestáveis e ainda pode haver o crescimento de pites estáveis maiores. Isso favorece a ruptura do material (PALOMINO, 2007).

Outro exemplo de material com corrosão de efeito protetor são as ligas de aço inoxidável. Sua composição é alterada intencionalmente adicionando elementos como níquel (Ni), cromo, (Cr) e molibidênio (Mo). A resultante dessas alterações são melhorias de propriedades como resistência mecânica e ductibilidade. Esta liga é conhecida por sua resistência à corrosão, mas assim como o alumínio, tem fragilidade quando em contato a substâncias que contenham íons cloro. A corrosão que é mais evidenciada para esta liga é a corrosão por pite, que pode ser chamada de puntiforme (SCHIAVETTO, 2009).

O aço carbono, por outro lado, não possui essa característica de óxido protetivo. Sua composição é basicamente ferro, mas pode ser encontrados à ela elementos como: carbono, fósforo, enxofre, alumínio, manganês, molibidênio, nióbio, vanádio e até titânio (CAPPIOTTO, 2006).

Para CAPPIOTTO (2006) o ferro, com o passar do tempo, quando exposto ao ambiente forma uma película de óxidos, não tão eficiente como os óxidos formados pelo alumínio e as ligas de inox, mas capaz de retardar o processo de corrosão. Portanto, para haver a passivação é necessário que haja a corrosão.

Algumas classificações de formas de oxidação estão ilustradas na Figura 5.

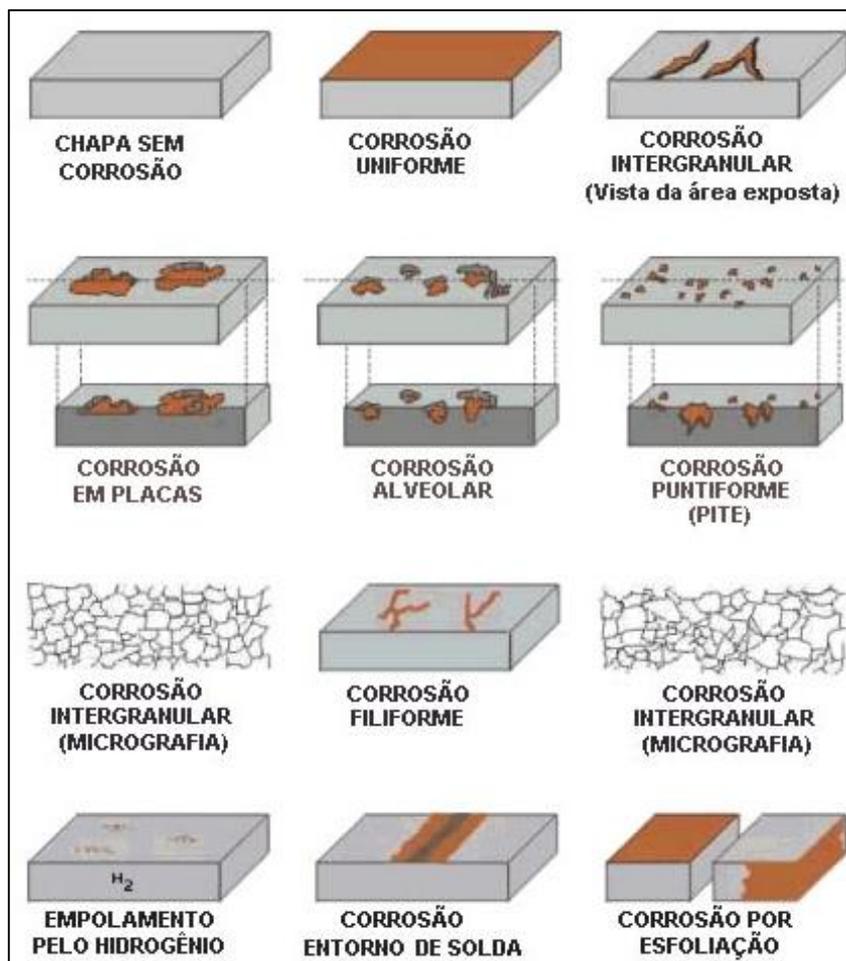


Figura 5: Exemplos de corrosão. (ICZ, 2018).

Os processos de corrosão e de formação de filmes passivos são interferidos diretamente com o pH do meio em que estão inseridos. Assim como a atmosfera a qual estão expostos, o solo, produtos químicos, alimentos, solventes orgânicos, entre outros (SCHIAVETTO, 2009). O diagrama de Pourbaix representa as reações dos metais em diferentes meios, auxiliando assim desde a escolha do material até na determinação de quando ele tenderá a ser substituído. O diagrama de Pourbaix para o ferro, principal componente de ligas ME, como Metglas 2826MB3, está apresentado na Figura 6.

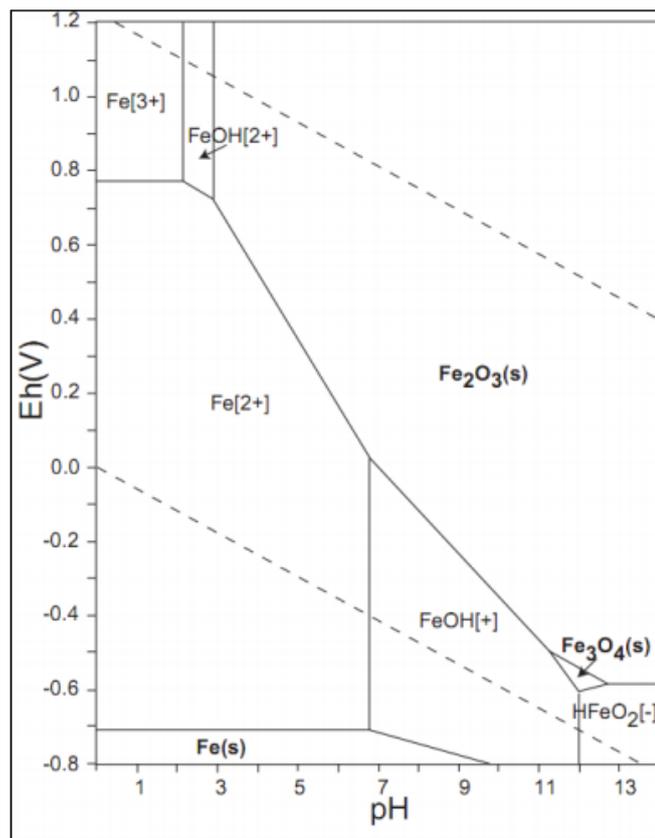


Figura 6: Diagrama de Pourbaix Para Ferro. (CEBELCOR, 1987).

A corrosão pode ocorrer por diferentes agentes e em diferentes meios. A corrosão em meio aquoso é a mais comum, pois neste meio a água é o principal eletrólito, facilitando a transferência de íons e conseqüentemente favorecendo a corrosão (CAPIOTTO, 2006). Em meio líquido, o ferro pode ser oxidado pelo O<sub>2</sub> dissolvido. A concentração de O<sub>2</sub> em meio aquoso é relativamente baixa, ocasionando seu consumo de maneira rápida, o que tende a diminuir a velocidade de oxidação com o tempo (BROWN *et al.*, 2005).

A própria corrosão atmosférica, que também tem considerável incidência, ocorre através da presença de uma camada de água condensada ou adsorvida na superfície do metal (CAPIOTTO, 2006). Uma característica importante para o favorecimento ou retardo do processo de corrosão é a molhabilidade, que consiste na capacidade que um líquido tem de se aderir sobre uma superfície em forma de gotícula. Quanto maior a área de contato com o substrato maior é a capacidade de molhabilidade do fluido na superfície de estudo (NASCIMENTO *et al.*, 2015), o que aumenta a tendência de formação de óxidos.

A molhabilidade de uma superfície depende do equilíbrio das energias nas três interfaces: sólido, líquido e vapor. As energias de coesão (contração da gota) e de adesão (entre as partículas) resultam em uma propriedade denominada molhabilidade (COUTINHO *et al.*, 2007). A adesão de um material sobre outro será tanto melhor quando maiores forem as energias de superfícies envolvidas. As superfícies de contato são a área de maior energia, ou seja, quanto maior o ângulo de contato maior é a molhabilidade (NASCIMENTO *et al.*, 2015).

A descrição teórica do ângulo de contato é dada pela equação de Yang (FORNY *et al.*, 2011) descrita na equação 6, onde:

$\gamma_{SV}$  = tensão interfacial existente entre o sólido e a fase gasosa

$\gamma_L$  = tensão interfacial do líquido

$\gamma_{SL}$  = tensão interfacial existente entre o sólido e o líquido

$\Theta$  = ângulo microscópico de contato.

A Figura 7 ilustra suas localizações.

$$\cos\theta = \frac{\gamma_{SV} - \gamma_{SL}}{\gamma_L} \quad (6)$$

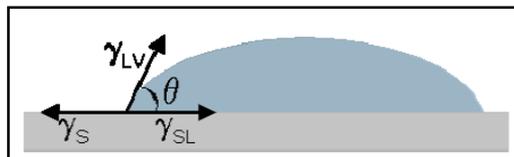


Figura 7: Direções para cálculo do ângulo de contato. (Adaptado de LUZ *et al.*, 2008).

O ângulo de contato resultante deste cálculo indica o grau de molhabilidade, que é classificada como hidrofóbica, para ângulos de 90° até 180°, onde o líquido não molha a superfície, ou hidrofílica, para ângulos de 0° até 90°, onde o líquido molha a superfície (FORNY *et al.*, 2011).

As reações que ocorrem em interfaces eletroquímicas estão associadas com a cinética da reação, natureza da interface, características termodinâmicas e com o carregamento de massa (ALOTHMAN, 2012). Essas reações que ocorrem na interface, com transferência de elétrons são classificadas como reações de oxido-redução (CARVALHO *et al.*, 2006).

Um método de análise de corrosão são os ensaios de impedância eletroquímica que são utilizados com o intuito de avaliar o carregamento de massa, utilizando um sinal senoidal em um amplo intervalo de frequência (GRUNDMEIER *et al.*, 2000). A passagem da corrente eletroquímica corresponde a transição da condutividade aplicada (no eletrodo) e a da condutividade iônica (na solução). Desta forma a corrente também é controlada pela resistência que a solução apresenta e pela impedância da interface entre o eletrodo e a solução (LASIA *et al.*, 2001).

Na Tabela 1 é possível verificar as fórmulas e o comportamento dos principais componentes eletroquímicos que podem ser avaliados através de ensaio de impedância eletroquímica.

Tabela 1: Relação eletroquímica por componente.

COMPONENTE	CORRENTE Vs VOLTAGEM	IMPEDÂNCIA
Resistor	$E = IR$	$Z = R$
Indutor	$E = L di/dt$	$Z = j\omega L$
Capacitor	$I = C de/dt$	$Z = 1/j\omega C$

Fonte: Adaptado de Gamry Instruments, 2016.

As análises dos resultados são realizadas em três fases distintas. Atividades em alta frequência estão associadas a resistência exercida pela solução no eletrólito. Atividades em média frequência estão associadas ao transporte de carga na interface. As atividades em baixas frequências são caracterizadas pelo transporte de massa por difusão, logo os filmes são avaliados na etapa mais lenta (CARVALLHO *et al.*, 2003).

Outra análise de corrosão pode ser executada em um analisador de rede. A Figura 8, refere-se ao estudo de MENTI *et al.* (2016). Este estudo comprovou que sensores com revestimento de ouro (Au) aumentam a biocompatibilidade com microrganismos e que resistem mais ao processo de corrosão quando comparados com a fita ME sem o revestimento de Au. Este estudo salientou a necessidade de um revestimento não tóxico e que resista a perda de massa em meios líquidos pelo período da análise.

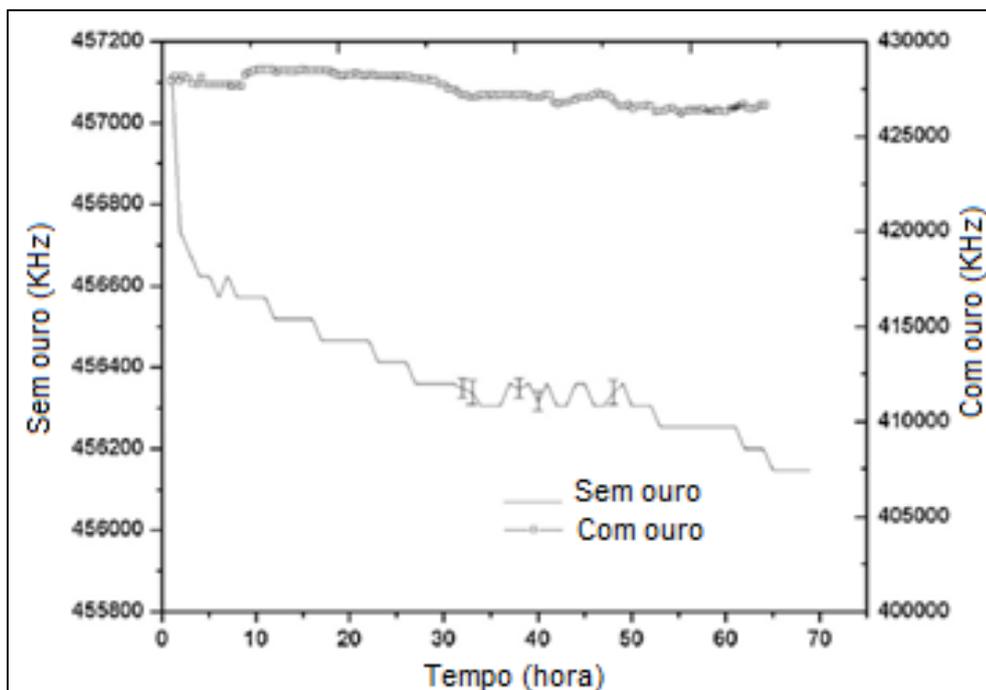


Figura 8: Leitura de frequência de sensor magnetoelástico com e sem filme de ouro. (Adaptado de MENTI *et al.*, 2016).

É evidente a necessidade da aplicação de métodos que protejam e/ou aumentem a resistência a corrosão de materiais metálicos, como por exemplo, por intermédio de revestimentos protetivos, orgânicos ou inorgânicos (PALOMINO, 2007). Neste contexto, dependendo da aplicação dos sensores se faz necessária a proteção superficial para que se obtenha resistência a corrosão, evitando assim sua degradação ou até mesmo a contaminação dos íons metálicos no meio de análise. Neste sentido, silanos organo-funcionais têm sido utilizados como revestimentos protetivos, devido a sua facilidade de interação com a superfície metálica (LEMOS, *et al.*, 2012).

## 2.6 REVESTIMENTOS PROTETIVOS

Revestimentos protetivos tem a finalidade de aumentar a resistência de algum material a corrosão. Trata-se de um filme que protege o substrato da corrosão, seja por barreira química ou física. Os métodos de proteção a corrosão podem ser classificados em três categorias distintas:

- Proteção anódica: processo em que o potencial de corrosão do substrato

é elevado para propiciar a formação de óxidos e hidróxidos criando um filme protetivo sobre o substrato;

- Proteção catódica: processo em que o potencial de corrosão do substrato é reduzido passivando a superfície do mesmo protegendo-o da corrosão. Outra forma de proteger o material catodicamente é utilização de anodo de sacrifício, aplicando placas de materiais menos nobres para que sejam oxidados, preservando assim o substrato;
- Proteção por barreira: consiste em uma proteção física obtida pela aplicação de um filme uniforme que isola o substrato do meio. Por exemplo tintas, óleos e silanos (BAGGIO, 2011; GENTIL, 2011).

Alguns dos métodos de pré tratamento à proteção a corrosão mais conhecidos são fosfatização e cromatização. A fosfatização é um processo de formação de uma camada de conversão à base de fosfato na superfície do substrato. O processo pode ser realizado via imersão com solução ácida, as reações que ocorrem na superfície metálica resultam em uma camada passiva de fosfatos neutros e monoácidos de ferro, zinco ou manganês. Essa camada de fosfato propicia uma grande aderência ao substrato metálico, porém sua resistência à corrosão é menor do que a resistência apresentada pelo processo de cromatização (KUNST, 2011).

A cromatização é um dos métodos mais utilizados. O filme de cromo é formado pelo processo eletroquímico via imersão em solução aquosa de cromatos ou ácidos crômicos, podendo conter catalizadores. Sobre galvanizado pode ser aplicado sobre o metal ou sobre camadas de óxidos ou de fosfatos. É considerado um ótimo método de proteção superficial de corrosão. Porém, durante a formação da camada de cromo, são liberados para o meio vapores e partículas contendo cromo hexavalente, conhecido por ser altamente tóxico. Os processos de galvanoplastia também são conhecidos por sua geração de lodos oriundos dos efluentes do processo (RAMOS, 2009; KUNST, 2011).

O método de proteção à corrosão por barreira consiste na proteção física, obtida pela aplicação de um filme uniforme, como tintas e óleos que, isolam o substrato do meio, inibindo o fluxo de elétrons (BAGGIO, 2011). Outros processos de proteção à corrosão ambientalmente amigáveis os quais são possíveis citar: deposição química em fase vapor assistida por plasma (PECVD), deposição física em

fase vapor assistida por plasma (PAPVD), *sputtering* e filmes de silanos. Estes últimos, são base de muitas pesquisas (DAUDT *et al.*, 2013), pois visam eliminar os passivos gerados pelos processos de revestimento superficiais atuais, como fosfatos e metais pesados (MAISONNAVE, 2010; RAMOS, 2009).

O processo sol-gel normalmente é utilizado para a obtenção de uma solução silanizante (LENZA e VASCONCELOS, 2001), para uma posterior deposição de filmes de silanos por imersão. Estas soluções podem ser realizadas com dois tipos de solventes, água ou álcool (MAISONNAVE, 2010). O filme de silano obtido possui uma rede muito densa e rica de silício (Si) e oxigênio (O), resultando em uma barreira física que dificulta a permeabilidade de fluídos até o substrato (MAISONNAVE, 2010). Segundo RAMOS (2009), a incorporação de micropartículas de SiO<sub>2</sub> ao filme de diferentes bis-silanos resulta em um aumento de Si no filme, aumentando a sua resistência à corrosão (RAMOS, 2009). O processo de silanização pode ser utilizado também para nivelar a superfície do substrato (MAISONNAVE, 2010).

Os resultados obtidos com filmes de 1,2 – bi(etoxisilil)etano (BTSE) são superiores a categoria dos mono-silanos quando avaliado propriedades anticorrosivas. Isso pode ser explicado pela reticulação do filme formado (tridimensionalmente reticulado), pois após a hidrólise eles apresentam o dobro de grupos Si-OH quando comparado aos mono-silanos, e o filme formado é mais homogêneo no bis-silano do que no mono-silano (CAPIOTTO, 2006).

CAPIOTTO (2006) associa a estabilidade dos silanos com o tamanho da cadeia carbônica ligada ao grupo, ou seja, quanto maior a cadeia do silano, maior é a proteção à corrosão. Porém, existe uma elevada diversidade de silanos uma vez que 25% dos elementos terrestres são compostos de silício. Estudá-los é possibilitar um mapeamento de propriedades e identificar uma utilidade para estes elementos tão abundantes e não tóxicos (FONSECA, 2003).

Os alcóxidos de silício são classificados de acordo com suas estruturas moleculares. Elas podem apresentar apenas um átomo de silício e três ligações com o grupo OR por molécula (mono-silanos), ou podem apresentar dois átomos de silício com seis ligações com o grupo OR (bis-silanos), podendo ser funcional ou não funcional, os que apresentam grupos funcionais não reativos com o metil e etil (GABBARDO, 2014). As possíveis estruturas químicas de silanos podem ser visualizadas na Figura 9.

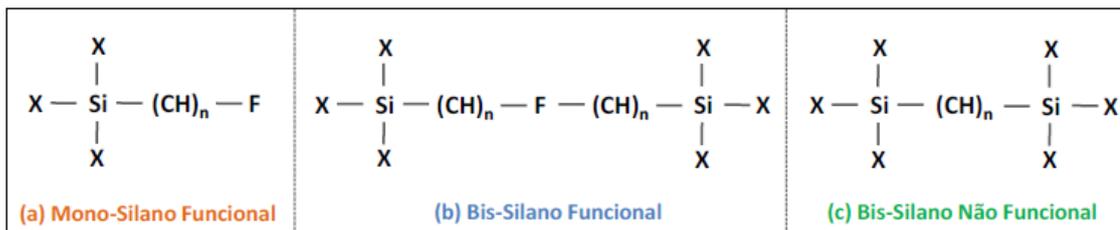


Figura 9: Estrutura química de mono-silano funcional (a), bis-silano funcional (b) e Bis-silano não funcional (c). (MAISONNAVE, 2010).

A definição de qual o tipo de silano a ser usado para a formação dos filmes depende da estrutura química e da composição do mesmo, além das propriedades requeridas para o tipo de utilização desejada. A combinação de silanos pode gerar filmes com resultados protetivos distintos. Estes filmes formados por 2 ou mais silanos são chamados de filmes híbridos. Os filmes híbridos podem ser depositados no substrato de diferentes maneiras: aspersão, pintura ou imersão, sendo que o mais comum deles é a imersão (BAGGIO, 2011).

## 2.7 REVESTIMENTOS HÍBRIDOS

A substituição dos processos alguns de revestimento metálico é base de muitos estudos, e diversos são os motivos que geraram tal interesse. Alguns dos processos de revestimentos geram muito resíduo tóxico, que subentende-se como mais despesas para as empresas, tanto o tratamento dos efluentes quanto à disposição final do lodo gerado. A mão de obra e o ambiente de trabalho requerem muitos cuidados devido a toxicidade dos produtos utilizados para a obtenção do revestimento (JOSÉ N. M e PRADO L.A.S.A, 2005).

Estudos demonstram que revestimentos híbridos (inorgânicos-orgânicos) são possíveis substitutos de alguns revestimentos protetivos atuais. Revestimentos híbridos apresentam ampla gama de aplicações, eles apresentam bons resultados de flexibilidade, dureza e resistência a abrasão, a radiação Ultravioleta (UV) e química (KREGIEL, 2014). Outros fatores como redução de resíduo, abundância de silicatos, facilidade e redução dos custos de processamento, visto que necessitam de menos etapas também alavancaram os estudos nessa área (GABBARDO, 2014).

Estudos de biossensores eletromagnetoelástico são importantes na área de alimentos, ambiente no qual as condições externas influenciam e propiciam a proliferação de bactérias (KREGIEL, 2014).

Alimentos tendem a formar biofilmes, esse conjunto de bactérias tende a se alimentar e se reproduzir no meio em que estão inseridas, essa atividade gera fatores de risco para o alimento, pois podem resultar em oxidação ou degradação do meio onde estão armazenadas, isso pode ser devido aos ácidos exalados pelas atividades microbianas (KREGIEL, 2014).

As propriedades físicas, químicas e mecânicas de organossilanos podem ser adaptadas para que não ocorra a degradação da embalagem de alimentos. Um organossilano é, basicamente, um silano que com ligação de carbono, essa ligação carbono-silício é muito estável e não polar e na presença de um alquilo diminui sua energia superficial, essa característica é conhecida como efeito hidrofóbico. Outra característica muito importante dos organossilanos é a funcionalidade de um grupo orgânico reativo e o grupo inorgânico (KREGIEL, 2014).

Os primeiros organossilanos foram descobertos por Charles Frieel e James Crafts em 1863, a partir de então inúmeros organossilanos foram sintetizados. Suas principais propriedades de modificação de superfície são a hidrofobicidade, hidrofiliabilidade, absorção, orientação e carga. Eles podem ser inseridos em diferentes superfícies como: metal, plástico, vidro, borracha, cimento, granito, poliéster, madeiras, superfícies pintadas, telha, poliacrílico entre outros (KREGIEL, 2014).

Dentre muitos estudos dos organossilanos, vale destacar o estudo onde os pesquisadores Van der Laan e Van der Mei (2006), eles testaram as propriedades antibacterianas do grupo quaternário de organossilanos carregados positivamente. Com um revestimento em borracha de silicone após plasma com grupos de hidroxila na superfície. Esse revestimento foi testado contra uma variedade de diferentes estirpes bacterianas o mesmo também foi submetido a testes de eficácia contra fungos mistos. Com os resultados, o revestimento provou ser biocida.

Os alcóxidos de silício, também chamados de silanos, são comumente utilizados como precursores de revestimentos híbridos. Quando aplicados sobre as superfícies metálicas, estes revestimentos formam um filme reticulado, impedindo assim a permeação de íons inibindo ou retardando o processo de corrosão (GABBARDO, 2014).

Os alcóxidos podem ser hidrolisados tanto em soluções onde o solvente é um álcool quanto soluções que utilizam apenas água como solvente (GABBARDO, 2014). Pode-se ainda haver variação de pH da solução, onde é observado que a formação do filme é mais lenta em meio básico (FONSECA, 2003).

### 2.7.1 BTSE - 1,2-bi(trietoxissilil)etano

O BTSE é um bis-silano não funcional (PALOMINO, 2007), sua natureza é hidrofóbica, portanto utiliza soluções alcoólicas para sua solubilização. O BTSE apresenta uma excelente interação com o metal, formando ligações do tipo silício/oxigênio/metálico (Si – O – M) e sua película é eficiente como barreira à corrosão, por outro lado, não possui uma boa aderência com a camada seguinte, por exemplo, tintas (CAPIOTTO, 2006). Sua fórmula química é  $(C_2H_5O)_3Si(CH_2)_2Si(OC_2H_5)_3$ , e sua estrutura química pode ser visualizada na Figura 10.

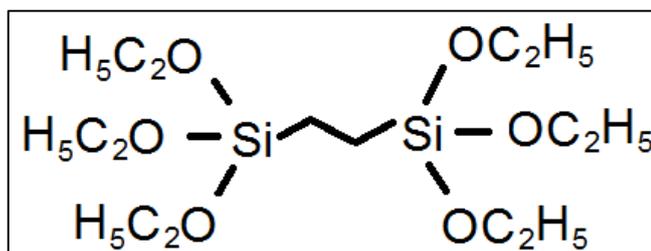


Figura 10: Estrutura química do BTSE. (SIGMA-ALDRICH, 2017).

A taxa de hidrólise do BTSE é alta para solução com pH entre 4 e 6, sendo que, nesta faixa a condensação será baixa e na solução apenas existirão monômeros, o que favorece a reticulação da rede (CAPIOTTO, 2006).

SANTOS *et al.* (2013) avaliaram as características do filme de BTSE quanto a resistência a corrosão em um aço de uma liga de ZnFe. A pesquisa concluiu que filmes com BTSE aumentam a resistência a corrosão do substrato.

### 2.7.2 GPTMS - 3-(Glicidiloxipropil) trimethoxissilano

O GPTMS é um mono-silano funcionalizado que apresenta bons resultados

contra a corrosão. Sua estrutura química pode ser observada na Figura 11. O filme pode ser comparado com o filme de um bis-silicato na Figura 12, onde observa-se que os mono-silanos apresentam maior heterogeneidade e espessuras menores de filmes formados (GABBARDO, 2014).

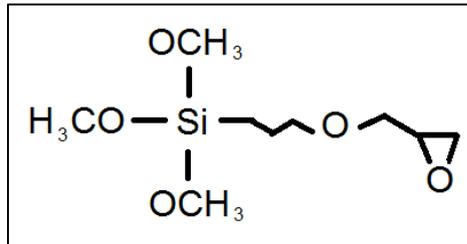


Figura 11: Estrutura química do GPTMS, (SIGMA-ALDRICH, 2017).

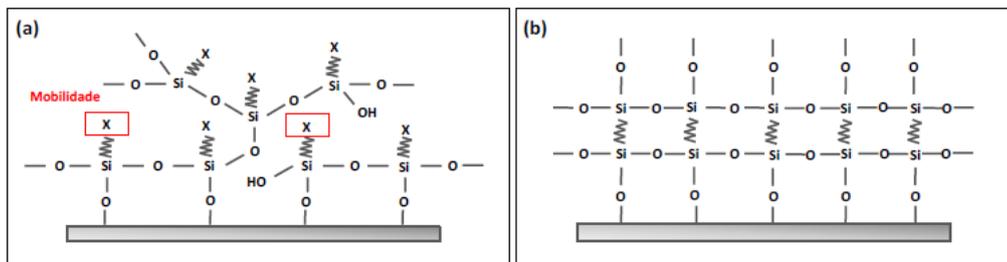


Figura 12: Mecanismo de ligação de (a) mono-silicato, (b) bis-silicato BTSE - 1,2-bi(trietoxisilil)etano. (Adaptado de BELTRAMI, 2017).

TROVATO *et al.*, (2017), avaliou o desempenho do filme GPTMS a fim de desenvolver um revestimento de sensor para pH. Os resultados foram positivos, indicando que o revestimento apresentou estabilidade estrutural, provando que o filme foi capaz de promover a proteção a corrosão necessária para a aplicação.

### 2.7.3 MAP -3- (Trimetoxisilil)propilmetacrilato

MAP é um alcoóxi reticulador que atua como agente de acoplamento, permite ligações estáveis entre fases orgânicas e inorgânicas, auxiliando na espessura de revestimento que pode alcançar alguns  $\mu\text{m}$  de espessura e sem fissuras (KUNS, 2011). Sua estrutura química pode ser observada na Figura 13.

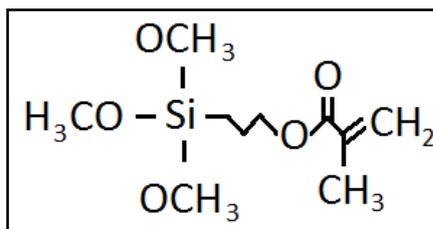


Figura 13: Estrutura química do alcóxido reticulador MAP. (SIGMA-ALDRICH, 2017).

A película uniforme, espessa e sem rachaduras do MAP não auxilia na proteção a corrosão do substrato quando o filme é composto apenas por ele. Porém, estudos revelaram que quando combinados com tetraetoxisilane (TEOS) sua resistência a corrosão melhora significativamente. A mistura TEOS e MAP (10/15%, respectivamente) resultou em um filme mais homogêneo, camada de filme espessa, apresentaram boa biocompatibilidade e com a ausência de citotoxicidade (permitindo o uso na área medicinal) quando avaliado por BAGGIO (2011).

Quanto a formação de filmes contendo MAP e TEOS alguns parâmetros são importantes, como a temperatura de cura dos revestimentos, o pré-tratamento da superfície metálica e o pH da solução de hidrólise (SALVADOR, 2016). SALVADOR (2016) estudou suas características diante a variação de pH da solução de 3 a 6 e temperatura de cura de 90 a 300 °C, principais fatores que podem causar alterações no biofilme formado. O filme formado é denso e hidrofóbico o que impossibilita a permeabilidade de íons para o substrato, aumentando assim a resistência a corrosão. A combinação de alcóxidos de silício permitem melhorias das propriedades finais do filme, portanto muitos estudos são realizados para avaliar combinações diferentes entre silanos (SALVADOR, 2016). Segundo CENDRON (2016), a vantagem de misturar diferentes tipos de silanos, monossilanos com bissilanos, é a combinação das características de cada precursor.

#### 2.7.4 Combinação de alcóxidos de silício em filmes

As características dos silanos geraram muitos estudos de combinações com a finalidade de aprimorar suas propriedades. BEER et al., (2010) analisaram as propriedades dos filmes obtidos com a combinação de metacrilato de metila (MMA)/tetraetoxisilano (TEOS)/3-metacriloxi-propil-trmetoxi-silano (MPTS) com

variações de concentração de cada um deles. As análises eletroquímicas demonstraram que os melhores resultados anticorrosivos foram 1/2/1 e 2/2/1 respectivamente, estes apresentaram resistência de polimerização. Estes estudos também abordaram testes de variação de pH, os melhores resultados foram observados em pH de 5. Outra importante observação realizada foi que quanto maior a quantidade de água mais rápida e eficiente foi o processo de hidrólise (BEER *et al.*, 2010).

Na pesquisa de trabalho de Pilz e Römich sobre ligas metálicas e as combinações híbridas, sintetizaram materiais como GPTMS e outros silanos sobre esculturas de bronze que estavam expostos ao ambiente, os resultados foram de boa adesão e estabilidade.

Aline D'avila Gabbardo (2014), estudou a variação de pH para a solução precursora de silano BTSE com adição de cério (4% silano/48% água/48% álcool etílico). Para pH na faixa de 5 ou maiores o nitrato de cério se demonstrou instável podendo causar heterogeneidades não desejáveis para o filme, para pH menores de 3 o efeito de inibição do cério ficou mascarada, porém quando manipulado a solução na faixa de 4 a propriedade de inibir a corrosão por barreira física ficou mais evidente, parte do cério (Ce)<sup>3+</sup> foi convertido para (Ce)<sup>4+</sup> o qual reage com silanol melhorando a reticulação do filme.

Fernando Santos da Silva (2010) avaliou os resultados da adição de cério nos revestimentos de TEOS/GPTMS, os resultados foram positivos, a reticulação do filme formado foi maior quando comparado a filmes simples de silanos, devido ao aumento da intensidade das bandas de ligações Si-O-Si. Além disso o cério proporcionou melhoria na propriedade de estabilidade térmica, a presença dele aumentou a temperatura de degradação do filme formado em 100 °C. Essa última característica permite a inserção de estudos relacionados com tratamentos posteriores a formação deste filme como pintura.

A formação de filmes híbridos podem ser promovida por diversos métodos, um dos mais utilizados é o método sol-gel por proporcionar facilidade e estabilidade nos parâmetros de trabalho (BAGGIO, 2011; BRUSCIOTTI *et al.*, 2013).

## 2.8 MÉTODO SOL-GEL

O método sol-gel é um método de obtenção de filmes de silano de simples manuseio. O filme é obtido em temperatura ambiente, não necessitando de equipamentos para aquecimento ou retificadores para eletrodeposições. Este método transforma precursores inorgânicos em uma rede orgânica-inorgânica, o que facilita a interação com diferentes grupos funcionais (BEER *et al.*, 2010).

A síntese que ocorre na obtenção do filme de silano pelo método sol gel, pode ser resumida pela transformação de um "sol" para um "gel". O sol é um termo que simplifica uma dispersão coloidal com partículas em solução, esse meio pode ser tanto aquoso como alcoólico, onde as partículas possuem dimensões entre 1 a 100 nm. O termo "gel" é utilizado para simplificar um sistema que pode ser composto por estruturas rígidas de partículas coloidais ou por cadeias poliméricas (ALFAYA e KUBOTA, 2002). A formação do gel depende das condições do meio, mas no geral, elas iniciam sua formação com pequenas ligações que resultam em cadeias ramificadas e tridimensionais, podendo ser visualizadas na Figura 14. Estas cadeias formam sucessivas ligações, aumentando a cadeia original e formando redes sólidas que podem resultar em metade do volume da solução. Essa rede modifica a viscosidade da solução, seu comportamento pode ser comparado com um sólido elástico (ALFAYA e KUBOTA, 2002).

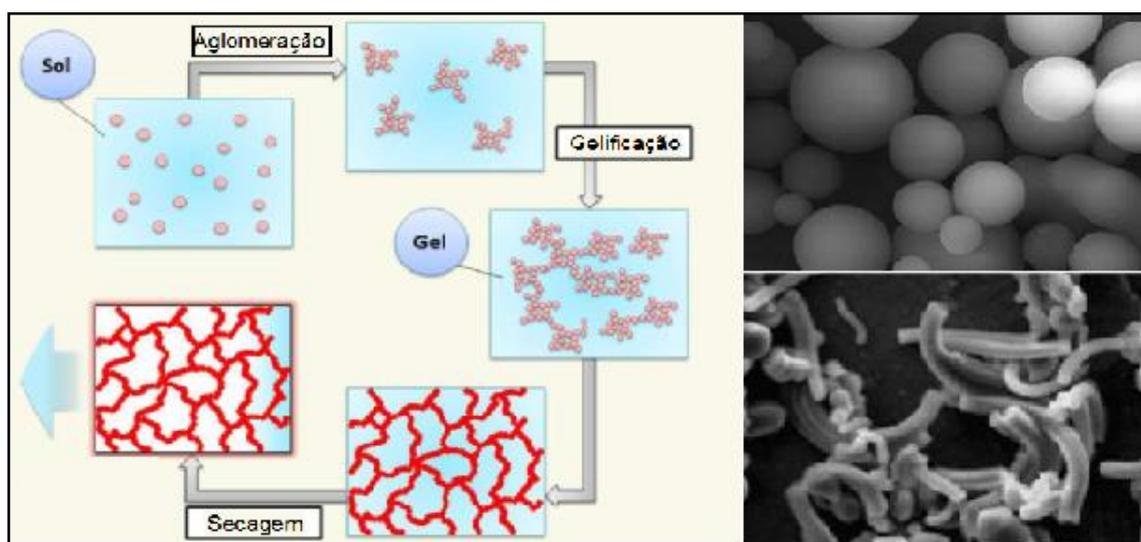


Figura 14: Processo sol-gel. (Adaptado de (BAGGIO, 2011; FRANKE 2009; ALFAYA e KUBOTA 2002, A. POYRAZ *et al.*, 2008)).

A taxa de hidrólise de um silano é muito importante, pois após a hidrólise os silanos são capazes de realizar ligações de condensação, resultando numa leve polimerização. Também podem causar precipitação, prejudicando a função anticorrosiva do filme (CAPIOTTO, 2006; GABBARDO, 2014).

O método sol-gel pode ser realizado com duas classes de precursores, os alcóxidos e os sais como cloretos ( $\text{Cl}^-$ ), nitratos ( $\text{NO}_3^-$ ) e sulfetos ( $\text{S}^{2-}$ ,  $\text{S}^-$ ). A utilização de precursores alcóxidos aparece como a solução mais versátil, pois a etapa de hidrólise ocorre com soluções orgânicas como álcoois. A condensação da solução leva a polimerização e consequentemente a formação de um gel (ALFAYA e KUBOTA, 2002). A hidrólise pode ser observada na Figura 15, onde "R" é um grupo de alquila.

As reações de hidrólise e condensação ocorrem via substituição nucleofílica (ALFAYA e KUBOTA, 2002). A transformação de precursores alcóxidos em óxidos pode ser definida pela maneira que o alcóxido reage com a água. De acordo com as equações da Figura 15 verifica-se que o grupo OH (hidroxila), substitui o grupo OR. Estas reações são afetadas pela relação água/alcóxido, quando essa relação está abaixo da estequiometria de reação favorece a condensação do álcool, porém quando a razão está acima favorece a condensação da água (FRANKE, 2009).

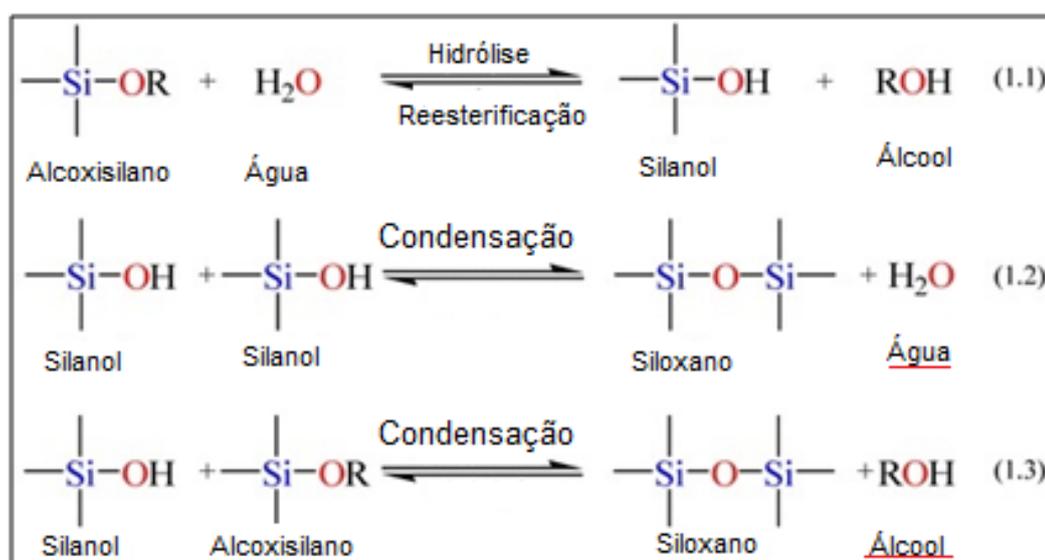


Figura 15: Reações de hidrólise de silanos. (ALOTHMAN, 2012).

O mecanismo de hidrólise é afetado diretamente por diversos parâmetros

como o tipo de solvente utilizado, o catalisador da reação (pode ser um ácido ou uma base), a agitação da solução, a temperatura, os ligantes inseridos na solução, os complexantes e o pH (FRANKE, 2009). Após a hidrólise a solução passa por um processo de condensação de alcoxissilanos monoméricos.

A porosidade gerada na película formada por sol-gel está diretamente ligada aos processos de obtenção do sol-gel como: pH da solução, composição e concentração de catalisador, volume e pureza da água, silicato e a razão molar de "R", o tipo do co-solvente, a temperatura ambiente, o método de secagem entre outras (JERÓNIMO *et al.*, 2007).

Estudos realizados por VILELA *et al.* (2017) avaliaram as características anticorrosivas de filmes formados com silanos nas variações de 24 e 48 horas de período de silanização. Os resultados obtidos através de ensaios de impedância eletroquímica, apresentou os melhores resultados anticorrosivos nos filmes formados com 24 horas de silanização.

O método mais comum de aplicação de filmes de silano é o método de imersão. Este método vem sendo aplicado em diversos estudos nos últimos anos devido a sua facilidade de operação e de replicação, como: LONG *et al.* (2011); VIGNESH *et al.* (2013); GUOXIN *et al.* (2016); BINSABT *et al.* (2019), entre outros.

### **2.8.1 Aplicação por imersão - *dip coating***

Os filmes híbridos podem ser depositados no substrato de diferentes maneiras: aspersão, pintura ou imersão, sendo que o mais comum deles é a imersão (BAGGIO, 2011). O método de imersão conhecido como *dip-coating* é o método mais utilizado devido a sua facilidade e aos bons resultados (GABARDO, 2014) além de seu baixo custo, homogeneidade da solução e a baixa viscosidade (SANTOS, 2013).

A adsorção do filme de silano em substrato metálico é imediato e ocorre por ligação de hidrogênio, não há alteração de espessura do filme com o aumento no tempo de imersão devido à adsorção instantânea do filme na superfície por ligações de hidrogênio (SANTOS, 2013). O processo de *dip coating* está representado na Figura 16.

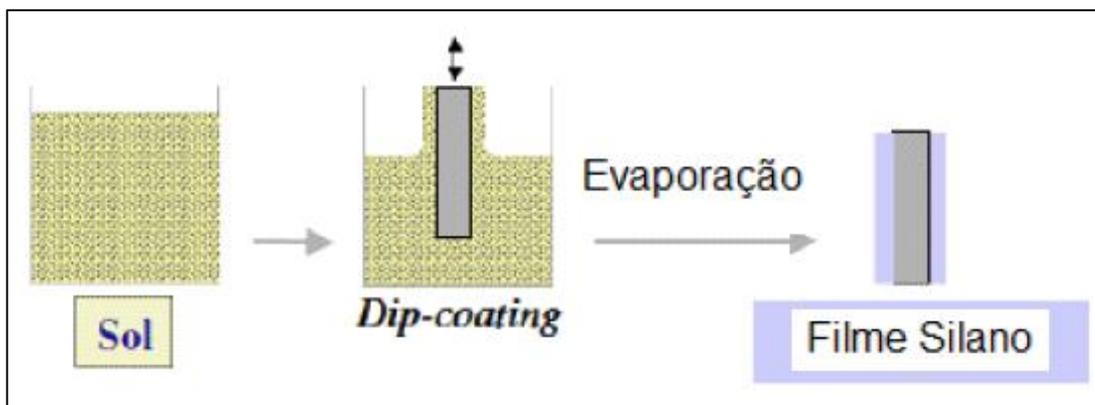


Figura 16: Representação esquemática do processo *dip coating*. (Adaptado de BAGGIO, 2011).

Um substrato é imerso em uma solução sol, as reações de adsorção são imediatas com a formação de ligações de hidrogênio do híbrido com óxidos ou com os hidróxidos presentes na superfície do metal (SANTOS, 2013).

A emersão do substrato deve ser realizado com velocidade constante, pois a deposição ocorre simultaneamente a drenagem, neste momento as ligações de ponte de hidrogênio são convertidas para ligações metalosiloxano (Me-O-Si) e siloxano (Si-O-Si), as moléculas de água ou de álcool são liberadas e o revestimento obtido formam uma rede de siloxano sobre o metal embora sejam mais conhecidos como silanos (GABBARDO, 2014).

Após o filme sofrer condensação entre os grupos de silanos ou ligações cruzadas de silanos o filme pode passar por um processo de cura aumentando a sua característica de resistência a corrosão, este filme pode ainda ser aperfeiçoado com a deposição de mais camadas (GABBARDO, 2014).

## 2.9 DEPOSIÇÃO METÁLICA POR *SPUTTERING*

O princípio de funcionamento deste método, baseia-se numa descarga de íons (normalmente argônio (Ar)) sobre a superfície do alvo. A energia gerada do contato entre eles é forte o suficiente para romper as ligações químicas entre os átomos do alvo, pulverizando-os em todas as direções. Ao entrarem em contato com outra superfície (substrato), perdem a sua energia depositando-se na superfície por adsorção. Formando o filme desejado (PELEGRINE, 2010). A Figura 17 representa

as etapas citadas.

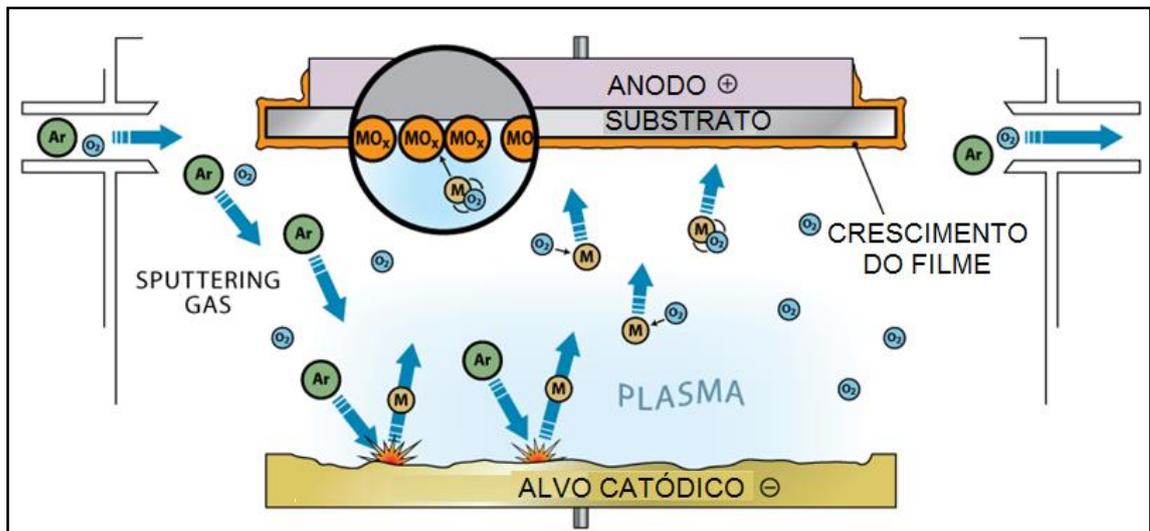


Figura 17: Representação esquemática do processo *sputtering*. (DAVID 2015).

TATSCH (2012) cita algumas vantagens deste método, dentre elas estão: deposição uniforme, filmes com boa aderência, reprodutibilidade e deposição em diferentes materiais.

### 3 MATERIAIS E MÉTODOS

A pesquisa será composta por duas etapas, a primeira visa caracterizar os filmes quanto as suas principais características que são necessárias para o uso de sensor em meio líquido. A segunda etapa consiste na avaliação da resistência à corrosão proporcionada pelos filmes, visando o uso deste sistema de sensor não específico em meio líquido: leite semi-desnatado, desnatado, integral e em uma solução tampão de fosfato salino PBS. Seguindo o fluxograma na Figura 18.

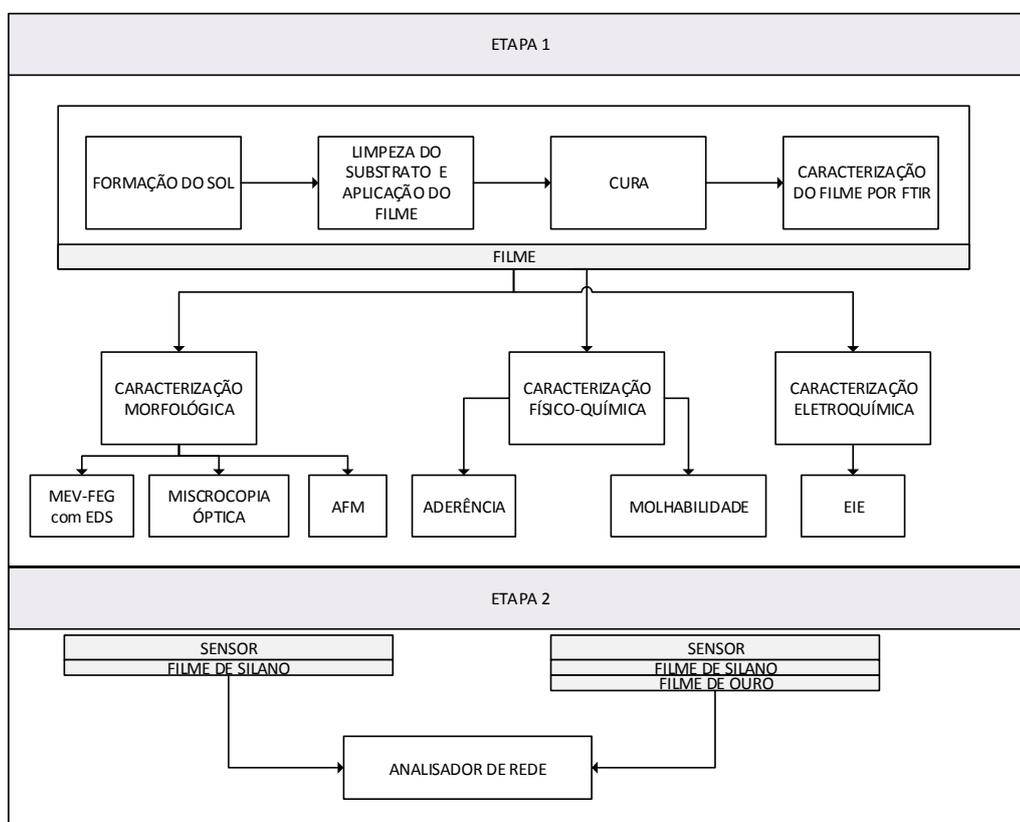


Figura 18: Fluxograma das etapas da pesquisa.

#### 3.1 MATERIAIS

O sensor será composto pela fita ME de nome comercial Metglas 2826MB3 de composição química mássica de  $Fe_{45}Ni_{45}Mo_3B_7$ .

Os filmes híbridos foram obtidos com os silanos BTSE, GPTMS e MAP, todos fornecidos pela Sigma-Aldrich de pureza superiores de 96%.

Para a limpeza da fita ME foram utilizados álcool etílico P.A. da marca Neon.

## 3.2 MÉTODOS

### 3.2.1 PREPARAÇÃO DA SOLUÇÃO SOL-GEL E DO SUBSTRATO

Para a preparação de duas soluções sol-gel, foram adicionados em um Becker de 150 mL, 10 mL da solução a base de precursor alcóxido de silício (BTSE ou GPTMS), 15 mL de solução de MAP, 15 mL de água deionizada e 60 mL de álcool etílico P.A. Após a homogeneização com o auxílio de uma baqueta de vidro, a abertura do Becker foi isolada com plástico filme sendo que a solução ficou desta forma reagindo por 24 horas.

As amostras da liga  $\text{Fe}_{45}\text{Ni}_{45}\text{Mo}_3\text{B}_7$ , com dimensões de 4x20 mm (etapa 1) e 1x5 mm (etapa 2), foram imersas em uma solução de água deionizada e etanol (50% (v/v)) e permaneceram durante 30 minutos em ultrassom e, posteriormente, foram limpas manualmente com um pano de algodão com álcool etílico P.A. As amostras necessitaram ter dimensões diferentes entre as etapas 1 e 2 para possibilitar a análise de suas características em cada metodologia aplicada. Sendo que na etapa 2 as amostras foram testadas basicamente com o tamanho que o sensor deveria possuir para aumentar a sensibilidade no analisador de rede.

### 3.2.2 APLICAÇÃO E CURA DOS FILMES

O processo utilizado para a formação do filme no substrato foi utilizado um sistema de imersão com controle de velocidade baseado em *dip-coating*. O tempo de imersão nas soluções silânicas foi de 1 minuto, com velocidade de emersão de 2,5  $\text{cm}\cdot\text{min}^{-1}$ . A aplicação do filme foi realizada com 4 amostras em cada imersão para a etapa 1 e com 7 amostras em cada imersão para a etapa 2, ambas as etapas foram realizadas com a temperatura ambiente (25 °C), os pHs resultantes das soluções, observados com o auxílio de fita foram 6,0 e 6,5 para GPTMS+MAP e BTSE+MAP,

respectivamente.

Após a aplicação do filme, as amostras ficaram expostas ao ambiente e acomodadas em uma forma de alumínio com a face de maior rugosidade voltada para cima durante 30 minutos, com a finalidade de evaporar os fluidos da solução que ficaram aderidos a superfície.

A cura foi igual para ambas as combinações de filmes. A estufa foi pré-aquecida em 60 °C e após foram colocadas as amostras na estufa, onde ficaram por 60 minutos à temperatura de 120 °C.

Para a etapa 2, algumas amostras foram separadas para a aplicação de uma segunda camada de filme, sendo ela de ouro e aplicada pelo método *sputtering*. A amostra foi submetida a este processo por dois minutos, com corrente de 35 mA e pressão de 0,1 ton, realizados no Laboratório Central de Microscopia (LCMIC) da UCS.

Os resultados das análises seguem com a nomenclatura simplificada visualizada no Tabela 2.

Tabela 2: Nomenclatura adotada para a descrição das amostras estudadas.

AMOSTRA	DESCRIÇÃO	SIGLA
METGLAS 2826 MB3	FITA MAGNETOELÁSTICA	M
BTSE com MAP	FITA MAGNETOELÁSTICA REVESTIDA COM BTSE e MAP	B
GPTMS com MAP	FITA MAGNETOELÁSTICA REVESTIDA COM GPTMS e MAP	G
BTSE com MAP e Ouro	FITA MAGNETOELÁSTICA REVESTIDA COM BTSE e MAP, SEGUNDA CAMADA DE OURO	BAu
GPTMS com MAP e Ouro	FITA MAGNETOELÁSTICA REVESTIDA COM GPTMS e MAP, SEGUNDA CAMADA DE OURO	GAu
MAu	FITA MAGNETOELÁSTICA COM REVESTIMENTO DE OURO	MAu

### 3.2.3 CARACTERIZAÇÃO QUÍMICA DO FILME

Os filmes formados foram avaliados quimicamente através da análise de espectroscopia de infravermelho por transformada de Fourier (FTIR). Para isso, 40 mL da amostra da solução sol-gel foram curadas em estufa a 120 °C em uma placa de Petri. A remoção do solvente foi acompanhada até que não houvesse mais variação da massa, ou seja, até a observação de uma película livre de líquidos. O tempo total de cura foi de 4,5 horas.

O filme curado foi removido da placa com o auxílio de uma espátula, em seguida foi misturado com brometo de potássio, a fim de fabricar uma pastilha para submissão da análise de FTIR. A análise percorreu a faixa de 400 a 4000  $\text{cm}^{-1}$ . O equipamento utilizado foi da marca Nicolet modelo IS10 localizado no laboratório de polímeros (LPOL) da Universidade de Caxias do Sul (UCS).

### 3.3 CARACTERIZAÇÃO DAS AMOSTRAS

A caracterização das amostras foram realizadas em duas etapas diferenciadas principalmente pelas dimensões das amostras em estudo. Na etapa 1 as amostras possuíam dimensões de 4x20 mm e na etapa 2 possuíam dimensões de 1x5 mm.

Sendo que para a deposição de filme de silano nas etapas 1 e 2, foram utilizados três suportes imantados, desenvolvidos no laboratório de magnetismo da UCS. Estes dispositivos podem ser observados na Figura 19, sendo o dispositivo 1 utilizado na etapa 1 da pesquisa para aplicar o filme de silano nas amostras, o dispositivo 2 foi utilizado para a deposição do filme de silano na etapa 2 e o dispositivo 3 foi utilizado para o processo de cura do filme de silano das amostras da etapa 2. Os suportes que foram utilizados para a imersão e emersão das amostras na solução de silano tendem a maximizar a área de contato com a solução, facilitar o escoamento e homogeneizar a deposição do filme. O dispositivo para a cura da etapa 2 visa minimizar a área de contato para maximizar a eficiência da cura.

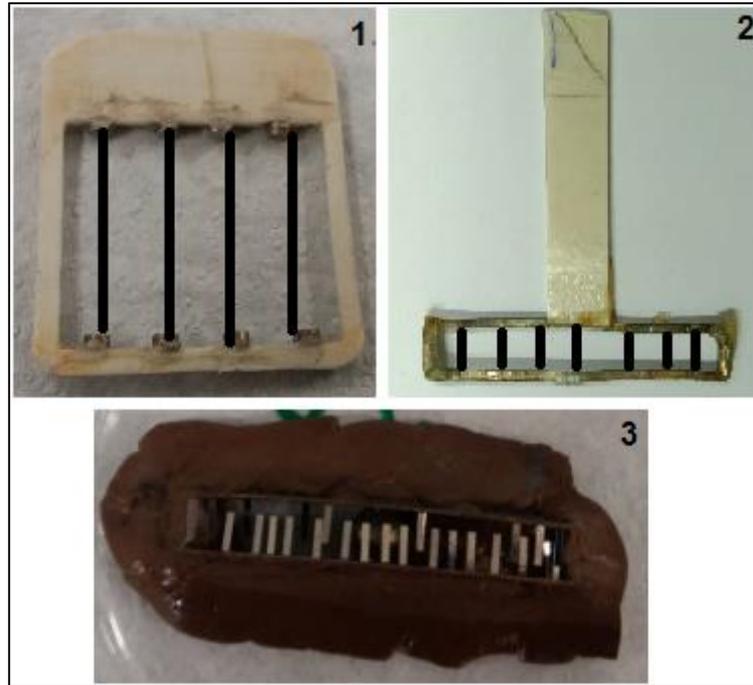


Figura 19: Dispositivos de aplicação e cura dos filmes de silano.

### 3.3.1 Caracterização das amostras da etapa 1

#### 3.3.1.1 Propriedades morfológicas

As amostras estudadas foram avaliadas quanto a sua morfologia através de três métodos: microscopia óptica, microscopia eletrônica de varredura por emissão de campo (MEV-FEG), com mapeamento de espectroscopia dispersiva de energia (EDS) e, através de ensaio de microscopia de força atômica (AFM).

As amostras foram observadas com o auxílio de um microscópio óptico de 5 a 40 vezes de aproximação, as imagens coletadas das amostras revestidas com silano, com ouro e silano mais ouro foram capturadas através do programa *IS Capture*. As análises foram realizadas no Laboratório de Caracterização Magnética (LCM) da UCS.

Os ensaios de MEV-FEG foram realizados no Laboratório Central de Microscopia (LCMIC) da UCS. O equipamento da marca *Shimadzu SSX-550 Superscan* operou com tensão de 10 kV. As amostras estudadas continham apenas

os filmes de silano. Para evidenciar os elementos da amostra foi necessário a deposição de uma fina camada de ouro através de um metalizador pelo processo de *sputtering*. As amostras foram observadas em vista de topo para identificação da morfologia superficial inicial.

Os ensaios de AFM foram realizados no LCMIC da UCS. Com a finalidade de avaliar a rugosidade da superfície; foi realizada em um microscópio de força atômica da marca SHIMADZU, modelo SPM-9500J3. A avaliação da rugosidade da superfície através do AFM foi realizada através das medidas de Ra (média aritmética dos valores absolutos das ordenadas de afastamento, dos pontos do perfil de rugosidade em relação à linha média, dentro do percurso de medição), Rz (média aritmética dos cinco valores de rugosidade parcial, considerando os pontos de maior afastamento, acima e abaixo da linha média), Rms (rugosidade quadrática média) e Ry (rugosidade máxima).

### 3.3.1.2 *Propriedades físico-químicos*

A caracterização físico-químico dos filmes foi comparada através de análise de aderência dos filmes, com leitura no MEV-FEG e também através do ensaio de molhabilidade (ângulo de contato) pelo método da gota séssil.

A caracterização por aderência foi realizada seguindo a norma ABNT NBR 11003:2009, utilizada como teste padrão de aderência de tintas e vernizes, na temperatura ambiente de 23°C, porém como a amostra possui medidas insuficientes para atender a norma quanto a formação de 25 quadrados, a análise foi realizada com a formação de 9 quadrados, com três seções de linhas horizontais e três seções de linhas verticais. Após a fita adesiva 3 M foi aplicada sobre a área das intersecções das linhas, acomodada com o auxílio de uma borracha natural de látex, e removida com ângulo de aproximadamente 180° após 3min. O resultado não é visível com uma lupa de ampliação de sete vezes, conforme a norma, pois o filme é imperceptível nessa resolução. Logo a análise de aderência foi efetuada com o auxílio de MEV-FEG.

Para a análise de ângulo de contato foram aplicadas sobre as amostras três gotas de água deionizada com o auxílio de uma seringa (método da gota séssil) uma em cada extremidade e uma no centro da amostra, as gotas foram fotografadas e

após as imagens foram submetidas a análises de ângulos de contato com o auxílio de um programa computacional, *Surflens* 4,5.

### 3.3.1.3 Propriedades eletroquímicas

Para avaliar as propriedades eletroquímicas os ensaios de impedância foram realizados em amostras imersas em solução de NaCl 0,05 M pelos períodos de 1 e 24 horas. Com revestimento de silano com e sem uma camada posterior de ouro. O sistema utiliza um contra-eletródo (platina) e um eletródo de referência (calomelano (ECS)). Foi aplicado ao sistema de potencial de circuito aberto um sinal senoidal de 10 mV com varredura de 100 kHz a 10 mHz. A área do sensor exposta ao eletrólito foi de 2 cm<sup>2</sup>.

### 3.3.2 Caracterização das amostras da etapa 2

As amostras da etapa 2 foram avaliadas em suas características de corrosão através de leituras de frequência de ressonância. As amostras avaliadas foram: sensor sem nenhum revestimento, sensores com apenas uma camada de silano (B e G) e sensores com a primeira camada de silano e uma segunda camada posterior de ouro.

Os sensores expostos aos meios corrosivos em análise foram submetidos ao analisador de rede para a análise de frequência de ressonância, onde é possível o acompanhamento de perdas e ganhos de massas envolvidos, através da variação de frequência. As análises foram realizadas na UCS com o auxílio do analisador de rede da marca Agilent E5061B. Sendo o limite mínimo de variação deste equipamento é de 10 Hz.

Conforme mencionado anteriormente os sensores com o revestimento de ouro sobre o filme de silano foram revestidas pelo *sputtering* de ouro por dois minutos, com corrente de 35 mA e pressão de 0,1 torr, realizados no Laboratório Central de Microscopia (LCMIC) da UCS.

As análises ocorreram em triplicata. Os sensores sem revestimento e com revestimentos de silanos foram submetidos aos seguintes meios: ar, PBS, leite

integral, leite semi-desnatado e leite desnatado. As análises ocorreram em temperatura ambiente (21-25°C), sem o controle de humidade. As amostras de leite utilizadas foram da marca Piá. Os filmes com uma posterior camada de ouro foram avaliadas nos seguintes meios: PBS (meio comumente utilizado em pesquisas de biossensores) e leite integral. Todas as amostras foram observadas em sua 1ª e sua 24ª hora de inserção ao meio de análise durante uma hora.

## 4 RESULTADOS E DISCUSSÃO

### 4.1 CARACTERIZAÇÃO DO FILME

A caracterização do filme foi realizado por FTIR com varredura de 4000 a 400  $\text{cm}^{-1}$ . Os gráficos gerados deste ensaio podem ser observado na Figura 20. A Tabela 3 apresenta as ligações dos filmes estudados em cada banda mais significativa.

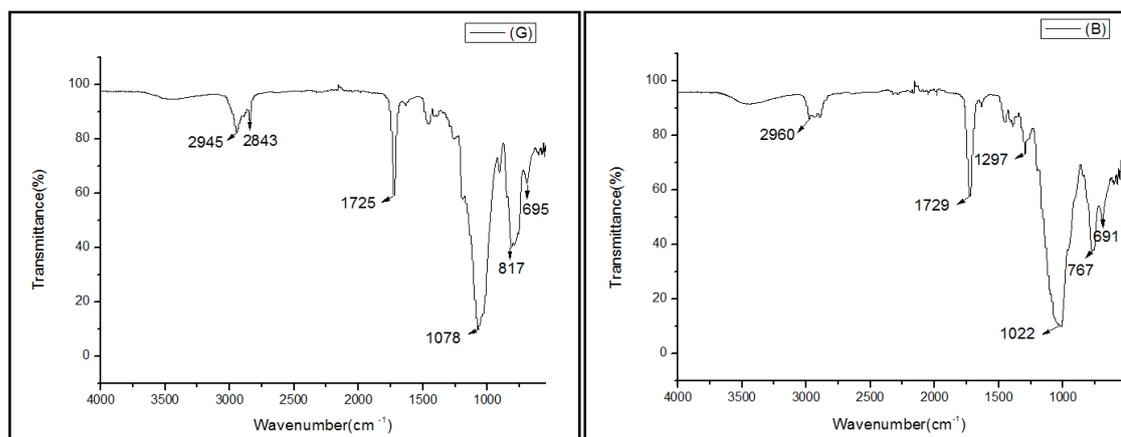


Figura 20: Gráficos das amostras estudadas obtidas a partir de ensaios de FTIR.

Tabela 3: Caracterização dos principais pontos do ensaio de FTIR.

Frequência Vibracional ( $\text{cm}^{-1}$ )	Atribuição	Referências
2960	(C-H <sub>3</sub> )	GUOXIN <i>et al.</i> (2016), MAJOUL <i>et al.</i> (2015).
2945	(C-H <sub>3</sub> )	SWATOWSKA <i>et al.</i> (2015).
2843	(C-H <sub>2</sub> )	ANTCZAK <i>et al.</i> (2014).
1729-1725	(C=O)	HONDA <i>et al.</i> (2009).
1297	(C-O)	TRCHOVÁ <i>et al.</i> (2014).
1078	(Si-O-Si)	CHOY (2010).
1022	(Si-O-Si)	CHOY (2010).
817	(Si-O)	CHOY (2010).
767	(Si-O)	GOLDMAN (2009).
695-691	(Si-C)	GOLDMAN (2009).

As amostras estudadas apresentaram bandas com baixa intensidade de absorvância na faixa de 4000 a 3000  $\text{cm}^{-1}$ . Segundo o estudo de BELTRAMI (2017) a ausência de bandas nesta faixa está relacionada a ausência de solvente, pois seu estudo avaliou as amostras antes de após a cura, havendo antes da cura a banda característica da ligação OH no intervalo de comprimento de onda entre 3400 a 3250

$\text{cm}^{-1}$ , o que não se repetiu após a cura. O estudo realizado por BAYRAMOGLU (2018) com sensores para detecção de *Samonella* em leite, também atribui às ligações OH no intervalo do comprimento de onda 3214 a  $3000 \text{ cm}^{-1}$ . Conforme os estudos citados comprova-se que houve remoção parcial do solvente pelo processo de cura, indicando que o mesmo necessitaria de tempo para a remoção total.

A presença da ligação Si-O-Si, observada nos comprimentos de onda de 1078 e  $1022 \text{ cm}^{-1}$  indicam que houve a reticulação dos silanos envolvidos, pelo processo de hidrólise seguido por condensação dos mesmos, assim como ilustrado na Figura 16. Estudos com filmes de silanos apresentados por MARCOLIN *et al.* (2016) e KISHORE e HIHARA (2018) também evidenciaram ligações Si-O-Si nos intervalos de 1200 a  $1000 \text{ cm}^{-1}$ .

As ligações C=O presentes nos dois revestimentos indicam a presença do MAP conforme observado na Figura 14. LIU e XI (2016), e WANG *et al.* (2018), também evidenciaram a presença da ligação C=O na faixa de  $1750 \text{ cm}^{-1}$ .

## 4.2 CARACTERIZAÇÃO DE PROPRIEDADES DOS FILMES PARA A ETAPA 1

Os resultados das caracterizações das propriedades dos filmes seguiram a seguinte ordem: microscopia óptica para as amostras B e G, microscopia por MEV-FEG com EDS para as amostras B e G, microscopia de força atômica AFM para as amostras M, B e G, aderência e molhabilidade para as amostras B e G, e ensaio de impedância eletroquímica para as amostras B e G.

### 4.2.1 CARACTERIZAÇÃO POR MICROSCOPIA ÓPTICA

A Figura 21 apresenta as imagens obtidas através de um microscópio óptico das amostras estudadas apenas com filme de silano e sem revestimento.

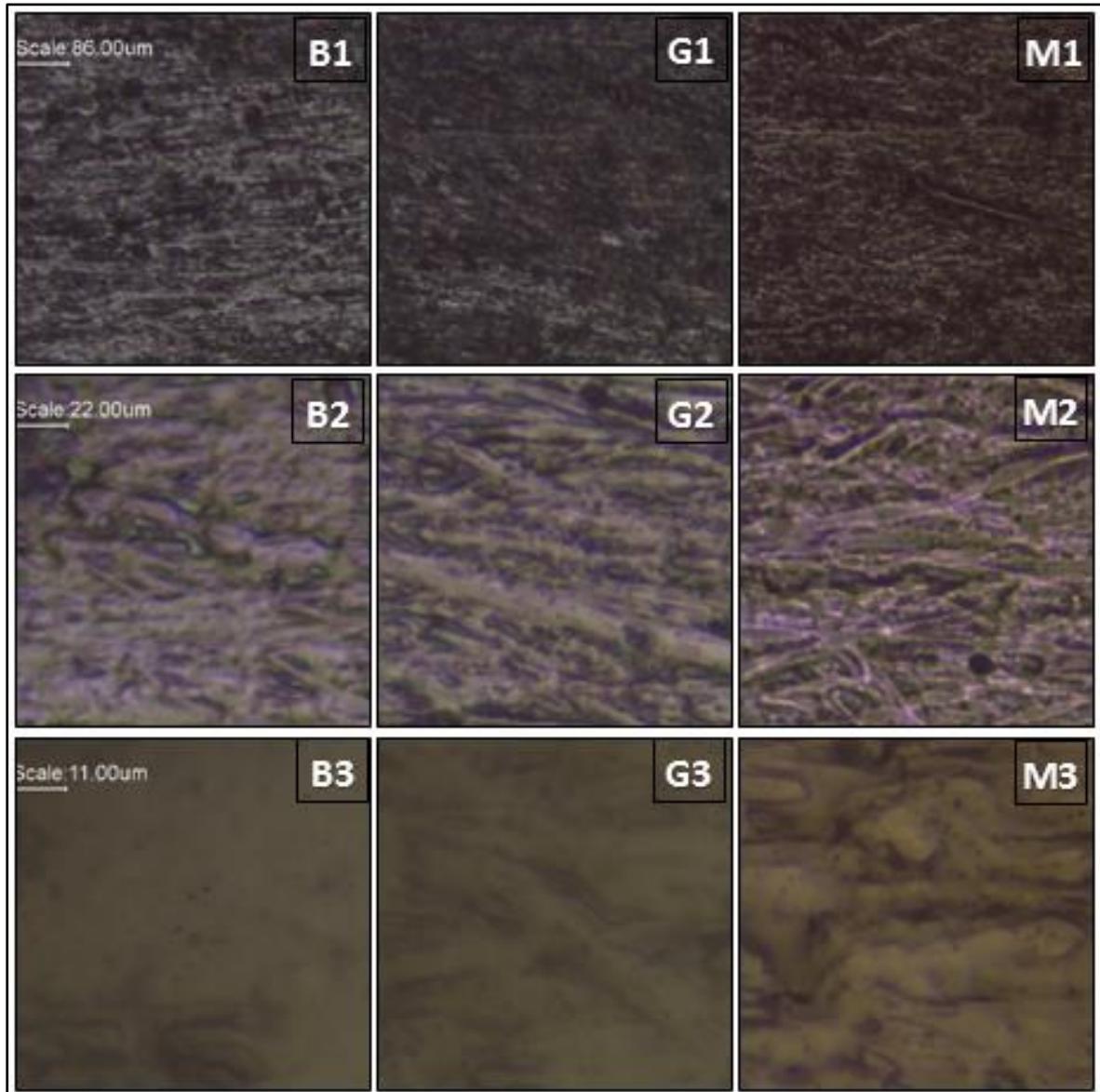


Figura 21: Imagens obtidas através da espectroscopia óptica das amostras estudadas apenas com o filme de silano e sem nenhum filme, sendo: B1, G1 e M1 imagens com 5x de aproximação; B2, G2 e M2 imagens com 20x de aproximação; B3, G3 e M3 imagens com 40x de aproximação.

Observa-se que o filme não é perceptível por ser incolor. A imagem se assemelha a estrutura amorfa do substrato, que além do observado nesta imagem, esta constatação é ressaltada ao observar na Figura 22 na imagem Bb e Gg. Outra observação importante é a ausência de corrosão, trincas ou rachaduras visíveis nesta resolução. Não foi possível observar diferenças entre os dois filmes

#### 4.2.2 Caracterização por MEV-FEG

Para observarmos a presença do filme de silano foi necessário a avaliação das amostras por MEV-FEG. As imagens obtidas por MEV-FEG estão apresentadas na Figura 22. Nela é possível observar que não há presença de deformidades, trincas ou fissuras na superfície, comprovando as características já observadas anteriormente na microscopia óptica. O filme parece contornar a superfície do substrato. Essa observação também foi elencado nas observações do estudo de WANG *et al.* (2018). Seu estudo de efeito protetivo de filmes de silanos observou que o filme contornou as ranhuras superficiais com nivelamento superficial comprovado por microscopia de força atômica.

Nas imagens Bb) 10 kX e Gg) 10 kX, ocorreu remoção parcial do filme por diluição de álcool etílico contido na caneta utilizada para demarcar áreas do sensor. Nelas é possível observar que houve a formação do filme, assim como a irregularidade superficial da área que contém o filme e da área que não contém mais o filme (lado esquerdo na imagem Bb) 10 kx e Gg) 10 kx). Com isso, destaca-se a presença do filme na superfície da amostra e sua capacidade de nivelamento.

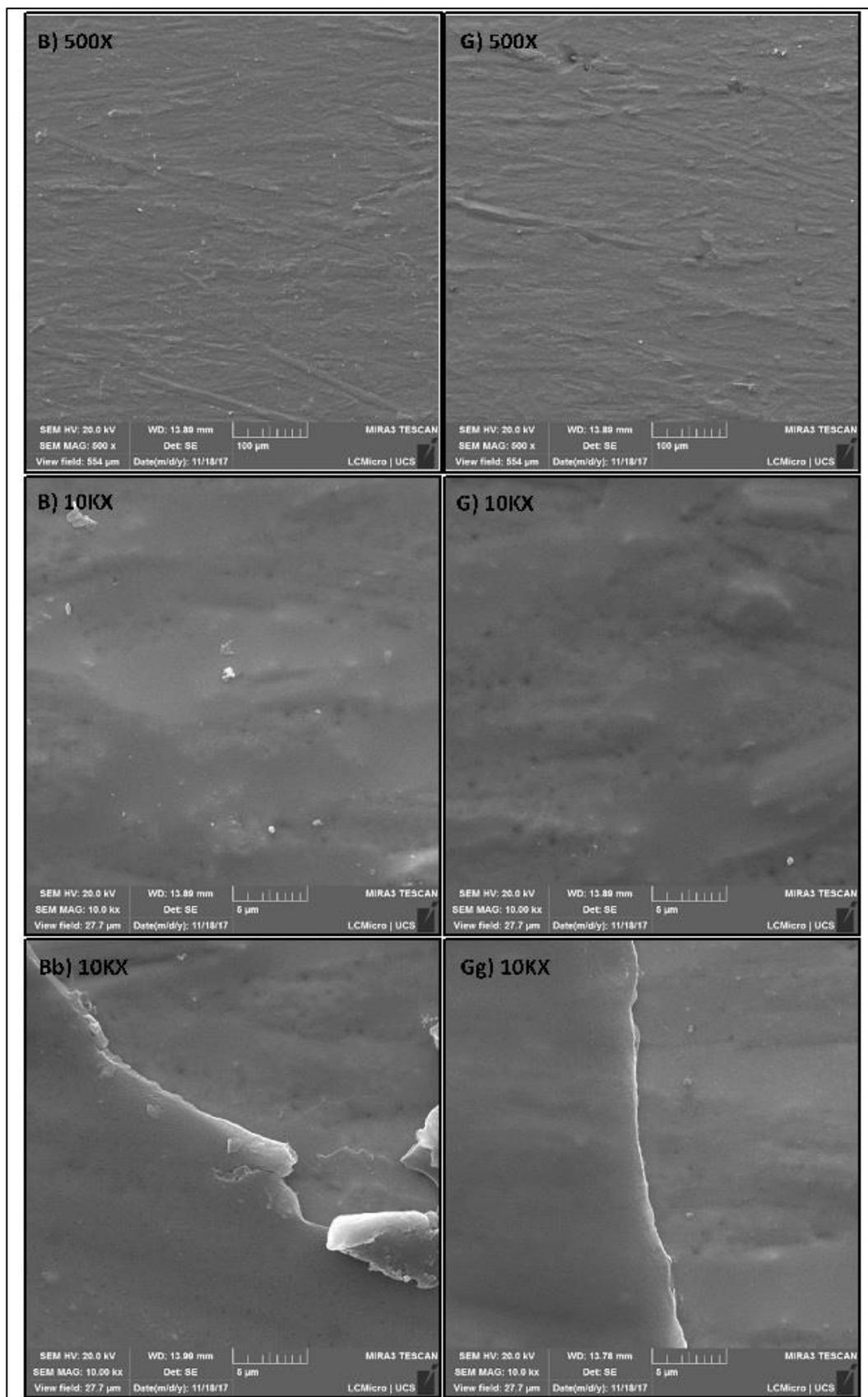


Figura 22: Micrografia por MEV-FEG, obtidas das amostras estudadas.

A Figura 23 apresenta o mapeamento de espectroscopia dispersiva de energia (EDS).

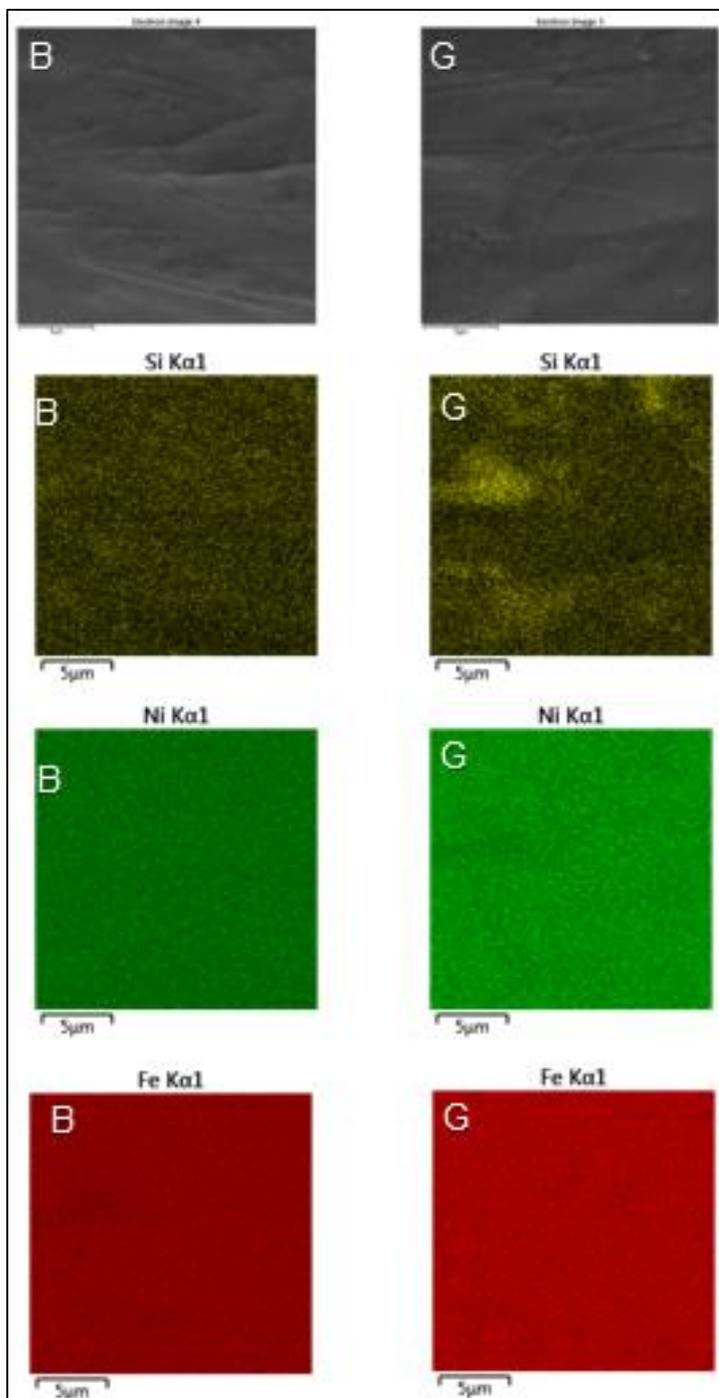


Figura 23: Imagens de MEV-FEG com EDS obtidas das amostras estudadas.

Essa análise confirma que o filme é fino, pois a intensidade dos elementos principais da liga, ferro (Fe) e níquel (Ni) é alta, indicando que os feixes de elétrons

passam pelo filme e detectam os elementos do substrato. O EDS também apresenta uma sutil diferença entre os filmes. Apesar de ambos se apresentarem silício (Si) disperso em toda a superfície do sensor, o filme G apresenta regiões com maior incidência de Si. Em estudos realizados por OURIQUE (2016) também observou-se áreas de coloração mais claras de Si indicando a existência de picos e possível aglomeração de Si, o que pode justificar o nivelamento da superfície da camada.

Diversos estudos como os de: SANTOS e FREIRE (2013); GUOXIAN *et al.* (2016); LI e GUO, (2019), avaliaram a distribuição de silício na superfície de metais por ensaio de EDS, eles comprovaram uma boa distribuição de silício em toda a superfície.

#### 4.2.3 Caracterização morfológica por microscopia de força atômica (AFM)

As amostras estudadas foram avaliadas quanto a rugosidade apresentada, antes e depois da aplicação de cada filme e podem ser visualizadas nas Figuras 24, Figura 25 e Figura 26, respectivamente. Na Tabela 4 estão expressos os valores de rugosidade média ( $R_a$ ), rugosidade média quadrática ( $R_q$ ) e rugosidade máxima ( $R_z$ ).

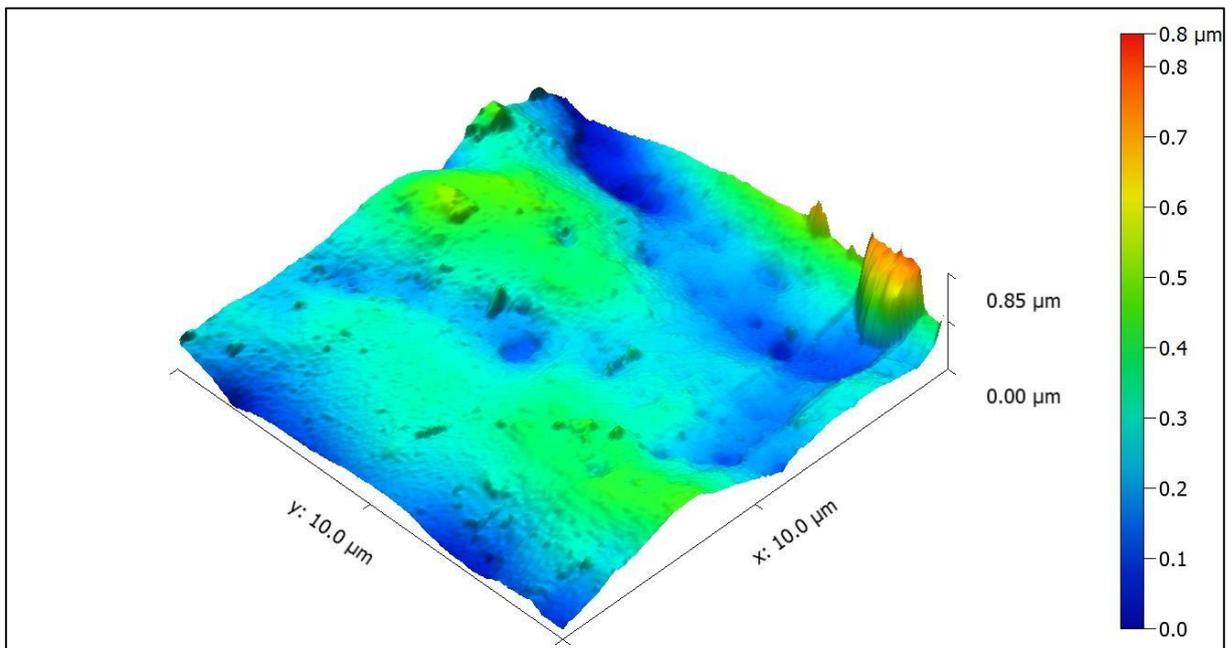


Figura 24: Rugosidade obtidas por AFM das amostras sem revestimento.

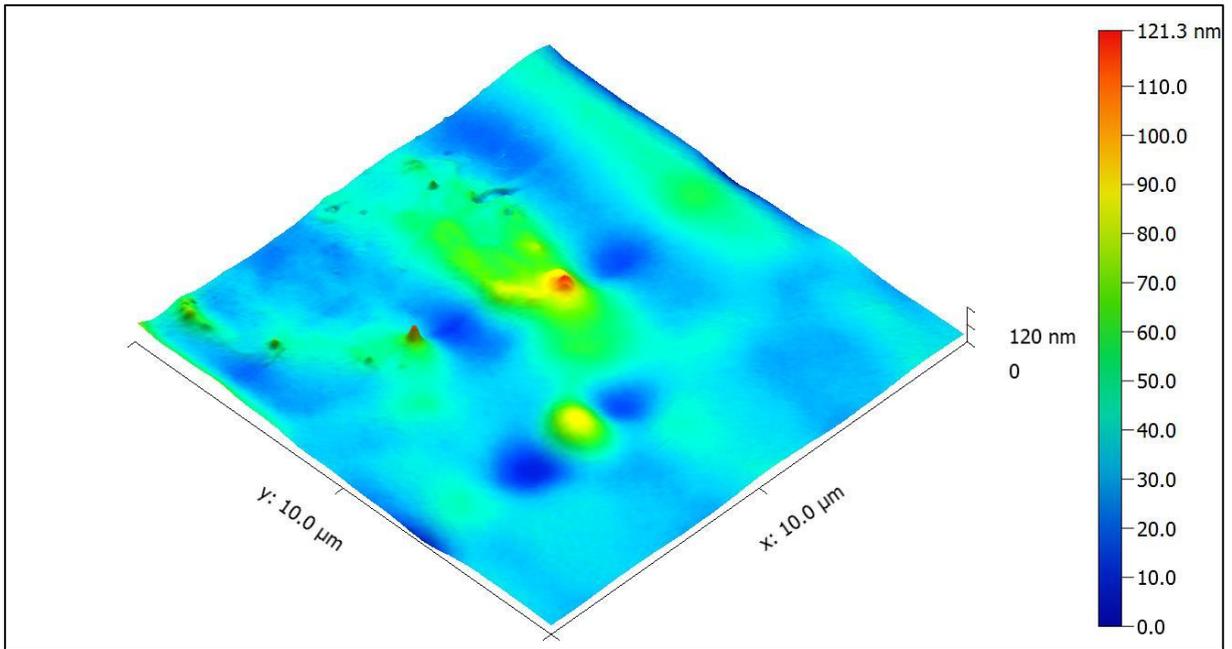


Figura 25: Rugosidade obtidas por AFM das amostras com revestimento BTSE e MAP.

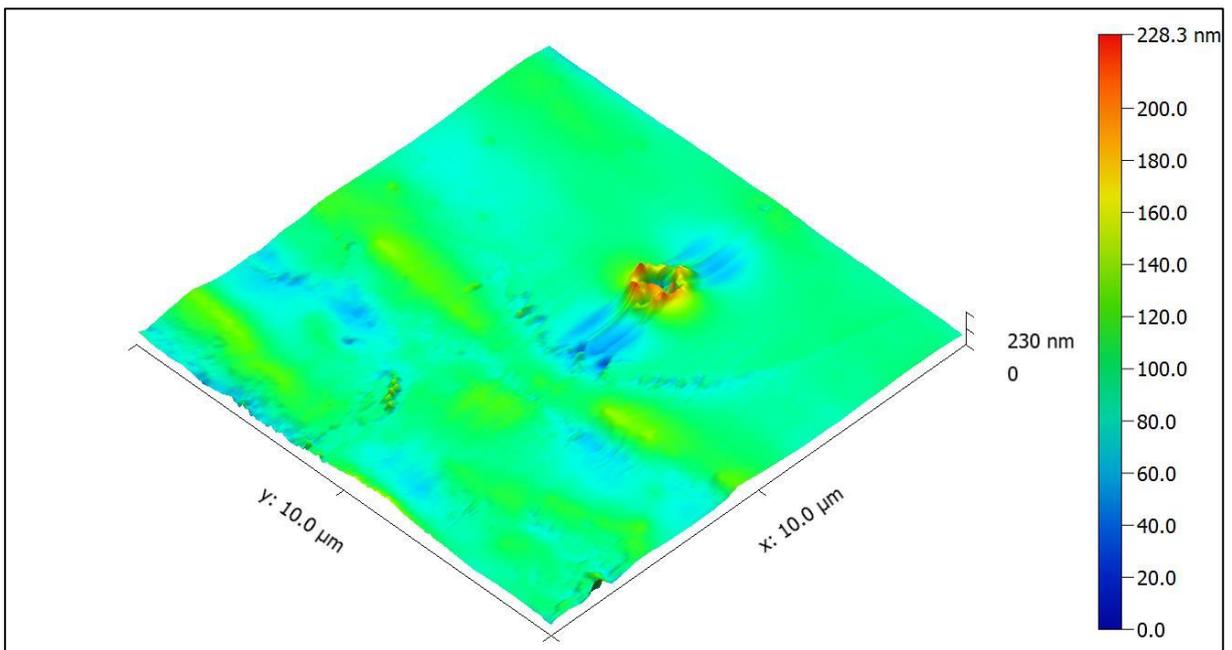


Figura 26: Rugosidade obtidas por AFM das amostras com revestimento GPTMS e MAP.

Tabela 4: Rugosidades das amostras estudadas.

Amostra	Ra	Rugosidade (nm) Rms	Rz
B	7	9	49
G	10	14	75
M	6300	1525	1808

Os resultados obtidos na análise de rugosidade confirmam os resultados de MEV-FEG, que revelaram uma superfície homogênea em toda a sua extensão, destacando-se os valores de Rz, que corresponde a distância do menor ponto (vale) até seu ponto mais alto (pico) são 49 e 75 nm para B e G respectivamente, demonstrando que existem poucos desvios topográficos nas superfícies revestidas.

O nivelamento resultante de ambos os filmes aplicados são significativos, quando observa-se a rugosidade aritmética média do substrato, 6,3  $\mu\text{m}$ , e a rugosidade aritmética média do substrato com os revestimentos híbridos de 7 e 10 nm. Este resultado é similar porém demonstra-se Rms menor que o encontrado por LI e GUO, (2019) em sua pesquisa com filme de silano que através dos resultados de AFM obtiveram um Rms de 41,2 e 18,3 nm. Observa-se que o nivelamento da superfície passa de uma rugosidade média de 1525 nm para uma dezena de microns, quando comparados a diferença entre picos e vales (Rz) o sensor sem o revestimento com 1808 nm reduz-se para uma dezena de nm quando revestidos com os filmes híbridos, confirmando a característica de agente nivelador dos silanos, estes resultados estão demonstrados na Tabela 4.

BELTRAMI *et al.* (2017), avaliou filme de silano quanto a rugosidade, em sua pesquisa também observou melhoras no nivelamento superficial obtido com filmes de silano. Este estudo comparou o substrato sem revestimento com dois tipos diferentes de filmes. O filme de TEOS com MAP e o filme formado apenas por BTSE. Ambos apresentaram melhoras no nivelamento, pode-se destacar os valores obtidos em Rz de 920 nm para as amostras sem revestimento, 176 nm para as amostras com filme de TEOS e MAP e de 335 nm para as amostras com filme de BTSE.

#### **4.2.4 Caracterização por aderência com MEV-FEG**

Após diversas tentativas para verificar o nível de aderência do filme, não foi possível evidenciar a remoção do filme nem mesmo na região do corte. Desta forma o único resultado que foi possível observar a realização do procedimento de corte, pode ser visualizados na Figura 27 obtida a partir MEV-FEG.

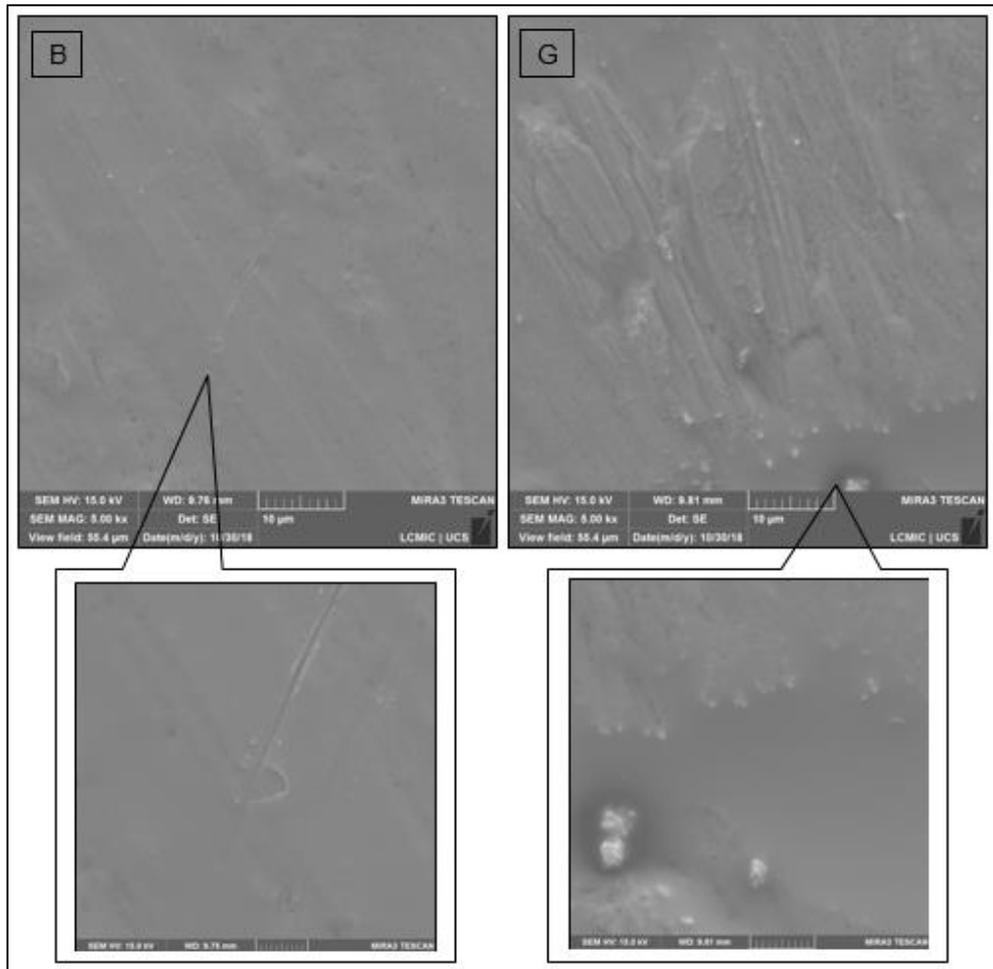


Figura 27: Microscopia MEV-FEG pós teste de aderência das amostras estudadas.

A dificuldade na realização do teste de aderência pode estar relacionado as características da fita ME (base do sensor) que apresenta-se flexível e maleável, que ao ser submetido ao teste não foi possível classificar quanto a norma NBR11003 aplicado para tintas e vernizes.

As Figuras 28 e 29 apresentam as imagens de MEV-FEG com EDS obtidas após o ensaio de aderência nas amostras estudadas.

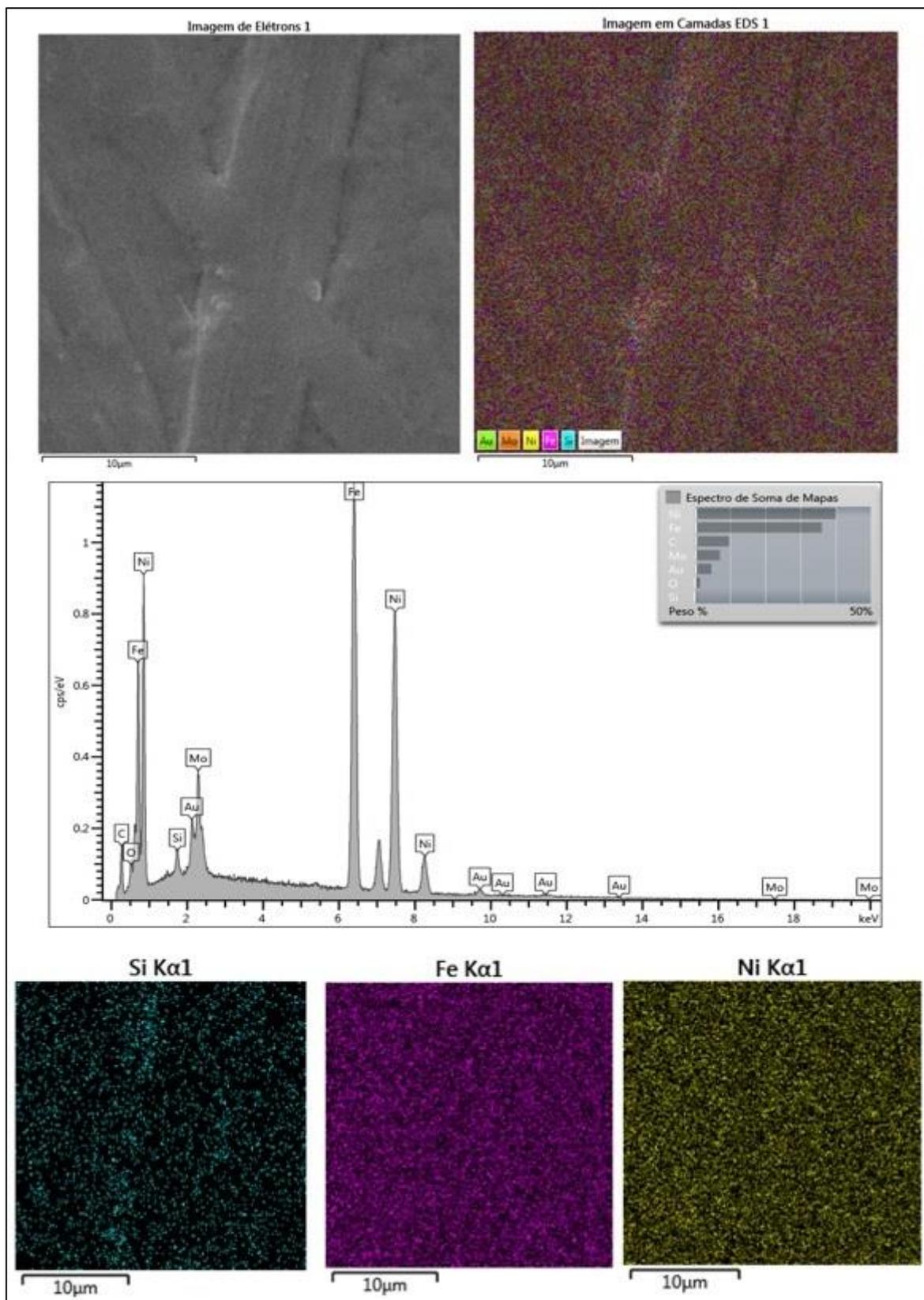


Figura 28: Microscopia MEV-FEG após teste de aderência da amostra de filme B.

Nesta imagem pode-se observar os espectros dos elementos Si, Fe e Ni nas

cores azul, lilás e amarelo, respectivamente.

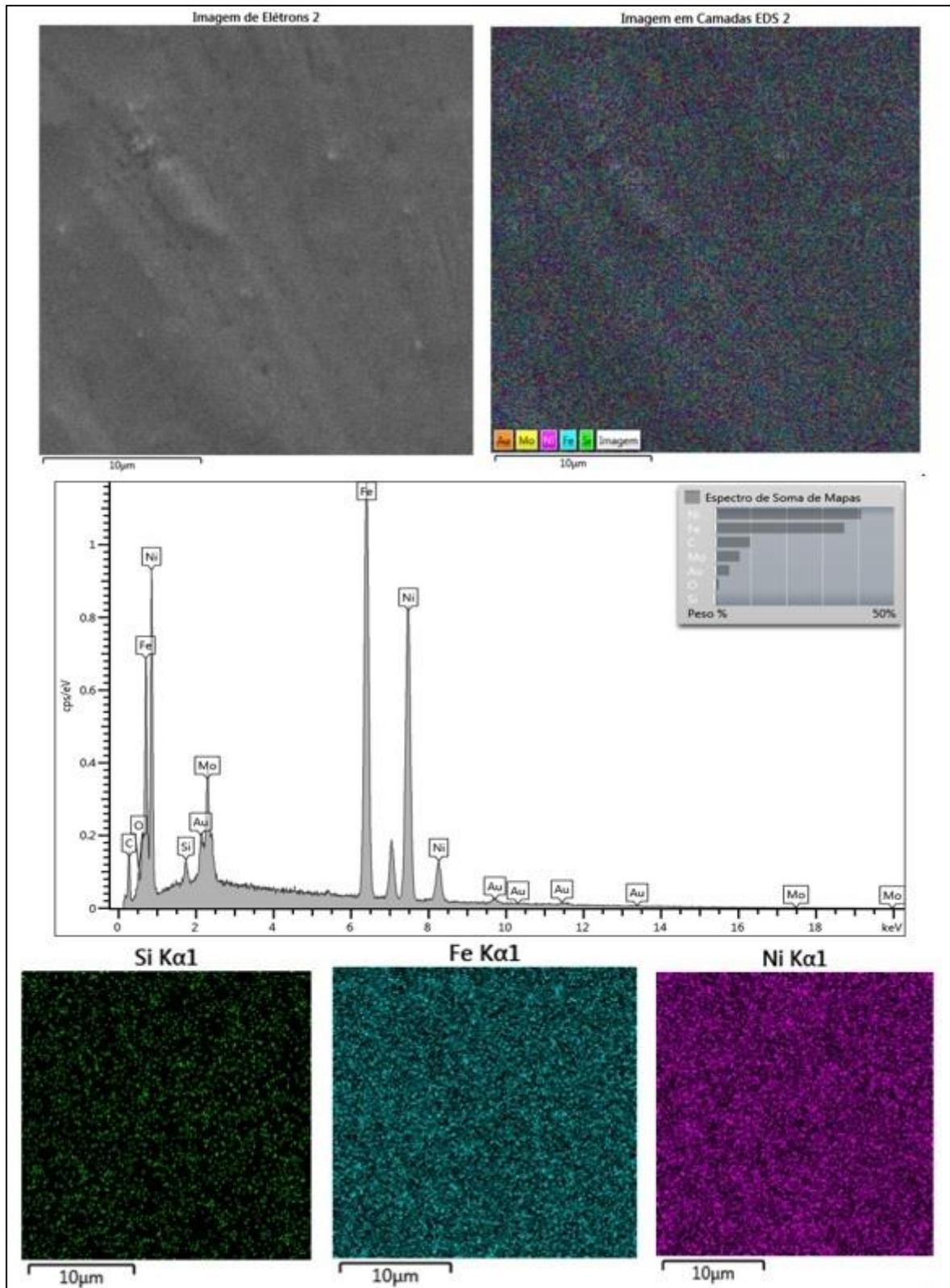


Figura 29: Microscopia MEV-FEG após teste de aderência da amostra com o filme G.

Nesta imagem pode-se observar os espectros dos elementos Si, Fe e Ni nas cores verde, azul e lilás, respectivamente.

Em ambas as Figuras 28 e 29 foi observado Si disperso em toda a superfície, não sendo observado regiões com ausência de Si. Essas observações indicam que não houve a remoção do filme em nenhuma região. Essas observações corroborou com as observações realizadas da Figura 27.

Outros estudos como BELTRAMI *et al.* (2017), SAVIGNAC *et al.* (2018), BALDIN *et al.* (2019) conseguiram realizar testes de aderência com sucesso. Seus substratos de análise foram fita ME Metglas, zinco (Zn) e titânio (Ti) respectivamente. Em seus estudos eles conseguiram avaliar a aderência de filmes de silano e comprovaram que estes filmes oferecem uma aderência suficiente para melhorar a proteção anticorrosiva.

#### **4.2.5 Caracterização por molhabilidade**

A Figura 30 apresenta imagens da análise de ângulo de contato, a Tabela 5 apresenta as leituras dos ângulos de cada gota das amostras, as médias (obtidas com dez medidas cada) das médias dos ângulos de contato e a média dos desvios médios de cada amostra.

Observa-se que o filme B manteve a média de seus ângulos  $76 \pm 1^\circ$  e a amostra G média de seus ângulos de  $65 \pm 3^\circ$ .

Segundo os resultados ambas as amostras apresentam ângulos de contato semelhantes, não hidrofóbicos, o que permite o contato do fluido com a superfície, característica importante para a finalidade de aplicação de sensor em meio líquido, pois permitem o contato líquido (meio de análise) e sensor (onde contém o meio os bioreceptores) mas com ângulo que não atenua a possibilidade de interação extrema com a base, o que facilitaria a permeação até a base metálica do sensor, facilitando a variação de massa. Pesquisas realiza das por VIGNESH *et al.*, (2013) indicam que o revestimento de GPTMS em alumínio resultou em ângulos de  $84,5 \pm 0,5^\circ$ . Estudos de PALOMINO (2007) avaliou a variação do ângulo de contato com o tempo de cura do filme BTSE com temperatura de  $100^\circ\text{C}$ , os resultados ficaram de  $68^\circ$  a  $83^\circ$  numa variação de tempo de 10 min a 24 horas, sendo que nas curas de uma e duas horas

os ângulos resultantes foram de 75° e 76°, resultado similar ao obtido nesta pesquisa com filme de B curados por uma hora a 120 °C.

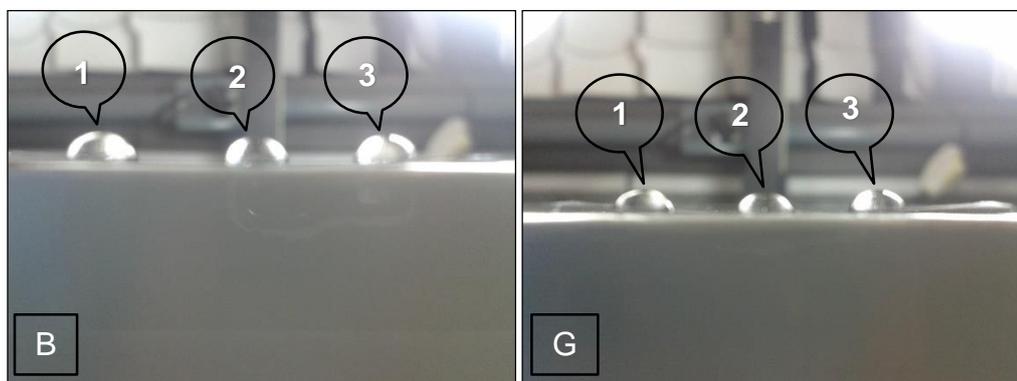


Figura 30: Ângulo de contato obtido pós revestimento.

Tabela 5: Ângulos de contatos e desvio médio das amostras estudadas.

Parâmetro	Amostra					
	B			G		
Gota	1	2	3	1	2	3
Média	72	79	78	62	63	71
Desvio	1	1	2	4	2	3
Média Geral	76			65		
Desvio Médio	1			3		

O desvio médio resultante na amostra com B indica que o filme não apresenta irregularidades no nivelamento da superfície assim como revela homogeneidade na distribuição da camada deste filme híbrido em toda a superfície do substrato. A rugosidade obtida pelo revestimento contendo G tende a ser mais heterogênea, pois seu desvio médio é três vezes maior que a amostra com B. Este resultado corrobora com o observado na análise de AFM (Tabela 4), onde o valor de Rz para a amostra G é 50% maior do que para a amostra B, indicando uma superfície mais heterogênea.

#### 4.2.6 Caracterização de propriedades eletroquímica

A Figura 31 apresenta os resultados de espectroscopia de impedância eletroquímica (EIE) para as amostras estudadas após 1 e 24 horas de imersão em solução de NaCl 0,05 M. Segundo CARVALHO *et al.* (2006), considera-se baixa frequência a faixa de 0,01 a 1 Hz ( $-2 < \log f < 0$ ); média frequência, a faixa de 1 a 100

Hz ( $0 < \log f < 2$ ) e alta frequência, a faixa de 100 a 100.000 Hz ( $2 < \log f < 5$ ).

Para a amostra M após 1 e 24 hora de imersão, fenômenos em média e baixa frequências foram observados, indicando permeação do eletrólito e transferência de massa, indicando um processo de corrosão ativo sobre a superfície da amostra. Outros estudos de revestimento híbridos que avaliaram a resistência a corrosão por EIE como VIGNESH *et al.*, (2013); BELTRAMI *et al.* (2017); observaram em suas pesquisas fenômenos na área de média e baixa frequência, ambos associaram a transferência de massa.

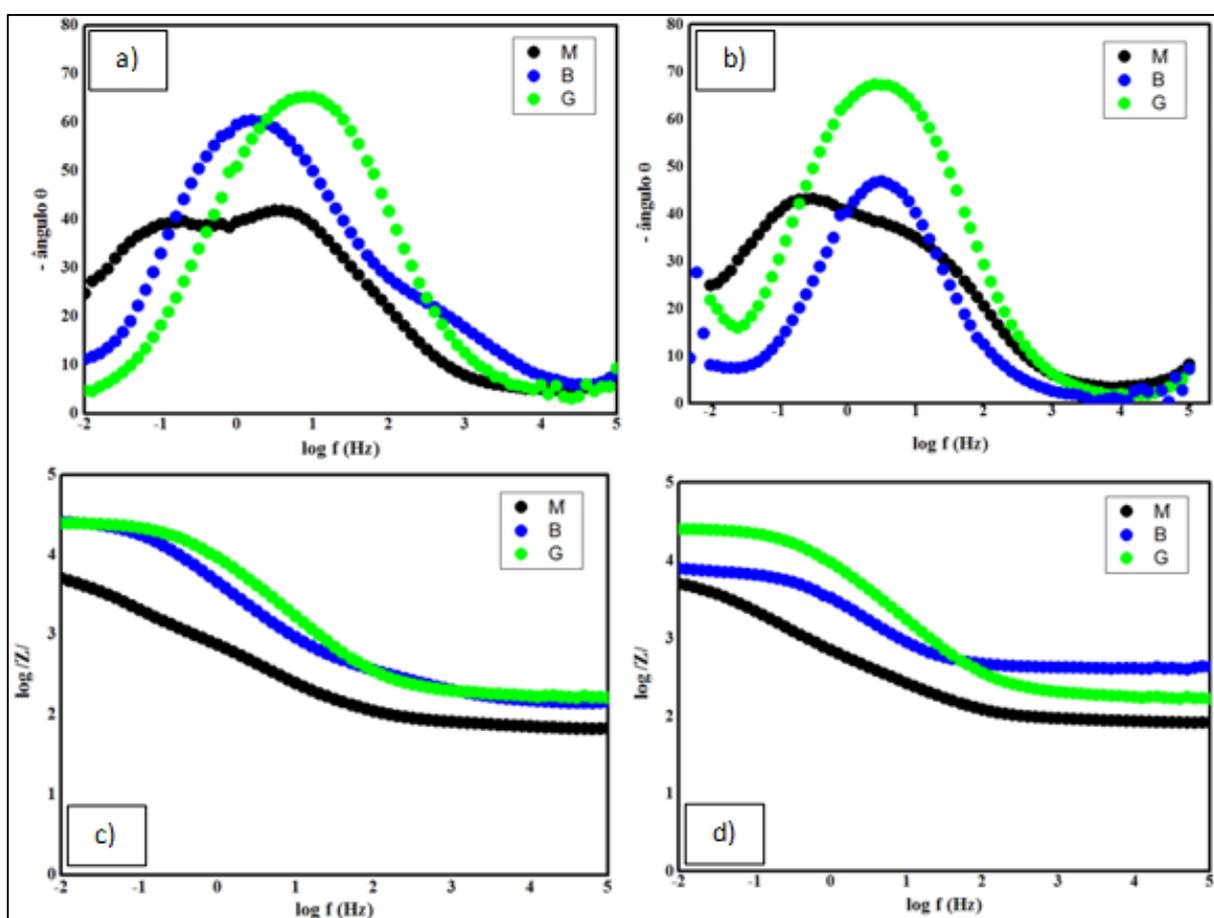


Figura 31: Resultados da análise de espectroscopia de impedância eletroquímica para as amostras após (a-c) 1 hora e (b-d) 24 horas de imersão em solução de NaCl 0,05 M.

As amostras revestidas (B e G), apresentaram após 1 hora de imersão (Figura 31.a) fenômenos acoplados em alta e média frequências, associados resistência da solução eletroquímica e a área de transferência de carga na interface respectivamente. Após 24 horas de imersão (Figura 31.b), observa-se que a amostra

G manteve um comportamento estável, apresentando os fenômenos idênticos aos observados anteriormente, indicando que o revestimento protetivo não foi afetado pelo tempo de imersão no eletrólito.

Por outro lado, a amostra B após 24 horas de imersão apresentou fenômenos na mesma faixa de frequências observada anteriormente, porém com uma diminuição significativa no valor do - ângulo fase. Figura 31.b e no valor do log de  $|z|$  (Figura 31.d). Este comportamento indica a formação de um capacitor, ou seja, o filme apresenta uma resistência a permeação do eletrólito.

Diante disso, observa-se que ambos os revestimentos promoveram a proteção da liga ME frente ao ambiente corrosivo, uma vez que, as amostras B e G apresentaram desempenho eletroquímico superior a amostra M (sem revestimento). Dentre as amostras revestidas, a amostra G apresentou resultados superiores a amostra B, sendo menos afetada pelo eletrólito corrosivo mesmo após 24 horas de ensaio.

#### 4.3 CARACTERIZAÇÃO DE SENSORES COM SEGUNDA CAMADA DE OURO E ANALISADOR DE REDE

A base dos sensores com revestimento de ouro foi avaliado através de microscopia óptica e microscopia por MEV. Posteriormente, amostras de sensores com uma camada de ouro sobre o filme de silano foram avaliadas por analisador de rede em PBS e no leite integral, a fim de verificar se o comportamento anticorrosivo gerado pelo filme se comporta da mesma forma nestes meios. A obtenção desta observação é importante, pois a grande maioria de testes de biossensores são efetuados em PBS, porém, como a intenção é avaliar este sensor para uma futura funcionalização e aplicação em leite, é importante verificar se a diferença de composição destes diferentes meios pode interferir na interpretação dos resultados . As amostras M, B e G foram avaliadas no ar, em leite desnatado, leite semi-desnatado, leite integral e em PBS.

#### 4.3.1 CARACTERIZAÇÃO POR MICROSCOPIA ÓPTICA

A Figura 32, obtida com o microscópio óptico apresenta a imagem das amostras estudadas com uma camada de filme de silano e uma segunda camada de filme de ouro.

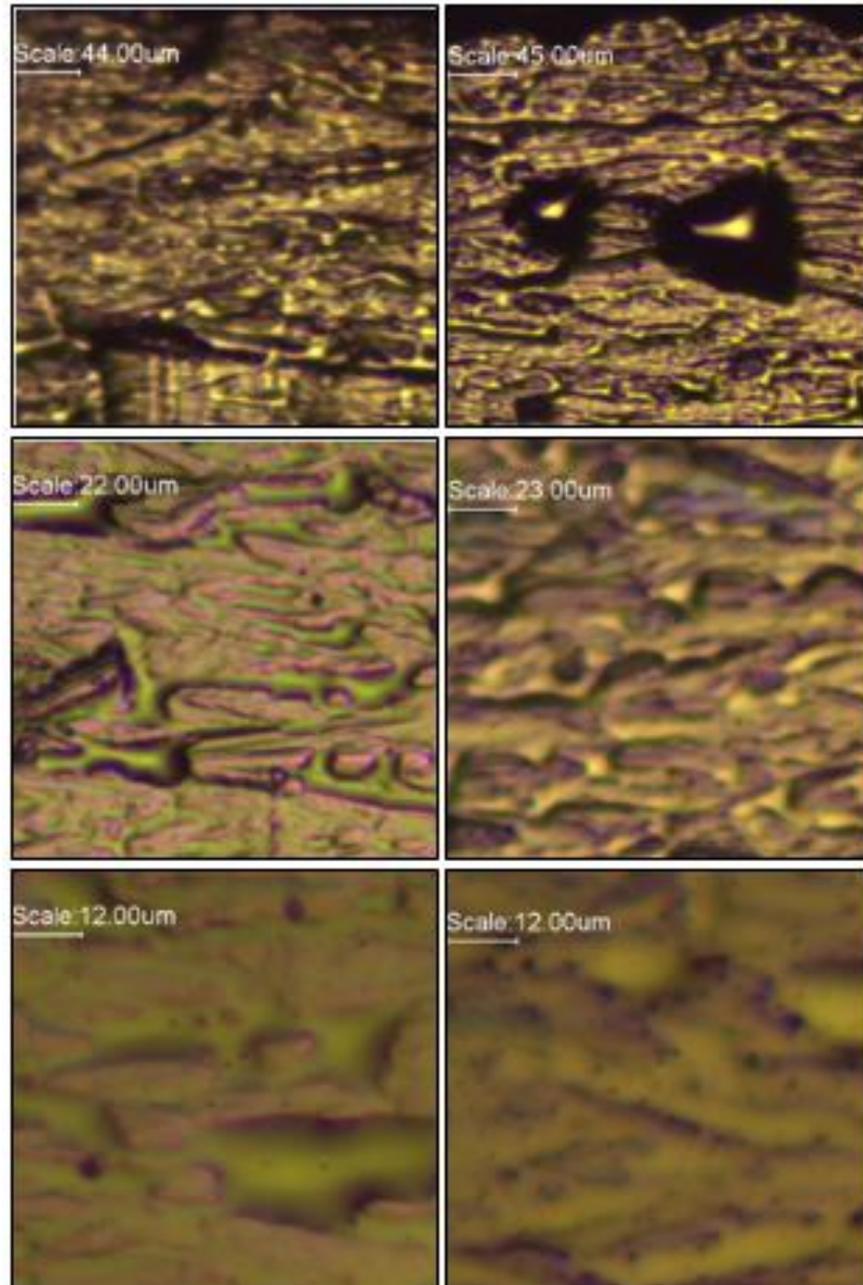


Figura 32 – Imagens obtidas através da espectroscopia óptica das amostras estudadas com o filme de silano com uma camada posterior de ouro, sendo: BAu1 e GAu1 imagens com 5x de aproximação; BAu2 e GAu2 imagens com 20x de aproximação; BAu3 e GAu3 imagens com 40x de aproximação.

Nesta imagem é possível observar a presença do revestimento de ouro disperso em toda a superfície. A imagem apresentada na Figura 32 não apresenta corrosão, trincas ou rachaduras. De acordo com as imagens obtidas dos filmes BAu e GAu os mesmos não apresentaram diferenças significativas.

A Figura 33, obtida com o microscópio óptico, apresenta a imagem das amostras estudadas com apenas filme de ouro.

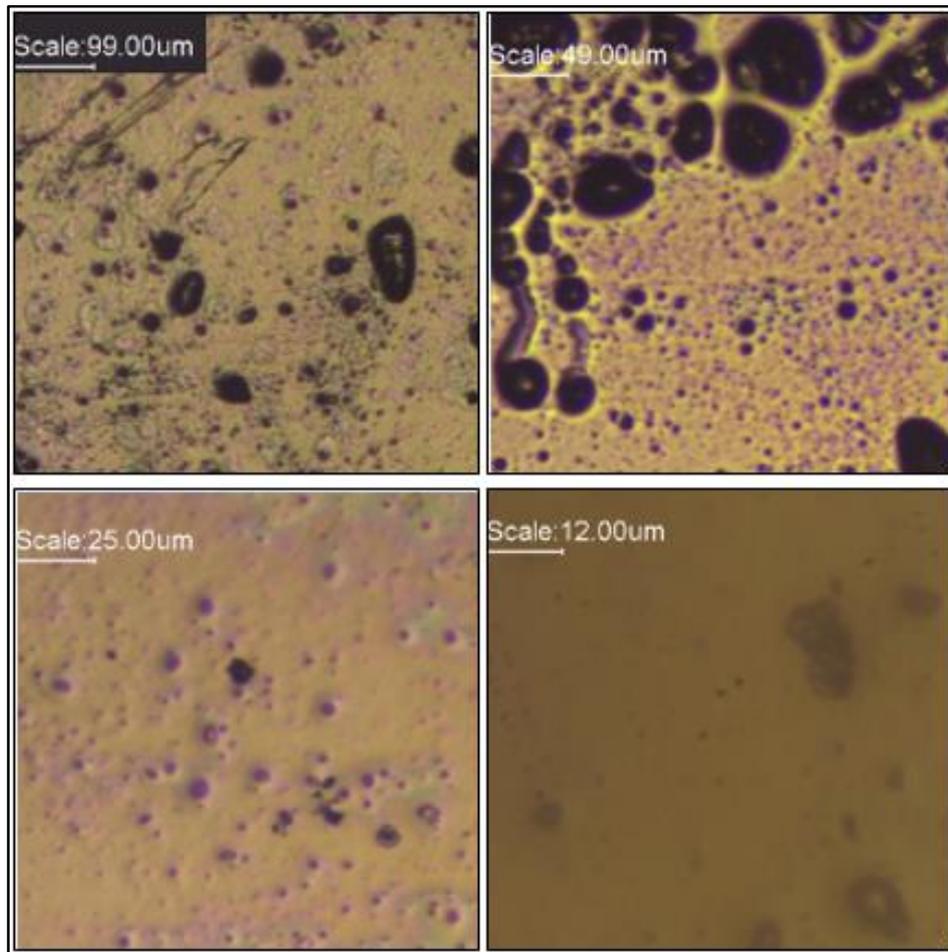


Figura 33: Imagens obtidas através da espectroscopia óptica das amostras estudadas apenas com o filme de ouro, sendo: MAu1 imagem com 5x de aproximação; MAu2 imagem com 10x de aproximação; MAu3 imagem com 20x de aproximação; MAu4 imagem com 40x de aproximação.

Nesta imagem é possível observar a presença do revestimento de ouro disperso em toda a superfície. Também é observado a presença de diversos pontos escuros dispersos, pequenos pontos de corrosão. O surgimento de pontos negros

sobre a superfície de um metal foi também avaliada por BARNES *et al.* (2015) que justificou o aparecimento destes pontos como início de corrosão por *pitting* que se propaga ao longo do tempo.

#### 4.3.2 Caracterização por MEV-FEG

Os revestimentos de ouro foram analisados através de MEV-FEG com varredura de EDS a fim de avaliar a dispersão de ouro obtida após processo de *sputtering*. A Figura 34 apresenta os resultados obtidos da amostra B.

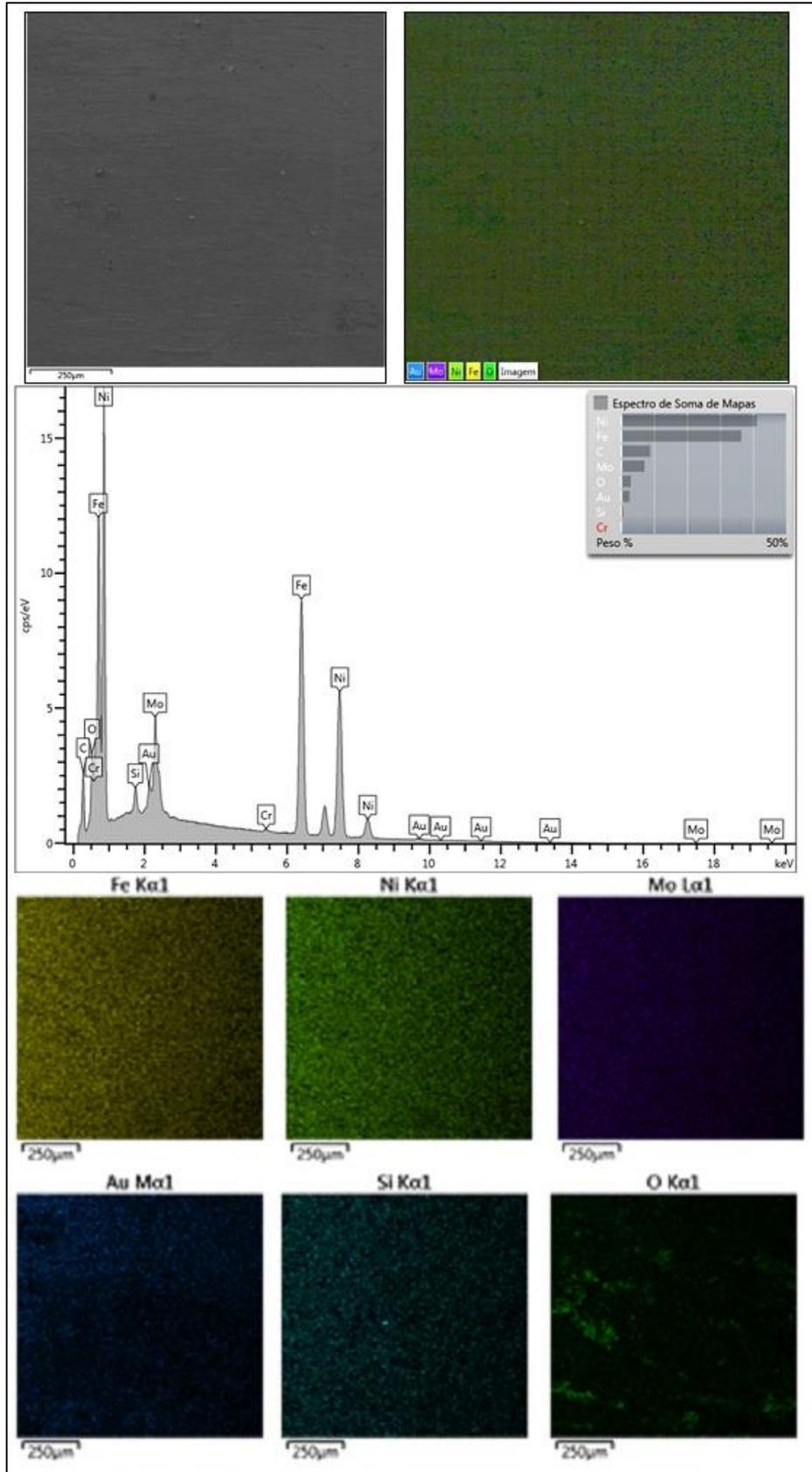


Figura 34: Imagens obtidas através MEV-FEG com EDS da amostra BAu.

É possível observar que houve o depósito de ouro e que ele está disperso em toda a superfície da amostra. Comprovando as observações realizadas com o auxílio do microscópio ótico na Figura 32.

Não observou-se pontos de aglomeração, trincas ou fissuras, indicando que o método de aplicação da camada de ouro foi eficiente na dispersão de ouro em toda a superfície. Destaca-se também o fato da camada depositada ter baixa espessura, devido a intensidade do espectro do elemento ouro não apresentar alta intensidade, o que auxilia para que o ganho de massa ser menor, o que pode diminuir seu impacto na capacidade de sensibilidade do sensor.

A distribuição de ouro observada auxilia para que haja dispersão também para a adição de sítios ativos biológicos. Pois a adição da biocamada pode ser aplicada sobre filmes de metais nobres como comentado anteriormente.

A Figura 35 apresenta os resultados obtidos da amostra G. Nela é possível observar que houve o depósito de ouro e que ele está disperso em toda a superfície da amostra. A amostra não apresenta pontos de aglomerados. A camada de ouro apresentou-se com baixa espessura, pois a intensidade de seu espectro está baixa. Esta amostra ainda apresenta alguns pontos que se assemelham a um contorno, indicando início de corrosão.

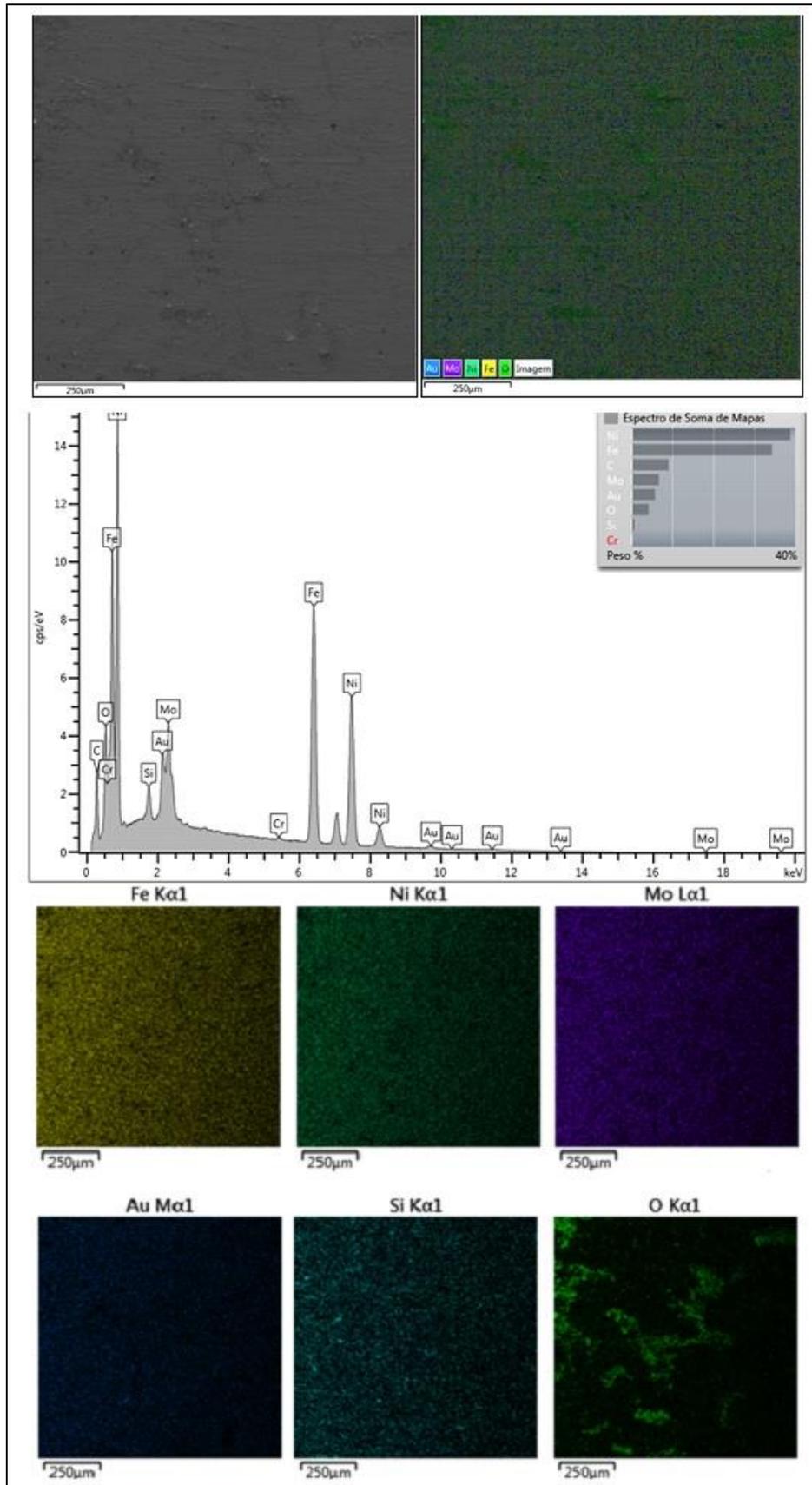


Figura 35: Imagens obtidas através MEV-FEG com EDS da amostra GAu.

### 4.3.3 Caracterização por analisador de rede

As caracterizações por analisador de rede foram realizadas em triplicata nos seguintes meios: ar, leite desnatado, leite semi-desnatado, leite integral e PBS. Com o intuito de observar seus comportamentos em diferentes meios, observando se há variação de massa, através da observação da variação de frequência, regida pela Equação 3. Os resultados obtidos seguem de forma simplificada de acordo com o meio analisado.

#### 4.3.3.1 Caracterização ao ar

A Figura 36 refere-se ao comportamento das amostras quando em contato com o ar. Nela pode-se observar que a amostra M apresentou frequência maior na primeira hora de ensaios do que no ensaio após a 24 horas de expostas ao ar. Este resultado pode estar associado ao ganho de massa decorrente de um processo de oxidação.

O ar pode ser um meio muito corrosivo, dependendo da umidade do ar, que facilita a transmissão de elétrons facilitando a formação de óxidos (CAPIOTTO, 2006; BROWN, *et al.*, 2005). Neste experimento, não houve um controle de umidade, portanto, este fator pode ser salientado a característica corrosiva do sensor.

As amostras B e G apresentaram variação de frequência, entre os ensaios de 1 e 24 horas, menor que a apresenta em M. Isso pode estar associado a barreira protetiva promovida pelos filmes inibindo o processo de corrosão.

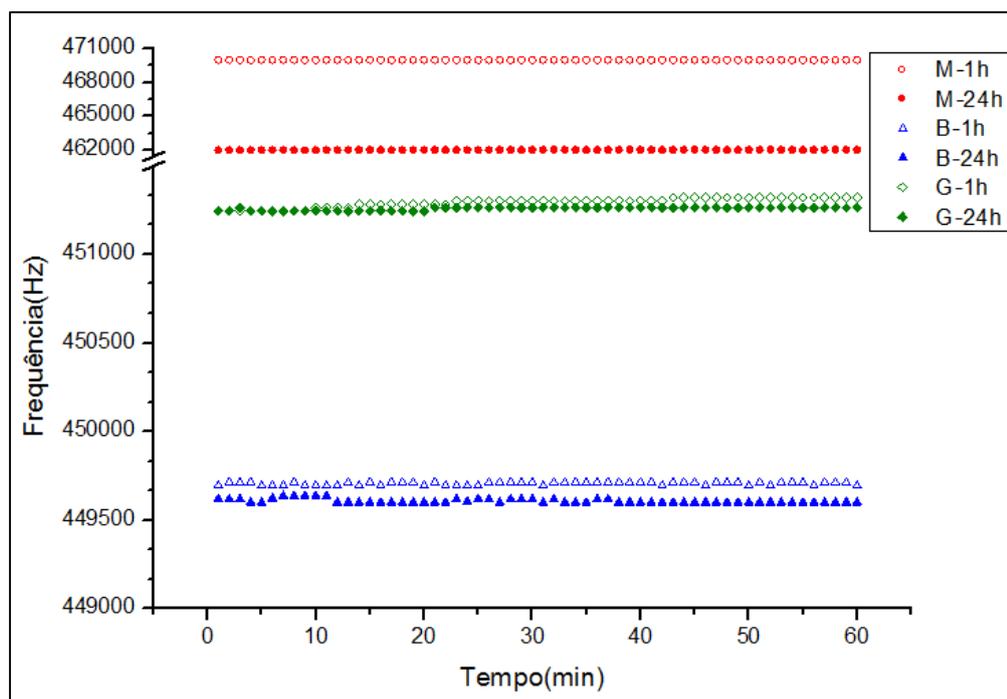


Figura 36: Imagens obtidas através de analisador de rede em ar.

#### 4.3.3.2 Caracterização em meio de leite desnatado

A Figura 37 refere-se ao comportamento das amostras quando em contato com o leite desnatado. Nela pode-se observar diferenças nos comportamentos em geral. Um fator muito importante, e que passa a influenciar todos os demais ensaios em meio líquido, está associado ao valor “Q” o qual possui valores mais baixos em meios líquidos, diminuindo a precisão das leituras em todos os meios líquidos. Conforme ZHANG *et al.* (2013), apesar de ser significativo a alteração de “Q” em meio aquoso, sensores com características magnetofrictivas, possuem um alto fator “Q” para os diversos meios, o que diminui o seu impacto direto em meio aquoso, permitindo seu uso como sensor para detecção em meios líquidos.

Nela é possível observar que a amostra M apresenta uma instabilidade de sua frequência no ensaio de 1 hora, podendo estar associado ao processo de corrosão. O ganho de massa causa uma diminuição na frequência devido formação do óxido na superfície da amostra. Quando a varredura de frequência aumenta pode estar associado ao desprendimento dos óxidos para o meio líquido.

O ensaio de 24 horas apresentou uma diminuição na frequência. Porém

observa-se que após os 30 minutos de ensaio um aumento da frequência indicando que o sensor está perdendo massa quando em contato com o leite desnatado.

A amostra G apresentou-se com um comportamento estável durante os ensaios de 1 e de 24 horas, apresentando pouca variação durante cada ensaio. A variação de frequência observado entre os ensaios de 1 e de 24 horas assemelha-se a variação de frequência apresentada entre as análises de M.

A amostra B apresentou-se mais estável que as demais amostras, quando comparado o ensaio de 1 hora ao observado no ensaio de 24 horas. Assim como a diferença de frequência entre os ensaios de 1 e 24 horas são menores que as apresentadas pelas amostras M e G. Este comportamento pode estar associado a característica ao ângulo de contato do filme B, que apresentou-se mais hidrofóbica que o filme G. Como citado anteriormente uma característica importante para o favorecimento ou retardo do processo de corrosão é a molhabilidade (NASCIMENTO *et al.*, 2015).

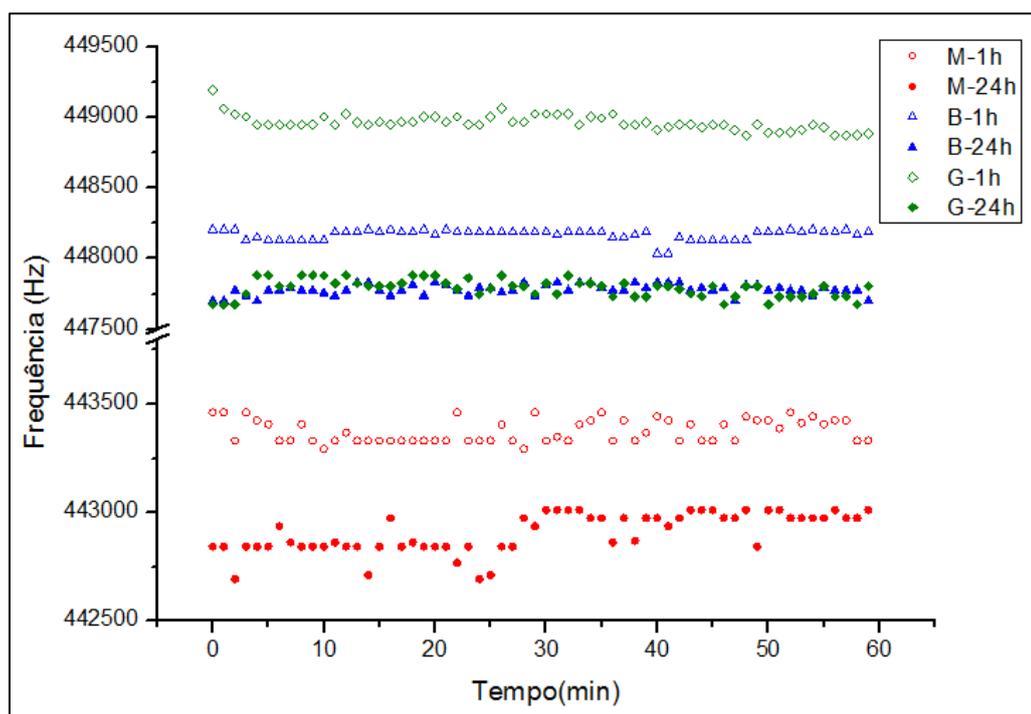


Figura 37: Imagens obtidas através de analisador de rede em leite desnatado.

#### 4.3.3.3 Caracterização em meio de leite semi-desnatado

A Figura 38 refere-se ao comportamento das amostras quando em contato com o leite semi-desnatado. Nela pode-se observar que o sensor M oscilou muito durante os ensaios de 1 e de 24 horas. A variação de frequência observada entre os ensaios de 1 e 24 horas foram significativamente maiores quando comparado a variação entre as análises de 1 e de 24 horas observados nos ensaios da amostra B.

Observa-se também que as amostras G apresentaram-se com pouca oscilação em seus ensaios de 1 e de 24 horas porém a variação de frequência observada entre essas análises assemelham-se ao comportamento da amostra M.

A estabilidade superior de frequência observado na amostra B, assemelha-se ao seu comportamento nos ensaios em meio leite desnatado. Assim como o comportamento de M e G se apresentaram extremamente semelhantes quando comparados aos comportamentos observados na Figura 37. Tais semelhanças comportamentais obtidas ao alterar o meio de contato de leite desnatado para leite semi-desnatado, não alterou a capacidade de retardar a formação de óxidos.

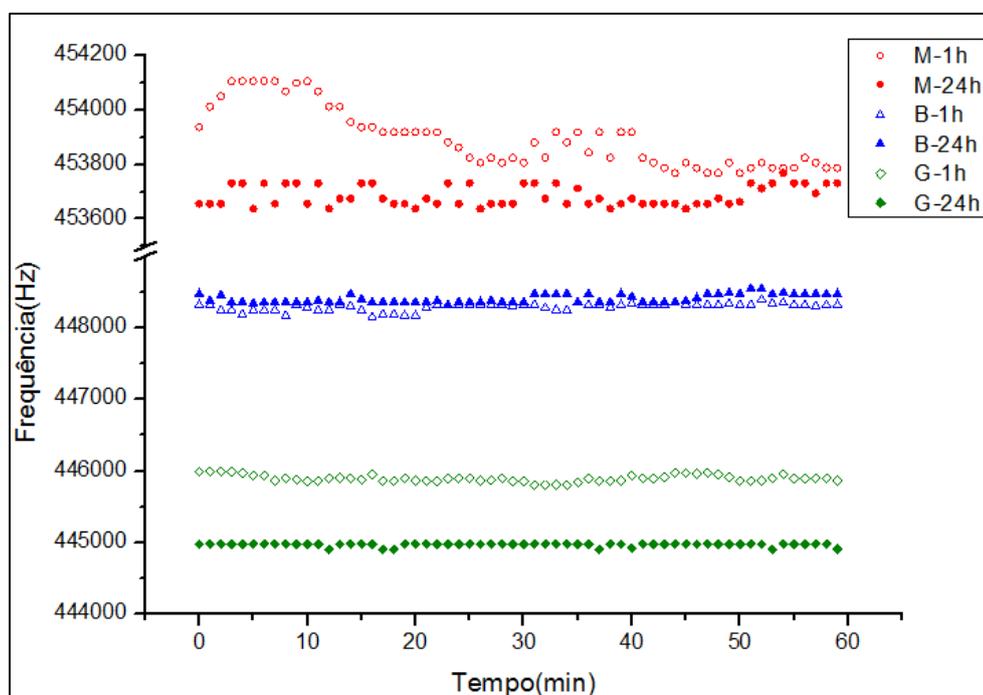


Figura 38: Imagens obtidas através de analisador de rede em leite semi-desnatado.

#### 4.3.3.4 Caracterização em meio de leite integral

A Figura 39 refere-se ao comportamento das amostras quando em contato com o leite integral. A principal diferença deste meio para os demais meios de leite, testados neste estudo, é a presença de todas as gorduras naturais contidas no leite, correspondente 3,5 a 5 % da composição do leite conforme EMBRAPA (2016). O leite integral contém no mínimo 3 %, o leite semi-desnatado de 0,6 a 2,9 % e o leite desnatado de 0,6 % EMBRAPA (2016).

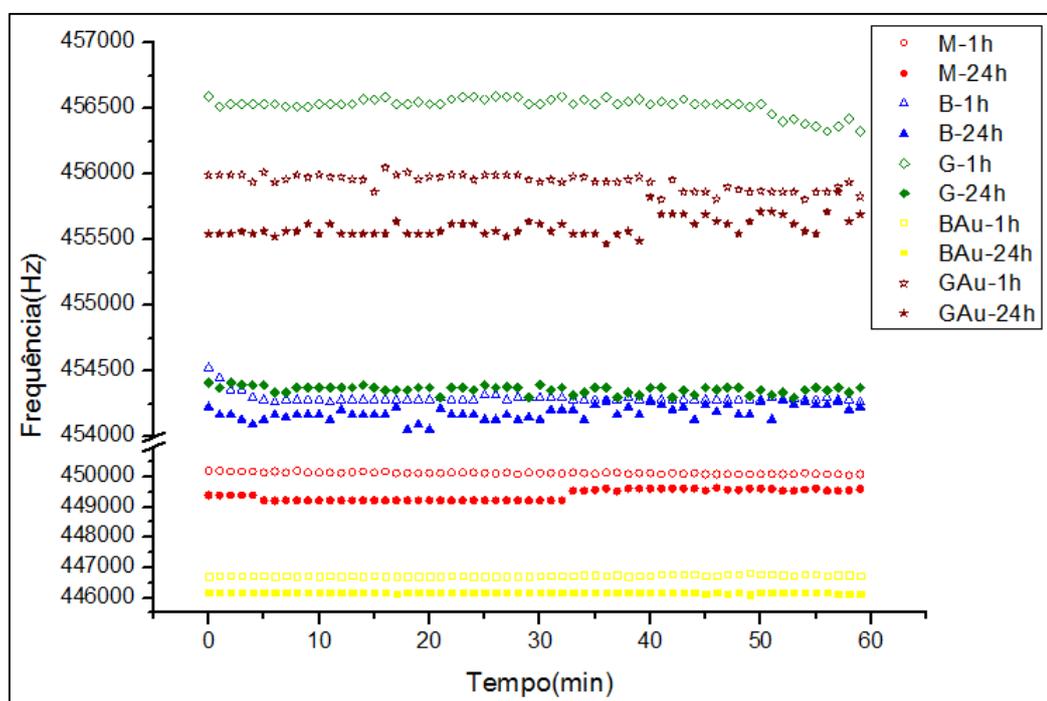


Figura 39: Imagens obtidas através de analisador de rede em leite integral.

Neste meio as amostras M, B e G apresentaram os mesmos comportamentos observados nos demais tipos de leite deste estudo. Esta estabilidade comportamental indica que a variação da composição destes leites, não impacta no comportamento de resistência à corrosão.

Em estudos de sensores para detecção de *Aflatoxin M1* em leite, sensores foram com revestimento de silanos com inibidores de corrosão, foram avaliados suas frequências em ar, água e leite, a fim de interpretar como os sensores se comportavam em diferentes meios, uma observação importante foi que em água e em leite o

comportamento do pico de frequência seguiu muito semelhante, porém quando em ar houve variação em seu comportamento de frequência principalmente com a intensidade (CHALYAN *et al.*, 2016). Isso reforça a semelhança do comportamento dos sensores nos diferentes tipos de leite.

Portanto não observou-se a necessidade de testar amostras com uma camada de ouro sobre o filme de silano em todos estes meios, sendo escolhido para o teste apenas o leite integral, que mantêm a composição mais complexa que os demais leites utilizados neste estudo.

A amostra BAu apresentou pouca variação de frequência entre as análises de 1 e 24 horas, além de apresentar baixa oscilação em seus resultados. Comportamento semelhante ao observado na amostra B.

Quando observa-se os comportamentos dos sensores G e GAu pode-se salientar que o sensor com uma camada de ouro sobre a camada de silano, se apresenta com menor variação de frequência entre as análises de 1 e 24 horas do que a variação observada no mesmo intervalo de análises com a amostra sem a camada de ouro. Esse comportamento pode indicar que com uma segunda camada de ouro há um aumento na resistência a corrosão.

#### 4.3.3.5 *Caracterização em meio de PBS*

A Figura 40 refere-se ao comportamento das amostras quando em contato com PBS. Observa-se que a amostra M apresentou uma diminuição na frequência de ressonância quando observado os ensaios de 1 e de 24 horas, associada ao ganho de massa provocado pela corrosão em sua superfície.

Para as amostras revestidas com filme silano (B e G) também apresentaram uma diminuição na frequência de ressonância quando comparados os ensaios de 1 e de 24 horas. Assim como comentado anteriormente, este resultado pode estar associando a permeação do eletrólito através dos revestimento, promovendo um ganho de massa da amostra.

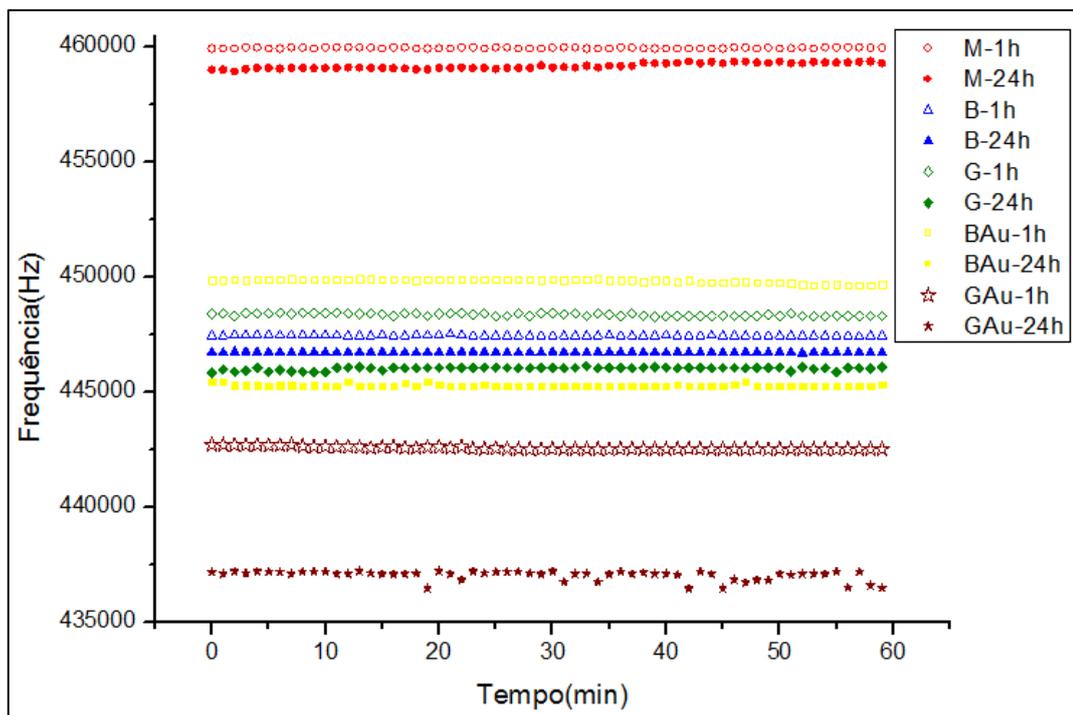


Figura 40: Imagens obtidas através de analisador de rede em PBS.

Considerando-se que o PBS é um meio clorado, semelhante ao eletrólito utilizado no ensaio de EIE, pode-se correlacionar os resultados destes dois ensaios. No ensaio de EIE a amostra G mostrou desempenho protetivo superior, após 24 horas de imersão, quando comparada a amostra B. Contudo, os resultados de variação de frequência no analisador de rede se mostram diferentes, apontando a amostra B com uma variação de frequência menor do que a amostra G.

Pelos resultados obtidos por EIE e no analisador de rede pode-se observar diferentes comportamentos dos revestimentos estudados. Através da análise de EIE pode-se observar a proteção exercida pelos revestimentos, avaliando a presença ou ausência do processo corrosivo. Já no ensaio com o analisador de rede, é possível avaliar com maior precisão a permeação do eletrólito através dos revestimentos, observando-se o ganho de massa associado.

Para as amostras revestidas com ouro (BAu e GAu), observa-se uma diminuição na frequência de ressonância maior do que nas respectivas amostras sem ouro (B e G). Isto pode ter ocorrido devido a defeitos provocados nos revestimentos silanos durante o processo de aplicação do ouro por *sputtering*. Um estudo mostrou que quando expostos a pressão elevada, os revestimentos silanos podem sofrer

avarias, como rachaduras e até descolamento (BARDIN et al., 2019).

Com a finalidade de quantificar as variáveis de frequência e variação da mesma, os pontos obtidos nas Figuras 36, 37, 38, 39 e 40, foram submetidos ao método estatístico de análise Tucson, que considera a confiabilidade de 99% dos dados analisados.

As médias de frequência obtidas de cada amostra, após a aplicação do método Tucson, assim como os desvios padrão, os tempos de imersão e os meios dos ensaios do analisador de rede para as amostras apresentadas da Figura 36 até a Figura 40 seguem descritos na Tabela 6.

Tabela 6: Relação de frequências por componente e meio, em 1 e 24 horas de contato.

MEIO	M 1h		B 1h		G 1h		BAu 1h		GAu 1h	
	Média (Hz)	Desvio (Hz)								
-										
AR	469996	7	449706	9	451292	26	-	-	-	-
LEITE DES.	443376	53	448174	27	448961	47	-	-	-	-
LEITE SEM.	453896	110	448290	54	445898	49	-	-	-	-
LEITE INTEGRAL	450127	35	454285	11	456546	25	446740	20	455938	60
PBS	459957	26	447473	19	448377	56	449852	82	442588	64
MEIO	M 24h		B 24h		G 24h		BAu 24h		GAu 24h	
	Média (Hz)	Desvio (Hz)								
-										
AR	462037	14	449607	12	451257	9	-	-	-	-
LEITE DES.	442908	90	447787	30	447791	63	-	-	-	-
LEITE SEM.	453685	37	448404	59	444981	0	-	-	-	-
LEITE INTEGRAL	449401	176	454184	52	454360	29	446175	0	455589	61
PBS	459177	124	446745	12	446072	11	445302	6	437161	65

Nela é possível observar que os desvios se mantiveram na faixa de 7 a 26Hz quando em contato apenas com o ar. De acordo com o comportamento de estabilidade de frequência de ressonância citado LUDWIG *et al.* (2002), este desvio pode estar associado a margem de erro do próprio analisador de rede. Conforme citado por BELTRAMI (2017), o equipamento tem a margem de erro de 18 Hz.

Nos demais meios esta estabilidade apresentou-se comprometida devido ao meio em que estão expostas. Observando-se os desvios, quando os sensores estiveram em contato com o leite desnatado, ressaltam-se dois pontos importantes. Primeiro, o desvio médio apresentado na amostra sem o revestimento é superior ao apresentado nas amostras com algum revestimento, salientando os resultados obtidos

nos ensaios de impedância, onde as amostras com revestimentos apresentaram maior resistência a corrosão quando comparado a amostra sem revestimento. Sendo que o menor desvio médio de frequência observado neste ensaio foi apresentado pela amostra B.

Segunda consideração importante é que ao avaliar a mudança de variação de frequência entre os ensaios de 1 e 24 horas, todas as amostras apresentaram elevação numérica em seus desvios médio no ensaio de 24 horas. O aumento mais sutil apresentou-se na amostra B.

As baixas variações de frequência obtidas das amostras B e G indicam que o processo corrosivo do meio leite desnatado foi menos intenso do que o processo corrosivo observado na amostra M. Sendo que neste meio, a amostra B obteve os melhores resultados anticorrosivos.

Ao analisar o desvio padrão das amostras quando em contato com leite semi-desnatado o sensor sem revestimento apresentou o dobro do valor encontrado nos sensores com revestimento de silano na primeira hora de ensaio. Quando observa-se a 24<sup>o</sup> hora, os sensores M e G diminuíram seus desvios padrão, enquanto o sensor B teve um sutil aumento. Apesar de B apresentar um aumento em seu desvio médio, ele manteve uma baixa variação de frequência entre o ensaio da primeira hora e o ensaio da 24<sup>o</sup> hora, como comentado anteriormente. Este comportamento salienta o poder de proteção a corrosão apresentada pelo filme BTSE.

Nos ensaios realizados com leite integral e PBS foram avaliados também sensores revestidos de ouro sobre o filme de silano.

Em meio leite integral as amostras M, B, G e GAu observa-se um aumento no desvio padrão, sendo o mais significativo o da amostra M. A amostra BAu foi a única que reduziu seu desvio padrão na 24<sup>o</sup> hora. Em todas as amostras foram observadas que seus desvios padrão ficaram significativamente inferiores aos encontrados para a amostra sem revestimento.

O último meio testado foi o PBS, comum para testes de biossensores. O comportamento neste meio seguiu os dos demais meios quando observa-se o desvio padrão do sensor sem revestimento em relação à sensores com revestimento, ou seja, em todos os testes com sensores com algum revestimento apresentaram números menores que nas amostras sem revestimento. Esse comportamento sugere que todos os revestimentos estudados têm a capacidade de melhorar a resistência a corrosão

nos meios deste estudo.

Quando observa-se a variação do desvio padrão dos testes de 1 e 24 horas, as amostras tenderam a ter um valor maior na 1<sup>o</sup> hora do que na 24<sup>o</sup> hora. Este comportamento não é observado na amostra M. Essa diferença indica que o sensor sem revestimento está sendo afetado continuamente pelo meio, enquanto as amostras com revestimento tenderam a um comportamento mais estável, indicando que há uma proteção ao substrato.

Quando observado em meio PBS, as observações assemelham-se aos demais meios. Pode-se observar que as amostras sem proteção apresentaram os maiores desvios médios em seus ensaios. Observa-se que as amostras B apresentaram-se com maior estabilidade, tanto ao observar o desvio médio quando ao observar a diferença de frequência entre os ensaios de 1 e 24 horas. Se comparadas as amostras B com BAu, pode-se observar que a estabilidade durante o ensaio ficou muito similar, porém a variação de frequência entre os ensaios de 1 de 24 horas foram superiores para a BAu. Tal comportamento pode estar associado a permeação de eletrólito entre as camadas de silano e ouro, porém observou-se que nos ensaios de 24 horas o desvio padrão ficou muito baixo indicando que a combinação destas camadas de filme são eficientes na proteção a corrosão.

Quando comparados as amostras com filme de GPTMS, não foi possível observar um comportamento tão eficiente quanto aos obtidos com as amostras com filmes de BTSE. Ao comparar a variação de frequência dos ensaios de 1 de 24 horas, tanto nas amostras G como nas GAu, observa-se que os valores mantêm-se similares, porém não observou-se uma melhoria protetiva a corrosão como a observada nos ensaios de impedância. A presença de oxigênio observado na Figura 34, correspondente a presença de óxido, com um aspecto de contorno, ou microfissura, o que pode justificar a eficiência menor dos filmes de GAu.

#### 4.4 ANÁLISE SIMPLIFICADA DOS RESULTADOS

Com a finalidade de facilitar a interpretação dos resultados como um todo, e auxiliar na definição de qual ou quais são os revestimentos que atenderam os requisitos de sensor ME, os resultados de cada análise segue de forma simplificada

na Tabela 7. Nela pode-se observar as caracterizações executadas, as amostras testadas e suas classificações.

Para as classificações foram aplicadas numerações de 1 a 5. Elas representam as colocação de cada amostras dentro de cada análise, funcionando como *ranking*, onde 1 foi o melhor resultado e 5 o pior resultado.

Tabela 7: Análise resumida dos resultados obtido nos ensaios deste estudo.

MÉTODO APLICADO	AMOSTRA				
	B	G	BAu	GAu	M
ETAPA 1					
Microscopia óptica	1	1	NA	NA	NA
Microscopia MEV-FEG	1	1	NA	NA	NA
Microscopia de força atômica AFM	1	2	NA	NA	3
Aderência com leitura por MEV-FEG	*	*	NA	NA	NA
Molhabilidade	1	2	NA	NA	NA
Impedância eletroquímica	2	1	NA	NA	3
ETAPA 2					
Microscopia óptica	NA	NA	1	1	NA
Microscopia MEV-FEG	NA	NA	1	2	NA
Analizador de rede (ar)	1	2	NA	NA	3
Analizador de rede (leite desnatado)	1	2	NA	NA	3
Analizador de rede (leite semi-desnatado)	1	2	NA	NA	3
Analizador de rede (leite integral)	1	4	2	3	5
Analizador de rede (PBS)	1	2	3	4	5

Legenda: (\*) Inconclusiva, (NA) Não Aplicado, (0-5) Classificação.

Pode-se observar que os resultados da microscopia de força atômica e a molhabilidade da etapa 1 apresentaram a mesma ordem de classificação, pois se a superfície estiver com maior regularidade, maior nivelamento consequentemente a superfície tende a ser mais hidrofóbica.

Quando observado a etapa 2, os piores resultados apresentaram-se nas amostras M, comprovando que as amostras com revestimento tende a melhorar as propriedades anticorrosivas. Os melhores resultados estenderam-se para as amostras B. Quando comparando as amostras com a segunda camada de ouro pode-se observar que as amostras BAu tenderam aos melhores resultados que as amostras GAu, como mencionado anteriormente, isso pode ser justificado pela presença de óxidos observados através do MEV-FEG que pode ter interferido nos resultados de

frequência observados através do analisador de rede.

## 5 CONCLUSÃO

As amostras da etapa 1 apresentaram-se sem trincas ou fissuras, com dispersão de silício em toda a superfície do sensor, os filmes proporcionaram nivelamento superficial e uma hidrofobicidade compatível para a aplicação de sensor. Em todos estes aspectos mencionados os dois filmes se comportaram de maneira muito similar.

Ao submeter as amostras aos ensaios de impedância eletroquímica em solução de NaCl 0,05 M por 1 e 24 horas, pode-se observar que a amostra com filme de GPTMS e MAP manteve uma resistência maior à corrosão no ensaio de 24 horas do que a amostra com filme de BTSE e MAP. Porém seus comportamentos mantiveram-se extremamente similares para os ensaios de 1 hora.

Na segunda etapa as amostras foram avaliadas quanto à dispersão de ouro sobre a camada de silano, ambas as amostras apresentaram dispersões homogêneas de ouro sem a presença de aglomerados, comprovando que o método *stuterring* foi eficiente para a aplicação do filme e que o ouro aderiu uniformemente em todo o sensor e sobre as duas combinações de filmes.

Os resultados obtidos através do analisador de rede comprovaram que as amostras com revestimento apresentaram as maiores resistências à corrosão que as amostras sem revestimentos. Os ensaios demonstraram que os comportamentos dos filmes são similares quando comparados em diferentes tipos de leite, portanto não se justificou-se o ensaio de amostras com a segunda camada de ouro em todos os meios.

Em todos os ensaios de análise de frequência pode-se observar que as amostras com o revestimento BTSE apresentaram os melhores desempenhos anticorrosivos, apresentando as menores variações de frequência. Outra conclusão importante é que os sensores com uma segunda camada de ouro apresentaram-se com as propriedades anticorrosivas necessárias para uma possível futura funcionalização do sensor, desde que a imobilização dos agentes receptores, ou o meio de análise, não ocorram em meios alcoólicos, uma vez que os filmes de silano foram solubilizados em meio alcoólico.

Contudo, pode-se comprovar que os filmes de silano foram capazes de promover proteção à corrosão necessária para a fita ME Metglass 2826MB3 ser

utilizada como sensor. Mesmo as amostras com a segunda camada de ouro se apresentou como um potencial sensor para futura funcionalização. Entre todas as análises os sensores com o revestimento BTSE e MAP apresentaram-se com os melhores resultados.

## 6 BIBLIOGRAFIA

- ALFAYA Antonio A. S. E KUBOTA, Lauro T. A Utilização de Materiais Obtidos Pelo Processo de Sol-Gel na Construção de Biossensores. **Química Nova**. v.25, n. 5, p.835-841, 2002.
- ALOTHMAN Z.A. A Review: Fundamental Aspects of Silicate Mesoporous Materials. **Materials** V. 5, n. 12, p. 2874-2902, 2012.
- ANTCZAK M.S. *et al.* Biomodification and Biodetection of Carbon Coating by Fungal Strains. **International Biodetection e Biodegration**. V. 88, p. 106-117, 2014.
- ARKAN E.; *et al.* A Novel Antibodyantigen Based Impedimetric Immunosensor for low Level Detection of HER2 in Serum Samples of Breast Cancer Patients Viamodification of a Gold Nanoparticles Decorated Multiwall Carbon Nanotube-Ionic Liquid Electrode. **Anal Chim Acta**. v. 874, p. 66–74, 2015.
- BAGGIO, Tamara. **Filmes Híbridos Obtidos a Partir de Precursores Alcoóxicos Para Proteção Contra Corrosão em Aço Estrutural**. Tese de mestrado. Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Minas, Metalúrgica e de Materiais PPGE3M. Porto Alegre, 2011.
- BALDIN E.K.K. *et al.* Effect of Sterilization on the Properties of a Bioactive Hybrid Coating Containing Hydroxypatite. **Advances in Materials Science and Engineering**. P. 1-13. 2019.
- BARNES P.E. *et al.* In-situ Strain Mapping of Pitting Corrosion in a High Strength Carbon Steel. **The University of Manchester, UK**. 2015.
- BASU J.; *et al.* A Graphene Field Effect Capacitive Immunosensor for Sub-Femtomolar Food Toxin Detection. **Biosens Bioelectron**. V. 68, p. 544–549, 2015.
- BAYRAMOGLU G. *et al.* Fast and Sensitive Detection of *Samonella* en Milk Samples Using Aptamer Functionalized Magnetic Silica Solid Phase and MCM-41-Aptamer Gate System. **ACS Biomaterials Science e Engeneering**. P. 1-29. 2018.
- BEER, Glória Ferreira e PASSARELLI, Thiemy Santos. **Proteção contra corrosão de aço carbono aplicando revestimentos híbridos**. Trabalho de Conclusão de Curso. Universidade de São Paulo, 2010.

- BELTRAMI, Lilian V.R.; *et al.* Magnetoelastic biosensors: Corrosion Protection of an FeNiMoB Alloy from Alkoxide Precursors. **Thin Solid Films**. v. 624, p. 83-94, 2017.
- BELTRAMI, Lilian Vanessa Rossa. **Liga Magnetoelástica METGLAS 2826MB3 Revestida por Processo Sol-Gel Utilizada Como Plataforma Para Sensores de Bactérias em Leite**. Tese de Doutorado. Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Minas, Metalurgia e de Materiais (PPG3M). Porto Alegre, 2017.
- BINSABT M. H. *et al.* Improving Corrosion of Al97Mg3 Alloy Sodium Chloride Solution by 1,2-bis(triethoxysilyl)ethane Coating. **Applied Surface Science**. 2019.
- BROWN, T.L. *et al.*; Química; A Ciência Central, 9º edição, São Paulo: Pearson Education, 2005.
- BRUSCIOTTI Fabiola; *et al.* Hybrid epoxy–silane coatings for improved corrosion protection of Mg alloy. **Corrosion Science**. v. 67, p. 82-90, 2013.
- CAPIOTTO, Nelson. **Uso do Silano BTSE Como Protetivo Contra a Corrosão de Laminados de Aço Carbono**. Tese de Mestrado. Universidade de São Paulo. São Paulo, 2006.
- CARVALHO Liliane A. *et al.* Espectroscopia de Impedância Eletroquímica Aplicada ao Estudo das Reações Eterogêneas em Ânodos Dimensionalmente Estável. **Química Nova**. V.29, n.4, p.796-804, 2006.
- CEBELCOR. POURBAIX, M. **Lições de Corrosão Electroquímica**. 3ª ed., Bruxelas, 1987.
- CENDRON S. W. **Revestimento á Base de BTSE/GPTMS Como Tratamento Anticorrosivo para a Liga de Alúminio 2024-T3**. Tese de mestrado. Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Instituto de Química. Programa de Pós Graduação em Química. Porto Alegre. Rio Grande do Sul. 2016.
- CHALYAN, T. *et al.* Aplamer-an Fab-functionalized Microring Resonators for Aflatoxin M1 Detection. **IEEE Journal of Selected Topics in Quantum Electronis**. 2016.
- CHIN, B.A.; *et al.* In-Situ Pathogendetection Using Magnetoelastic Sensors. **Google Patents**. 2014.

- CHOY C.K. Comparison between SiOC Thin Films Fabricated by Using Plasma Enhance Chemical Vapor Deposition and SiO<sub>2</sub> Thin Films by Using Fourier Transform Infrared Spectroscopy. **Journal of the Korean Physical Society**. V. 56, N. 4, p. 1150-1155, 2010.
- CHUANMIN R.; *et al.* A Wireless pH Sensor Based on the use of Salt-Independent Micro-Scale Polymer Spheres. **Sensors and Actuators B**. v.96, p.61-69, 2003.
- CORELLA, J. *et al.* A Review on Dual Fluidized-Bed Biomass Gasifiers. **Industrial Engineering Chemistry and Research**. V. 46, n. 21, p. 6831-6839, 2007.
- COUTINHO, Murilo Pereira. **Influência da Morfologia da Superfície na Molhabilidade do Titânio Comercialmente Puro**. Tese de mestrado. Instituto Federal de Engenharia. Rio de Janeiro, 2007.
- DAUDT N. F.: *et al.* O Efeito da Adição de Inibidores de Corrosão em Filmes a Base de Monossilanos na Ação Protetora ao Aço Carbono. **Materiais e Processos**. v.8.1, p. 12-19, 2013.
- DAVID SBN, 2015. LNF University of Michigan. Disponível em: <[http://inf-wiki.eecs.umich.edu/wiki/File:Sputter\\_Deposition.png#file](http://inf-wiki.eecs.umich.edu/wiki/File:Sputter_Deposition.png#file)> Acessado em Agosto de 2018.
- DIAS, J. C. **As Raízes Leiteiras do Brasil**. n. 11, p. 167. São Barleus, 2012.
- DUANGKAEW P.; *et al.* Ultrasensitive Electrochemical Immunosensor Based on dual Signal Amplification Process for p16 (INK4a) Cervical Cancer Detection in Clinical Samples. **Biosens Bioelectron**. V.74, p.673–679, 2015.
- DURR J.W. *et al.* LEITE Produção de Leite Conforme a Instrução Normativa nº 62. **SENAR**. 2005.
- DURR, J. W. *et al.* Programa Nacional de Melhoria da Qualidade do Leite. O Compromisso com a Qualidade do Leite. Passo Fundo. P. 38-55. 2004.
- EMBRAPA. Agência de Informações Embrapa. Disponível em: [http://www.agencia.cnptia.embrapa.br/Agencia8/AG01/arvore/AG01\\_128\\_21720\\_039243.html](http://www.agencia.cnptia.embrapa.br/Agencia8/AG01/arvore/AG01_128_21720_039243.html) Acesso em: 22 de Jan.2018.
- FONSECA, Maria Gardênia. Híbridos Inorgânico-Orgânico Derivados da Reação de Filossilatos com Organossilanos. **Química Nova**. V.26, n.5, p. 699-703, 2003.

- FONSECA, Wellington da Silva. **Modelagem de Transformadores de Núcleo Amorfo Usando Métodos de Elementos Finitos**. Tese de mestrado. Universidade Federal do Pará, Ciências no domínio da Engenharia Elétrica. Belém, 2010.
- FRANKE, Margarete. **Desenvolvimento de um Compósito de Bisgma/Tegdma e Vidro de Sílica Dopado com Prata Como Material de Restauração Dental com Propriedades Antibacteriana**. Tese de Doutorado. Universidade Federal de Santa Catarina, Programa de Pós-Graduação em Ciência e Engenharia de Materiais. Florianópolis, 2009.
- FURTADO R. F. *et al.* Aplicação de biossensores na Análise da Qualidade de Alimentos. **Embrapa Agroindustria Tropical**. N. 117, p. 1677-1915. Fortaleza, 2008.
- GABBARDO, Aline D'avila. **Influência do pH e do Envelhecimento da Solução Precursora na Decomposição do Revestimento na Base de Silanos BTSE com Adição de Inibidor Ce (III) e Estudo de Evelhecimento Desse Revestimento Aplicado Sobre o Aço Galvanizado**. Tese de mestrado. Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Minas, Metalúrgica e de Materiais PPGE3M. Porto Alegre, 2014.
- GENTIL V. **Corrosão**. LTC. 6° ed. Rio de Janeiro. 2011.
- GERHARDIES, H Koch, *et al.* **NACE International the Corrosion Society**. Corrosion Costs and Preventive Strategies in the United States. n. FHWARD-01-156, 2012. Disponível em: <https://higherlogicdownload.s3.amazonaws.com/NACE/cedda8a4-c3c0-4583-b1b6-3b248e6eb1f2/UploadedImages/Resources/pdf/ccsupp.pdf>. Acessado em Abril-2019.
- GOLDMAN M.A. *et al.* Oxygen Radical And Plasma Damage Of Low- K Rganosilicate Glass Materials: Diffusioncontrolled Mechanism For Carbon Depletion. **Journal of Applied Physics**. V.106, p. 150-158, 2009.
- GRAMRY INSTRUMENTS. Application Note. **Basics of Electrochemical Impedance Spetroscopy**, 2016.

- GRIMES C.A.; *et al.* Theory, Instrumentation and Applications of Magnetoelastic Resonance Sensors: A Review. **Sensors**. v. 11, p. 2809-2844, 2011.
- GRIMES C.A.; *et al.* **Wireless Magnetoelastic Resonance Sensors: A Critical Review**. *Sensors*. v. 2, p. 294, 2002.
- GRUNDMEIER, G. *et al.* Corrosion Protection by Organic Coatings: Electrochemical Mechanism and Novel Methods of Investigation. **Electrochimica Acta**. V. 45, p. 2515–2533, 2000.
- GUNTUPALLI, R. Hu J.; *et al.* A Magnetoelastic Resonance Biosensor Immobilized With Polyclonal Antibody for the Detection of Salmonella Typhimuri. **Biosens Bioelectron**. v.22, n.7, p. 1474-1479, 2007.
- GUO Y.; *et al.* Electrochemical Immunosensor Assay (EIA) for Sensitive Detection of E. coli O157:H7 with Signal Amplification on a SG-PEDOTAuNPs Electrode Interface. **Analyst**. v. 140, n.2, p. 551–559, 2015.
- GUOXIN T.; *et al.* Effect of Amino-, Methyl- and Epoxy-Silane Coupling as a Molecular Bridge for Formatting a Biomimetic Hydroxyapatite Coating on Titanium by Electrochemical Deposition. **Journal of Materials Science & Technology**. v.32, p. 956-965, 2016.
- HIDEAKI, N. *et al.* Current Research Activity in Biosensors, **Anal. Bional Chem**. V. 377, p. 446-468, 2003.
- Honda R.Y. *et al.* Plasma-Polymerized Hexamethyldisilazane Treated By Nitrogenplasma Immersion Ion Implantation Technique. **Journal of Physics: Conference V**. 167, p. 1-5, 2009.
- HUANG, Sijing; *et al.* A wireless, Remote-Query Sensor for Real-Time Detection of Escherichia Coli O157:H7 Concentrations. **Sensors and Actuators B**. v.131, p.489-495, 2008.
- IBGE. Produção da Pecuária Municipal 2016. Disponível em: [https://biblioteca.ibge.gov.br/visualizacao/periodicos/84/ppm\\_2016\\_v44\\_br.pdf](https://biblioteca.ibge.gov.br/visualizacao/periodicos/84/ppm_2016_v44_br.pdf) Acesso em: 23 de Jan. 2018.
- ICZ. Instituto de Metais não Ferrosos. Disponível em <http://www.icz.org.br/corrosao.php> Acessado em Agosto de 2018.

- JAIN, Mahaveer K.; *et al.* A Wireless Micro-Sensor for Simultaneous Measurement of pH, Temperature, and Pressure. **Smart Materials and Structures**. v.10, p.347-353, 2001.
- JEONG W. *et al.* In situ Cell Detection Piesoelectric Lead Zirconate Titanate-Stainless Steel Cantilevers. **Journal of Applied Physics**. V. 93, n. 1. 2003.
- JERÓNIMO, Paula C.A.; *et al.* Optical Sensors and Biosensors Based on sol-gel Films. **Talanta**. v.72, p.13-27, 2007.
- JOHNSON M.L. *et al.* A wireless Biosensor Using Microfabricated Phage-Interfaced Magnetoelastic Particles. **Sensors and Actuators**. V. 144, p. 38-47. 2008.
- JOSÉ N. M e PRADO L.A.S.A. Materiais Híbridos Organico-inorganico: Preparação e Algumas Aplicações. **Química Nova**. v. 28, n. 2, p. 281-288, 2005.
- KISHORE K e HIHARA L.H. Spectroscopic Characterization of Covalently Constrained Hybrid Coating Clusters Prepared by Michael Addition and Ring Opening Mechanism. **Progress in Organic Coatings**. N. 115, p. 159-163. 2018.
- KREGIEL D. Advances in Biofilm Control for Food and Beverrange Industry Uning Organo-Silane Technology: A Review. **Food Control**. V. 40, p. 32-40. 2014.
- KUNST, Sandra Raquel. **Obtenção e Caracterização de Revestimentos Híbridos à Base de Precursores Alcoóxidos Sobre o Aço Galvanizado**. Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Programa de Pós-Graduação de Engenharia de Minas, Metalurgia de Materiais PPGE3M. Porto Alegre, 2011.
- LACHEISSERIE E. **Magnetostrictio:Theory and Applications of Magnetoelasticity**. CRC Press, Inc., Boca Raton, 1993.
- LAKSHMANAN, Ranji S.; *et al.* Detection of Salmonella in fat free Milk Using a Phage Immobilized Magnetolastic Sensor. **Sensors and Actuators B**. v. 126, p. 544-550, 2007.
- LASIA A. *et al.* Nature Of The Two Semi-Circles Observed On The Complex Plane Plots On Porous Electrodes In The Presence Of A Concentration Gradient. **Electroanalytical Chemistry**. V. 500, p. 30-35, 2001.

- LEMOS, Cláudia; *et al.* Medição de Pré-Esforço e Detecção de Dano em Cordões de Aço Através de Técnicas Magneto-Elasticas. **Encontro Nacional BETÃO ESTRUTURAL-BE2012 FEUP**. 2012.
- LENZA, R.F.S. e VASCONCELOS W.L. Preparation of Silica by Sol-Gel Method Using Formamide. **Materials Research**. V. 4, n. 3, p. 189-194, 2001.
- LI Q. e GUO Z. Lubricant-infused Slippery Surfaces: Facile Fabrication, Unique Liquid Repellence and Antireflective Properties. **Journal of Colloid and Interface Science**. N. 536, p. 507-515, 2019.
- LI S. *et al.* Amorphous Metallic Glass Biosensors. **Intermetallics**. V. 30, p. 80-85. 2012.
- LIANG C. *et al.* Correction for Longitudinal Mode Vibration in thin Slender Beams. **Applied Physics Letters**. V. 90. 2007.
- LIANG C. *et al.* Development of FeNiMoB Thin Film Materials for Microfabricated Magnetoelastic Sensors. **Journal of Applied Physics**. 2012.
- LIU. J. e XI T. Enhanced Anti-corrosion Ability and Biocompatibility of PLGA Coatings on MgZnYNd Alloy by BTSE-APTES Pre-treatment for Cardiovascular Stent. **Journal of Materials Science e Technology**. 2016.
- LONG X.G. *et al.* Preparation and Characterization of Raspberry-Like SiO<sub>2</sub> Particles by the Sol-gel Method. **Nanomaterials and Nanotechnology**. V. 1, n. 1, p. 79-83. 2011.
- LU, Qingzhu *et al.* Wireless, Remote-Query, and High Sensitivity Escherichia coli O157:H7 Biosensor Based on the Recognition Action of Concanavalin A. **Analytical Chemistry**. v. 81, n. 14, p. 5846-5850, 2009.
- LUDWIG A. *et al.* High-Frequency Magnetoelastic Materials for Remoteinterrogated Stress Sensors. **Journal of Magnetism and Magnetic Materials**. P. 1126–1131, 2002.
- LUZ, *et al.* Use of the Wettability in the Investigation of the Corrosion Behaviour on the Refractory Materials. **Cerâmica**.V.54, p.174-183, 2008.
- MAISONNAVE, André Paulo Zuchetto. **Revestimento à Base de Silanos Para Proteção Anticorrosiva de Superfícies Metálicas**. Projeto Tecnológico.

- Universidade Federal do Rio Grande do Sul Instituto de Química. Porto Alegre, 2010.
- MAJOU S.A. *et al.* Progress of Porous Silicon APTES-Functionalization by FTIR Investigation. **Applied Surface Science**. V. 331, p. 388-391. 2015.
- MANJOU M. *et al.* Progress Of Porous Silicon APTES-Functionalization By FTIR Investigations. **Applied Surface Science**. V. 331, p. 388–391, 2015.
- MAPA - Ministério da Agricultura, Pecuária e Abastecimento. INSTRUÇÃO NORMATIVA Nº 62, 2011. Disponível em <<https://www.apcbrh.com.br/files/IN62.pdf>>. Acesso em abril de 2018.
- MARCOLIN, P. *et al.* Influência da Temperatura de Cura de Revestimentos Híbridos Silanos Aplicados Sobre o Aço Estrutural Para Proteção Contra a Corrosão. **22º CBECiMat - Congresso Brasileiro de Engenharia e Ciência dos Materiais**.2016, Natal, RN, Brasil.
- MENTI C.; *et al.* Antibody-based magneto-elastic biosensors: potential devices for detection of pathogens and associated toxins. **Applied Microbiology and Biotechnology**. V.100, p.6149-6163, 2016.
- MENTI, C.; *et al.* Biocompatibility and Degradation of Gold-Covered Magneto-Elasticbiosensors Exposed to cell Culture. **Colloids and Surfaces B**. v.143, p.111-117, 2016.
- METGLAS. Disponível em: <https://metglas.com/company-history/melt-spinning-process/> Acessado em 03/07/2018.
- MILK. **Journal of Food Engineering**. P. 1-11, 2017.
- MOREIRA, Cleumar S.; *et al.* **Biosensores: Tecnologia e Aplicações**. 2011.
- MOSCON, Paulo Sérgio. **Textura Magnética, Distribuição de Anisotropia e Efeitos Magnetomecânicos em Metais Amorfos Magnetostrictivos Obtidos por Melt-Spinning**. Tese de Doutorado. Universidade Federal do Espírito Santo. Centro de Ciências Exatas Programa de Pós-Graduação em Física. Vitória, 2009.
- OURIQUE, Pedro Antônio. **Preparação E Caracterização De Revestimentos Híbridos De Poliuretano-Ureia A Partir De Fontes Renováveis**. Tese deDoutorado. Universidade de Caxias do Sul, Programa de Pós Graduação em

Engenharia e Ciências do Material. Caxias do Sul, 2016.

PALOMINO L.E.M. **Caracterização Microestrutural e Eletroquímica de Revestimentos Ambientalmente Amigável Aplicados sobre a liga de A12024-T3**. Tese de doutorado. Universidade de São Paulo. Engenharia Química. 2007.

PALOMINO, Luis Enrique Morales. **Caracterização Microestrutural e Eletroquímica de Revestimentos Ambientalmente Amigáveis Aplicados Sobre a Liga de Al 2024-T3**. Tese de Doutorado. Universidade de São Paulo. São Paulo, 2007.

PATHAK, P.; KATIYAR, V. K.; GIRI, S. Cancer Research - Nanoparticles, Nanobiosensors and Their Use in Cancer Research. **AZojono Journal of Nanotechnology**. v.3, 2007.

PELEGRINE M.V. **Estudo de Materiais Piezoelétricos da Família III-V Obtidos por Sputtering Reativo Visando sua Aplicação em Sensores e MEMS**. Escola Politécnica da Universidade de São Paulo, Mestrado em Engenharia. Tese de mestrado. 2010

POIND R. B. **Metallic Filaments And Method Of Making Same**. US Pat. 2,825,108. Mar.1958. n. 387,187. Disponível em: <https://patentimage>.

POSSAN A. L. **Biossensores Magnetoelástico para a Detecção de *Escherichia Coli***. Tese de mestrado. Universidade de Caxias do Sul. Engenharia de Processo e Tecnologia. Caxias do Sul. 2015.

POSSAN, A.L.; *et al.* Effect of Surface Roughness on Performance of Magnetoelastic Biosensors for the Detection of Escherichia Coli. **Materials Science and Engineering**. v.58, p.541-547, 2016.

RAMOS, Jonathan Tobias. **Obtenção e Caracterização de Revestimentos Protetores a Base de Silanos e sua Ação Combinada com Tintas na Proteção ao Aço-Carbono**. Tese de mestrado. Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Minas, Metalúrgica e de Materiais PPGEM. Porto Alegre, 2009.

RIBEIRO, Rafaela Martins. **Estudo da Cinética de Cristalização de Ligas Metálicas Amorfas a Base de Fe-B-Si**. Tese de Mestrado. Universidade do Rio de Janeiro. Pós Graduação de Engenharia. Rio de Janeiro, 2005.

- RUAN, C.; ZENG, K.; VARGHESE, O.K.; GRIMES, C.A. A magnetoelastic bioaffinity-based sensor for avidin. **Biosens Bioelectron**, v. 19, p. 1695-1701, 2004.
- SALVADOR, Débora Guerra. **Obtenção e Caracterização de Revestimentos Híbridos a Base de Precursores Alcóxidos Aplicados Sobre a Liga Ti-6Al-4V Para Aplicações Biomédicas**. Trabalho de Conclusão de Curso. Universidade de Caxias do Sul, Centro de Ciências Exatas e Tecnologia. Caxias do Sul, 2016.
- SANTOS M.C.G. e FREIRE C.M.A. Avaliação da Resistência à Corrosão de Eletrodepósitos de liga ZnFe Sobre Aço Tratado com Filmes Contendo Sais de Terras Raras e Silanos BTSE, BTESPTS. **Revista Matéria**. V. 18, n. 4, p. 1576-1586, 2013.
- SANTOS, Cláudio Teodoro. **Efeito das Adições de Boro na Magnetotricção de Ligas Policristalinas dos Sistemas Fe-Al e Fe-Ga**. Tese de doutorado. Escola de Engenharia de Lorena da Universidade de São Paulo, Programa de Pós Graduação em Engenharia de Materiais na Área de Supercondutividade Aplicada. São Paulo, 2013.
- SAVIGNAC P. *et al.* Improvement of Adhesion Properties and Corrosion Resistance of Sol-Gel Coating on Zinc. **Moleculares**. V. 23, n. 107, p. 1-13, 2018.
- SCHIAVETTO, Mateus Geraldo. **Desenvolvimento de Revestimentos Híbridos do Sistema Siloxano-PMMA com Aplicações Anticorrosivas**. Tese de mestrado. Universidade Estadual Paulista Júlio de Mesquita Filho, Campus de Araraquara, Instituto de Química. Araraquara, 2009.
- SHRUTHI, G.S. *et al.* Biosensors: A Modern Day Achievement. **Journal of Instrumentation Technology**. Vol. 2, n. 1, 26-39, 2014.
- SWATOWSKA B. and KLUSKA S. Possibilities AGH University of Science and Technology in Kraków. **Microelectronic Materials and Technologies**. V. 1, p. 318-328, 2015.
- SZCZESNA M.A. *et al.* Biomodification and Biodeterioration of Carbon Coatings by Fungal Strains. **International Biodeterioration e Biodegradation**. V. 88, p. 106-117. 2014.
- TAKENO, Naoto. Atlas of Eh-pH diagrams. **National Institute of Advanced Industrial**

**Science and Technology Research Center for Deep Geological Environments.** N. 419, Japão, 2005.

TATSCH, P. J., **Deposição de Filmes Finos.** Oficina de Microfabricação: Projeto e Construção de CI's MOS, Cap 11. Centro de Componentes Semicondutores da Universidade Estadual de Campinas. 2012. Disponível em: <<https://www.ccs.unicamp.br/cursos/ee941/download/cap11.pdf>> Acessado em 28 de Maio, 2018.

TRCHOVÁ R. *et al.* Raman Spectroscopy of Polyaniline and Oligoaniline thin Films. **Electrochimica Acta.** V. 122, p. 28-38, 2014.

TROVATO, V. *et al.* Synthesis and Characterization of Halochromic Hybrid sol-gel for the Development of a pH Sensor Fabric. **Materials Science and Engineering.**

VALSECCHI C. e BROLO A. G. Periodic Metallic Nanostructures as Plasmonic Chemical **Sensors. American Chemistry Society.** V. 29, p. 5638-5649, 2013.

VIGNESH R.B., *et al.* Sol Gel Coating with 3-Mercaptopropyltrimethoxysilane as Precursor for Corrosion Protection of Aluminium Metal. **ScienceDirect.** V. 30, n. 8, p. 814-820, 2013.

VILELA, Duarte *et al.* A Evolução do Leite no Brasil em Cinco Décadas. Revista de Política Agrícola. N. 1, 2017.

WANG, Y. *et al.* An Organic/Inorganic Composite Multi-layer Coating to Improve the Corrosion Resistance of AZ31B Mg Alloy. **Surface & Coatings Technology.** 2018.

YANTASEE, W. *et al.* Electrochemical Sensors for the Detection of Lead and Other Toxic Heavy Metals: The Next Generation of Personal Exposure Biomonitoring. **Environmental Health Perspectives.** V. 115, n. 12, p. 1620- 1683. 2007.

ZENG, Kefeng e GRIMES, Craig A. Wireless Magnetoelastic Physical Chemical, and Biological Sensors. **IEEE Transactions on Magnetics.** V.43, n.6, p.2358-2363, 2007.

ZHANG, K *et al.* Magnetostrictive Resonators as Sensors and Actuators. **Sensors and Actuators A: Physical.** V.200, p.2-10, 2013.